

Б. М. КРАСОВИЦКИЙ, Р. М. МАЦКЕВИЧ и Е. Е. ХОТИНСКАЯ

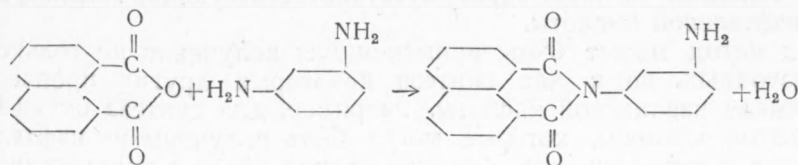
**ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОФЕНИЛИМИДОВ
НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НАФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА
И НИТРОАНИЛИНОВ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 VIII 1952)

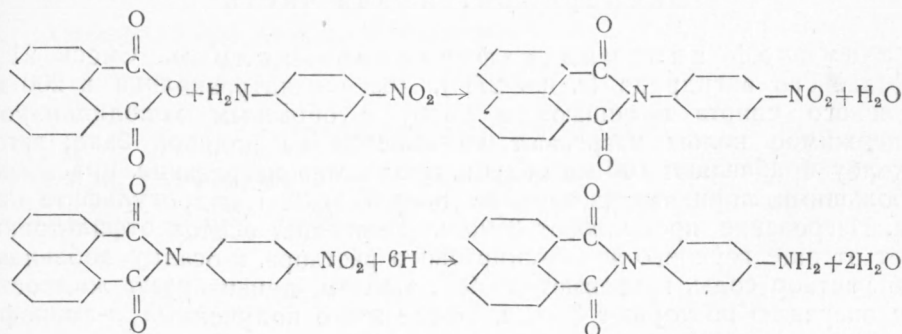
Одним из наиболее важных и в то же время наиболее доступных продуктов, которые могут быть получены из аценафтена, является нафталевый ангидрид. Некоторые производные нафталевого ангидрида уже нашли себе применение в синтезе красителей. Полученные Е. С. Хотинским и Р. М. Мацкевич (1) *m*- и *p*-аминофенилимиды нафталевой кислоты также могут служить промежуточными продуктами в синтезе азокрасителей. Однако метод, предложенный авторами для получения этих веществ, является весьма сложным и практически трудно осуществимым, так как связан с получением мало доступного и неустойчивого хлорангидрида нафталевой кислоты.

Целью нашей работы явилась разработка более доступного метода получения аминифенилимидов нафталевой кислоты. Нами были исследованы два возможных пути синтеза этих продуктов:

1) конденсация нафталевого ангидрида с фенилендиаминами, например



2) конденсация нафталевого ангидрида с нитроанилинами и последующее восстановление продуктов конденсации, например



Применяя методику Б. А. Порай-Кошица и З. В. Архиповой для синтеза мононафталилбензидина (конденсация нафталевого ангидрида с бензидином в водной среде ⁽²⁾), мы получили *m*-аминофенилимид нафталевой кислоты из нафталевого ангидрида и *m*-фенилендиаминна с выходом 70%.

Однако более заманчивым является второй путь получения аминопроизводных фенилимида нафталевой кислоты, при использовании в качестве исходных продуктов для конденсации с нафталевым ангидридом нитроанилинов — веществ, более доступных и устойчивых, чем фенилендиамины.

Ванаг ⁽³⁾, описывая синтез производных фенилимида фталевой кислоты путем конденсации фталевого ангидрида с первичными ароматическими аминами в ледяной уксусной кислоте, отмечает, что этот метод может быть применен и для получения производных нафталевой кислоты. Мы пытались проводить конденсацию нафталевого ангидрида с *m*- и *n*-нитроанилинами в водной среде, а также в различных, в том числе и высококипящих растворителях (ледяная уксусная кислота, хлорбензол, нитробензол), но ни в одном случае нам не удалось получить желаемых продуктов.

Тогда мы решили осуществить синтез аминифенилимидов, вводя в реакцию нафталевым ангидрид с нитроанилинами в присутствии восстановителя. При этом мы имели в виду, что нитроанилины должны восстанавливаться в соответствующие фенилендиамины, а последние — вступать по мере своего образования в реакцию с нафталевым ангидридом.

Как показали проведенные нами опыты, весьма важным при осуществлении этого метода является выбор восстановителя, так как большое, если не решающее значение в данном случае имеет реакция среды: в щелочной среде образуются соли нафталевой кислоты, не вступающие в реакцию с фенилендиаминами, в минерально-кислой образуются соли фенилендиаминов, не реагирующие с нафталевым ангидридом. Наш выбор остановился на применении гидросульфита натрия в спирто-водной среде, так как при работе с ним реакция среды близка к нейтральной. Гидросульфит небольшими порциями добавлялся к смеси *m*- (или *n*-) нитроанилина с нафталевым ангидридом в спирто-водной среде при нагревании на кипящей водяной бане. При этом с выходом 45—60% образуются соответствующие аминифенилимиды нафталевой кислоты.

Этот метод может быть применен для получения не только аминопроизводных, но и для синтеза некоторых других производных фенилимида нафталевой кислоты, например, для синтеза оксифенилимидов этой кислоты, которые могут быть получены из нафталевого ангидрида и нитрофенолов в спирто-водной среде в присутствии гидросульфита натрия.

Экспериментальная часть

n-аминофенилимид нафталевой кислоты. Смесь 21 г нафталевого ангидрида (т. пл. 271°), 16,2 г *n*-нитроанилина и 200 мл этилового спирта помещают в колбу с обратным холодильником. Содержимое колбы нагревают до кипения на водяной бане; затем в колбу прибавляют 100 мл воды и, продолжая нагревание, присыпают небольшими порциями (в течение получаса) 32 г гидросульфита натрия. Нагревание продолжают 3 часа. Выпавший осадок отфильтровывают от еще горячего водно-спиртового раствора, к осадку добавляют 10% раствор соды, нагревают до 90°, а затем декантируют жидкость. Эту операцию повторяют 3 раза. После этого полученный *n*-аминофе-

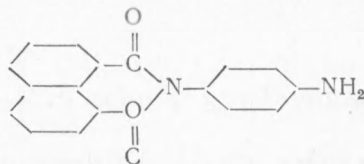
нилимид нафталевой кислоты не содержит примесей нафталевой кислоты.

Полученный амин — желтый порошок, плавится при 283—284°.

Путем растворения этого продукта в разбавленной соляной кислоте и последующего осаждения аммиаком удается получить вещество с т. пл. 288°.

Найдено %: N 9,68; 9,45
 $C_{18}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 9,72

Т. е. состав полученного продукта соответствует формуле:



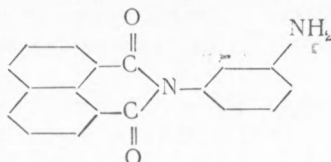
Выход 14,3 г (46,9%).

m-аминофенилимид нафталевой кислоты. Нафталевый ангидрид (3 г) смешивают с равномолекулярным количеством *m*-нитроанилина (2,1 г) и 15-кратным количеством спирто-водной смеси (2 части спирта на 1 часть воды). К смеси при нагревании с обратным холодильником на водяной бане добавляют небольшими порциями в течение 1 часа 4 г гидросульфита натрия, после чего содержимое колбы нагревают в тех же условиях еще 3 часа. Образующийся мета-аминофенилимид, хорошо растворимый в спирто-водной смеси, переходит в раствор. Последний отфильтровывают от непрореагировавшего нафталевого ангидрида, отгоняют спирт и прибавлением концентрированной соляной кислоты выделяют из раствора хлоргидрат амина.

Свободный амин выделяют путем растворения хлоргидрата в горячей воде и последующим прибавлением избытка аммиака.

Найдено %: N 9,54; 9,59
 $C_{18}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 9,72

Т. е. состав полученного продукта соответствует формуле:



Выход продукта с т. пл. 226°—1,53 г (35%). Если *m*-нитроанилин брать в избытке (2 моля на 1 моль нафталевого ангидрида), выход *m*-аминофенилимида повышается до 60%.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
3 VII 1952.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. С. Хотинский, Р. М. Мацкевич, Тр. Н.-и. ин-та хим. Харьковского гос. ун-та, 9, 53 (1951). ² Б. А. Порай-Кошин. З. В. Архипова, ЖОХ, 14, 842 (1944). ³ G. Waag, Chem. Zbl., 2, 3815 (1939).