

В. М. ЗУБАРОВСКИЙ

**НИТРОВАНИЕ  $\alpha$ -ТИОФЕНАЛЬДЕГИДА**

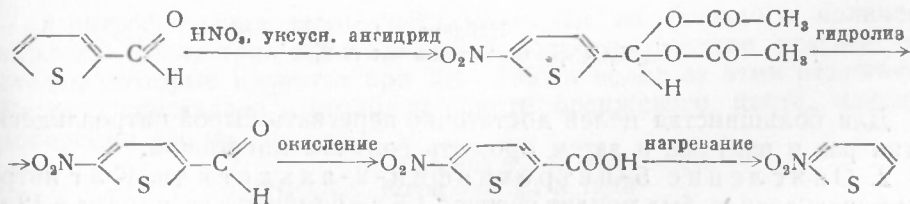
(Представлено академиком В. М. Родионовым 7 I 1952)

Нитрование альдегидов ряда тиофена не изучалось. Мы подвергли нитрованию  $\alpha$ -тиофенальдегид и исследовали строение и свойства полученного нитропроизводного.

$\alpha$ -тиофенальдегид был синтезирован из тиофена, N-метилформанилида и хлорокиси фосфора (1); вместо N-метилформанилида можно употреблять N-этилформанилид.

Было найдено, что  $\alpha$ -тиофенальдегид нитруется смесью концентрированных азотной и серной кислот, однако мы остановились на нитровании альдегида дымящей азотной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Этот метод нитрования, применявшийся и для самого тиофена и для его производных, как правило, приводит к  $\alpha$ -нитрозамещенным. Можно было ожидать также, что в указанных условиях нитрования  $\alpha$ -тиофенальдегид превратится в диацетильное производное (тенилидендиацетат) и альдегидная группа, таким образом, будет защищена от возможного окисления. Эти предположения подтвердились. В результате нитрования было получено кристаллическое вещество, не обладающее свойствами альдегида, но превращающееся в последний при непродолжительном нагревании с разбавленной серной кислотой; сопоставление брутто-формул альдегида и нитросоединения, из которого он образовался, также указывает на то, что имело место превращение диацетильного производного моонитроальдегида в моонитроальдегид. Для определения положения нитрогруппы в молекуле нитротииофенальдегида последний был окислен в кислоту, свойства которой совпадают с описанными в литературе (2) свойствами 5-нитротииофен-2-карбоновой кислоты. Декарбоксилирование кислоты, полученной из нитроальдегида, приводит к моонитротииофену, который оказался идентичным с известным (3)  $\alpha$ -нитротииофеном. Таким образом, синтезированный альдегид является 5-нитротииофен-2-альдегидом.

Исследованные в этой работе превращения выражаются следующей схемой:



5-нитротиофен-2-альдегид представляет собой бледножелтые кристаллы со слабым приятным запахом, плавящиеся в капилляре при 77—77,5° (испр.).

Получены фенол-, *p*-нитрофенил- и 2,4-динитрофенилгидразоны 5-нитротиофен-2-альдегида. Сравнение окраски этих гидразонов с окраской таких же гидразонов *p*-нитробензальдегида, аналога 5-нитротиофен-2-альдегида в ряду бензола, иллюстрирует батохромное влияние циклически связанного атома серы на окраску соединений; так например, максимум абсорбции фенолгидразона 5-нитротиофен-2-альдегида 478 м $\mu$  (в этиловом спирте), тогда как фенолгидразон *p*-нитробензальдегида имеет максимум абсорбции 432 м $\mu$  (в этиловом спирте).

### Экспериментальные данные

1. Нитрование  $\alpha$ -тиофенальдегида. К раствору 19,2 г (1,2 мол.) азотной кислоты уд. в. 1,51 в 140 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют при перемешивании раствор 26,9 г  $\alpha$ -тиофенальдегида (1 мол.) в 85 мл уксусного ангидрида. Прибавление производят с такой скоростью, чтобы температура смеси реагирующих веществ не превышала +30°. Окончив прибавление, поднимают температуру смеси до 50—60°, поддерживают ее такой, продолжая перемешивание, в течение 30 мин. и оставляют затем остывать. Через 1 час выливают на 750 г льда, отфильтровывают комки диацетильного производного, тщательно промывают водой и без дальнейшей очистки применяют для получения 5-нитротиофен-2-альдегида. Если диацетильное производное (нитротенилидендиацетат) высушить, оно весит 31 г, что составляет 50% теоретически возможного количества. Для анализа ацетильное производное трижды кристаллизовалось из спирта (бесцветные кристаллы с т. пл. 74°).

Найдено %: N 5,27, 5,24  
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS. Вычислено %: N 5,40

Все количество сырого ацетильного производного, полученное от предыдущего опыта, обливают смесью, состоящей из 140 мл воды, 140 мл этилового спирта и 14 мл концентрированной серной кислоты, и кипятят в течение получаса. К коричневому раствору прибавляют 2 г животного угля, доводят раствор до кипения и горячим фильтруют. При остывании фильтрата выделяется тяжелое масло, которое извлекают эфиром. Экстракт встряхивают с тонким порошком соды, сушат безводным серноокислым натрием, отгоняют эфир и остаток дважды перегоняют в вакууме, собирая при первой перегонке фракцию с т. кип. 128—132° при 6—7 мм, а при второй — при 118—120° при 3—4 мм. Выход 5-нитротиофен-2-альдегида после двух перегонки 12,5 г — около 33% от теории, считая на  $\alpha$ -тиофенальдегид. Перегнанный в вакууме нитроальдегид — светложелтые кристаллы, несколько темнеющие при длительном хранении. Для анализа нитроальдегид был трижды перекристаллизован из 10-кратного количества лигроина (т. кип. 70—100°), причем при первой кристаллизации применялся животный уголь. Бледножелтые длинные иглы с т. пл. 77—77,5° (испр.).

Найдено %: N 8,87, 8,89  
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS. Вычислено %: N 8,92

Для большинства целей достаточно перегнать сырой нитроальдегид один раз в вакууме и затем промыть горячим лигроином.

2. Окисление 5-нитротиофен-2-альдегида. К 3 г нитрофенальдегида был прилит раствор 1,5 г хромового ангидрида в 12 мл

воды и 16 мл концентрированной серной кислоты. Смесь была перемешана и нагрета до 55—60°, после чего нагревание было прекращено, но температура поднялась до 90°; смесь пенилась. Когда температура начала падать, смесь снова была нагрета 2—3 мин. при 110° и, наконец, охлаждена льдом. Через 1 час образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт небольшим количеством холодной воды и обработан 35 мл насыщенного водного раствора бикарбоната натрия. Нерастворившаяся часть (0,5 г) оказалась нитроальдегидом, взятым для опыта, а из раствора при подкислении его разбавленной соляной кислотой выделен светлый кристаллический осадок (2,0 г), который был дважды перекристаллизован из воды. Получены крупные желтоватые иглы с т. пл. 157—158°. Для 5-нитротиофен-2-карбоновой кислоты в литературе приведена (2) т. пл. 158° (из воды).

Найдено %: N 8,22, 8,16  
 $C_5H_3O_4NS$ . Вычислено %: N 8,09

3. Декарбоксилирование 5-нитротиофен-2-карбоновой кислоты. 0,5 г кислоты, полученной окислением исследуемого нитротиофенальдегида, были смешаны с 3 мл хинолина и 0,25 г порошка восстановленной меди. Смесь была нагрета до 210° (термометр в смеси). При 150—170° происходило энергичное выделение  $CO_2$ . К остывшей массе было добавлено 20 мл разбавленной соляной кислоты, и жидкость подвергнута перегонке с водяным паром. При охлаждении погоня льдом перегнавшееся масло затвердело в кристаллическую массу. Твердый продукт был отфильтрован и дважды перекристаллизован из петролейного эфира. Получены бесцветные иглы с т. пл. 43°; смесь этих кристаллов с  $\alpha$ -нитротиофеном другого происхождения с т. пл. 43,5° (3) не дает понижения точки плавления.

4. Фенилгидразоны 5-нитротиофен-2-альдегида. Получение фенилгидразона, *n*-нитрофенилгидразона и 2,4-динитрофенилгидразона 5-нитротиофен-2-альдегида заключалось в смешении горячих растворов нитротиофенальдегида и гидразинового производного в уксусной кислоте. Во всех случаях нитротиофенальдегид брался в количестве 0,47 г (1 мол.) и растворялся в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Фенилгидразон был взят в количестве 0,5 г (1,5 мол.) и растворен в 3 мл ледяной уксусной кислоты; *n*-нитрофенилгидразон — в количестве 0,5 г (1,1 мол.) в 5 мл уксусной кислоты и, наконец, 2,4-динитрофенилгидразон — 0,59 г (1 мол.) в 10 мл кислоты. После сливания кипящих растворов альдегида и замещенного гидразина нагревание не произошло. Фенилгидразон был выделен добавлением воды; оба нитрофенилгидразона выделяются в кристаллическом состоянии из горячей уксусной кислоты в момент своего образования. Выход арилгидразонов почти количественный.

Фенилгидразон после трехкратной кристаллизации из этилового спирта представляет темные, кажущиеся черными кристаллы с зеленоватым металлическим блеском, их т. пл. 176—178°, но уже около 180° вещество разлагается. Спиртовый раствор фенилгидразона оранжево-красного цвета, максимум абсорбции 478 м $\mu$ .

Найдено %: N 16,94, 16,86  
 $C_{11}H_9O_2N_3S$ . Вычислено %: N 17,01

*n*-нитрофенилгидразон кристаллизовался из большого количества ксилола. После трех кристаллизаций получены мелкие красные кристаллы, которые плавятся при 254—255° и вслед за этим разлагаются. Раствор кристаллов в этиловом спирте оранжевого цвета, максимум абсорбции 456 м $\mu$ .

Найдено %: N 18,90, 18,96  
 $C_{11}H_8O_4N_4S$ . Вычислено %: N 19,18

2,4-динитрофенилгидразон очень мало растворим в большинстве органических растворителей. Он был перекристаллизован из ацетофенона. Получены оранжевые блестящие иглы с т. разл. 325°. Спиртовой раствор гидразона имеет желтую окраску, максимум абсорбции 427 мμ.

Найдено %: N 20,45, 20,50  
Вычислено %: N 20,77  
 $C_{11}H_8O_6N_2$

Поступило  
7 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. J. King and F. F. Nord, Journ. Org. Chem., **13**, 635 (1948). <sup>2</sup> I. J. Ripkes, Rec. trav. chim., **51**, 1134 (1932). <sup>3</sup> Синтезы органич. препаратов, сборн. 2, 1949, стр. 381.