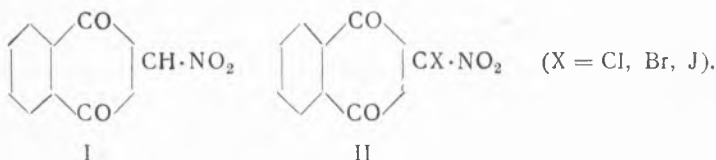


Г. Я. ВАНАГ и М. М. ЛИПМАН

2-ИОД-2-НИТРОИНДАНДИОН-1,3

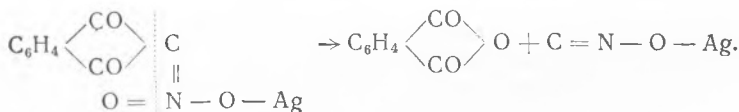
(Представлено академиком В. М. Родионовым 27 VII 1949)

Действием брома (1) или хлора (2) на водный раствор 2-нитроиндандиона-1,3 (I) легко получается 2-бром- или 2-хлор-нитроиндандион-1,3 (II), заместить же водород на иод до сих пор не удалось. При

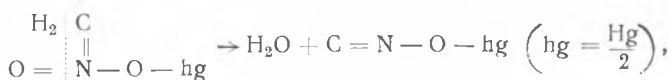


действии иода на соли нитроиндандиона образуются только интересные комплексные соединения, например нитроиндандионат калия — иодид калия — иод, нитроиндандионат калия — иод и др. (3). Приготовление иоднитроиндандиона ((II), X = J), наконец, удалось осуществить действием иода на сухую серебряную соль нитроиндандиона.

При растирании сухих компонентов никакой реакции между ними не заметно. При легком нагревании иод улетучивается, и остается непрореагировавший нитроиндандионат серебра. При нагревании смеси в запаянной трубке при 130° произошел сильный взрыв. Чистый нитроиндандионат серебра взрывает только при 239°. После взрыва все осколки стекла были покрыты белыми иглами, оказавшимися фталевым ангидридом. Впоследствии, когда реакцию удалось довести до конца без взрыва, фталевый ангидрид не был обнаружен. Если предположить, что нитроиндандионат серебра, возможно, под каталитическим воздействием иода, отщепляет фталевый ангидрид, то остается гремучее серебро, которое и является причиной взрыва:

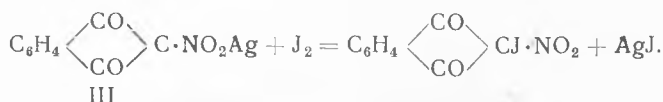


Как известно, гремучая ртуть образуется также нагреванием ртутной соли нитрометана:



а нитроиндандион можно рассматривать как фталоилированный нитрометан.

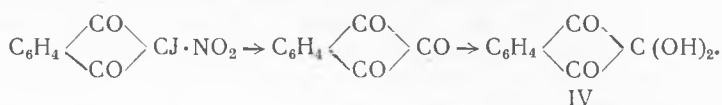
При вскрытии трубки, если реакция прошла без взрыва, давления в ней не оказалось. Продукт был без запаха и не давал реакции на иод с крахмалом. Часть продукта растворяется в горячем бензоле и по охлаждении кристаллизуется из него в виде бледножелтых кристаллов. После перекристаллизации из бензола получен чистый 2-иод-2-нитроиндандион-1,3 ((II), X = J) с т. пл. 128°. Нерастворимая в бензоле часть состоит из нитроиндандионата серебра и иодида серебра. Очевидно, прошла следующая реакция:



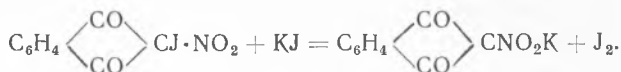
Судя по выходу иоднитроиндандиона, реакция в указанном направлении прошла приблизительно на 70%. Интересно, что увеличением количества иода все же не удастся довести ее до конца: остается избыток иода и непрореагировавший нитроиндандионат серебра (III).

Впоследствии оказалось, что реакция протекает и без нагревания, если тщательно растертую смесь нитроиндандионата серебра и иода оставить на 4—6 дней в закрытом сосуде.

Иоднитроиндандион растворяется во многих органических растворителях, давая желтые растворы. При более продолжительном кипячении растворов замечается выделение иода. При нагревании расплавленного иоднитроиндандиона до 145° он краснеет, наступает обильное выделение паров иода, заканчивающееся при 165°. Вес остатка — около 50% от взятого количества. Иода в нем не обнаружено и он на 90% растворяется в воде с желтой окраской и кислой реакцией. В растворе обнаружена фталевая кислота и нингидрин (IV). Видно, что разложение иоднитроиндандиона идет аналогично разложению бром- и хлор-нитроиндандиона (2):



При добавлении иоднитроиндандиона к разбавленному водному раствору иодистого калия наступает мгновенное пожелтение раствора вследствие выделения свободного иода:

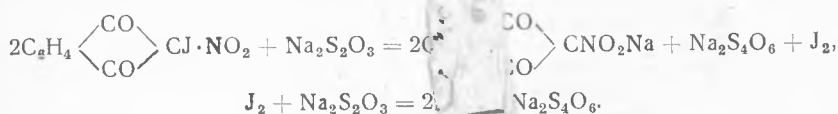


Реакция протекает количественно и может служить для определения иоднитроиндандиона. Подобное же взаимодействие между иодистым калием и иодистым хлором отмечают Я. А. Фиалков и К. Я. Каганская (4). Таким образом, радикал нитроиндандиона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{NO}_2)$ ведет себя совершенно аналогично атому хлора в хлористом иоде, что еще раз подтверждает уже неоднократно отмеченные псевдогалогенные свойства радикала нитроиндандиона.

При добавлении иоднитроиндандиона к концентрированному раствору иодистого калия раствор становится очень темным и быстро густеет от выделившихся темных войлокообразно переплетенных игольчатых кристаллов комплексной соли (3).



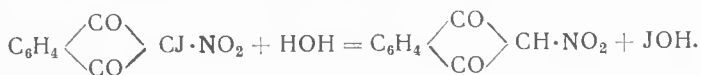
Прибавление тиосульфата в иоднитроиндандиону вызывает выделение иода, который в избытке тиосульфата опять растворяется. Количество происходит следующая реакция:



Тиосульфат связывает сперва весь иодоген «радикал нитроиндандиона», а иод освобождается, и только тогда, когда связан весь радикал нитроиндандиона, начинается обратная реакция между иодом и тиосульфатом.

При действии слабых щелочей на нитроиндандион сначала тоже выделяется иод, и только избыток щелочи его опять растворяет. В растворе имеется нитроиндандионат и гипоиодит.

При кипячении с водой иоднитроиндандион гидролизуется с образованием нитроиндандиона и иодноватистой кислоты:



Экспериментальная часть

Нитроиндандионат серебра (III). В 600 мл кипящей воды растворяют 2,5 г нитрата серебра и 3,4 г нитроиндандиона. Из образовавшегося зеленовато-желтого прозрачного раствора при охлаждении выпадает кристаллический осадок нитроиндандионата серебра — сначала желтый, затем оранжевый и, наконец, белый. Эти три модификации, возможно, соответствуют трем различным изомерным структурам нитроиндандиона (5). Белая модификация наименее устойчива. Для приготовления иоднитроиндандиона все модификации равноценны. Осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в темном месте. Выход 2,14 г или 49% от теории. При использовании маточного раствора выход почти количественный. Растворимость нитроиндандионата серебра около 3 г в литре. При определении точки плавления нитроиндандионат серебра при 239° дает вспышку с полным разложением вещества. После охлаждения в нижней части капилляра остается черный налет серебра, а в верхней части — белые игольчатые кристаллы фталевого ангидрида.

2-иод-2-нитроиндандион-1,3 (II). 14,6 г нитроиндандионата серебра и 9,5 г иода (1 : 0,76 моля; увеличение количества иода не ведет к увеличению выхода) тщательно растирают в ступке и оставляют в закрытой пробирке в темном месте. Через 5 суток содержимое пробирки значительно побледнело и имело только слабый запах иода. Содержимое пробирки опять высыпают в ступку, растирают и оставляют еще на 1—2 суток до полного посветления и исчезновения запаха иода. Общий вес остатка 23,9 г, значит, улетучилось всего 0,2 г иода. Остаток обрабатывают горячим бензолом (продолжительное кипячение нежелательно); при охлаждении из него выкристаллизовывается иоднитроиндандион с т. пл. 125°. Выход 8,35 г, что соответствует 73,5% от теоретического на прореагировавший нитроиндандионат серебра. После перекристаллизации из бензола т. пл. 128°. Из маточного раствора можно получить еще некоторое количество иоднитроиндандиона; его растворимость в холодном бензоле приблизительно 9%.

Остаток после удаления иоднитроиндандиона бензолом составляет 12,4 г. Из него горячей водой извлекается нитроиндандионат серебра с температурой вспышки 239° (перешло в раствор 4 г), после чего остается 8,4 г чистого иодистого серебра.

Содержание иода в иоднитроиндандионе определено титрованием тиосульфатом натрия как непосредственно, так и после прибавления избытка иодистого калия.

0,1249 г вещества: 7,90 мл 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0,2359 г вещества + избыток КJ: 14,8 мл 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
5,643 мг вещества: 0,211 мл N_2 (13°, 766 мм)
Найдено %: J 40,20; 39,95; N 4,56
Вычислено %: J 40,10 N 4,43

Институт химии
Академии наук Латвийской ССР

Поступило
6 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Wapag, Ber., 69, 1066 (1936). ² G. Wapag u. A. Lode, Ber., 71, 1267 (1938). ³ М. М. Липман, Диссертация, Рига, 1948. ⁴ Я. А. Фиалков и К. Я. Каганская, ЖОХ, 17, 291 (1946). ⁵ Г. Я. Ваняг и Э. Ю. Гудринице, ЖОХ, 19, 1340 (1949).