

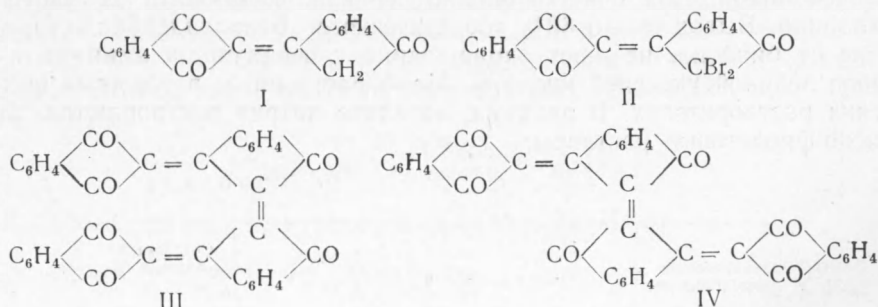
Г. ВАНАГ

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ БРОМОМ
В БЕНЗИЛИДЕНБИНДОНАХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 I 1953)

В зависимости от радикалов, стоящих рядом с двойной связью, олефины различно относятся к бромю. Простые этилены моментально присоединяют бром. При наличии отрицательных заместителей присоединение брома происходит более или менее медленно и, наконец, может и совершенно отсутствовать (тетрафенилэтилен). Иногда при действии брома на соединения с этиленовой связью происходят и «ненормальные» реакции: отщепление бромистого водорода, отщепление части молекулы⁽¹⁾, димеризация⁽²⁾ и др.

Много лет назад я показал⁽³⁻⁵⁾, что при окислении ангидро-бисинданциона или биндона (I) двуокисью свинца получается черно-фиолетовое вещество — бисбиндонилен. Оно же было получено конденсацией биндона с дибромбиндоном (II) вместе с другим, зеленым изомером бисбиндонилена⁽⁶⁾. Зеленый изомер при нагревании в высококипящих растворителях превращается в фиолетовый. С другой стороны, фиолетовый изомер рядом реакций удалось превратить в зеленый изомер. Так как зеленый изомер является менее постоянным, то ему было приписано цис-строение (III), а фиолетовому — транс (IV).



Зеленый изомер при действии брома в ледяной уксусной кислоте расщепляется на две молекулы дибромбиндона (II). Таким образом, мы здесь наблюдаем очень необычное явление: бром легко расщепляет двойную этиленовую связь бисбиндонилена, образуя две молекулы дибромбиндона.

Вернувшись к этой теме в настоящее время, я взял для исследования производные биндона, чтобы на первых порах сохранить ту же структуру для одной половины молекулы. Биндон легко конденсируется с альдегидами. В литературе, например, описан бензилиденбиндон (V, X = H) и метоксибензилиденбиндон (V, X = OCH₃). Конденсацией биндона

1,8 г дибромбиндона (II), т. е. 75% теоретического. Т. пл. 250—251°. С заведомым дибромбиндоном депрессии точки плавления не дает.

Найдено %: Br 36,65
 $C_{18}H_8O_3Br_2$. Вычислено %: Br 37,04

К фильтрату прибавляют немного воды и нагревают. Чувствуется запах бензальдегида. Прибавляют 4-нитрофенилгидразин, нагревают и оставляют.

Буроватые кристаллы 4-нитрофенилгидразона бензальдегида плавятся при 189°. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 190° (по литературе 190—193°).

Найдено %: N 17,46 |
 $C_{13}H_{11}O_2N_3$. Вычислено %: N 17,42

Аналогичная обработка *m*- и *n*-нитробензилиденбиндонов и *n*-метоксибензилиденбиндона дала, соответственно, 58,5, 57 и 75% выхода дибромбиндона. Из фильтрата таким же образом выделены фенилгидразоны *m*- и *n*-нитробензальдегидов с т. пл. 123° (литературные данные 124°) и 158—159° (литературные данные 159°) и 4-нитрофенилгидразон *n*-метоксибензальдегида с т. пл. 160° (литературные данные 160°).

Т а б л и ц а 2

	Формула	Найде- но, %	Вычи- слено, %
Фенилгидразон <i>m</i> -нитробен- зальдегида	$C_{13}H_{11}O_2N_3$	17,27	17,46
Фенилгидразон <i>n</i> -нитробен- зальдегида	$C_{13}H_{11}O_2N_3$	17,16	17,46
4-нитрофенилгидразон 4-мет- оксибензальдегида	$C_{14}H_{13}O_3N_3$	15,30	15,49

Действие брома на *o*-нитробензилиденбиндон. 1 г *o*-нитробензилиденбиндона, 8 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл брома нагревают на водяной бане 6 час. Выделяется бромистый водород. Осадок не образуется. После разбавления водой выпадает желтый осадок. Т. пл. 136—140°. В щелочи растворяется с разложением; после подкисления азотной кислотой нитрат серебра дает обильный осадок бромистого серебра.

Найдено %: Br 16,02
 $C_{25}H_{12}O_5NBr$. Вычислено %: Br 16,42

В работе принимали участие Я. Полис и М. Ложа.

Латвийский государственный университет
 Рига

Поступило
 10 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Bartlett, S. Cohen, J. Org. Chem., **4**, 88 (1939). ² Б. Г. Савинов, Г. С. Третьякова, ДАН, **78**, 553 (1951). ³ Г. Ванаг, Окисление активной метиленовой группы, Диссертация, Рига, 1931. ⁴ Г. Ванаг, Изв. Латвийск. ун-та, сер. хим., **4**, 153 (1931). ⁵ Г. Ванаг, Lieb. Ann., **494**, 107 (1932). ⁶ Г. Ванаг, там же, **510**, 280 (1934). ⁷ E. Hoer, Ber., **34**, 3270 (1901).