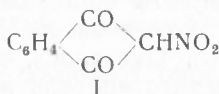


Г. ВАНАГ и Э. ВАНАГ

НОВЫЙ ИЗОМЕР НИТРОИНДАНДИОНА — N-ОКСИФТАЛОНИМИД

(Представлено академиком Б. А. Казанским 12 III 1953)

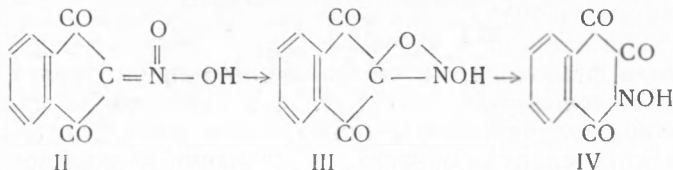
Если на 2-нитроиндандион-1,3



в растворе уксусной кислоты подействовать уксусным ангидридом при нагревании, наступает бурная реакция, и в результате образуется два новых вещества: белое, растворимое в эфире вещество с т. пл. 127° и желтое, нерастворимое в эфире вещество с т. пл. 207°. При обработке нитроиндандиона уксусным ангидридом в среде хлороформа или другого не содержащего воды растворителя с приблизительно такой же точкой кипения (бензол, метилацетат, ацетон и др.) получается только это желтое вещество. Оно и подвергалось более детальному исследованию.

Состав нового вещества одинаков с составом безводного нитроиндандиона, значит, в процессе реакции произошла изомеризация последнего. Что здесь не имело места взаимодействие с уксусным ангидридом, явствует из того, что тот же продукт получается и при действии на нитроиндандион пропионового ангидрида, изовалерианового ангидрида и 80% серной кислоты.

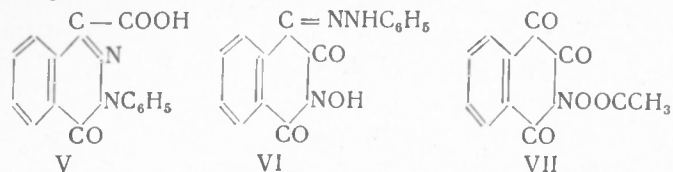
Исследование нового вещества привело к заключению, что оно является N-оксифталонимидом. В процессе изомеризации пятичленное кольцо нитроиндандиона расширяется в шестичленное — явление, наблюдаемое в группе индандиона довольно часто. Изомеризация, повидимому, происходит через нитроновую кислоту (II, III) (1):



N-оксифталонимид представляет собой желтое вещество, мало растворимое в воде. Реакция раствора сильно кислая.

При нагревании с разбавленной соляной кислотой N-оксифталонимид расщепляется на фталоновую кислоту и гидроксилламин, что подтверждает правильность принятой формулы. Фталоновая кислота выделена действием фенилгидразина в виде мало растворимой фенилфалонзонкарбоновой кислоты (V). Иодистоводородная кислота и красный фосфор восстанавливают N-оксифталонимид до гомофталевой кислоты. Очевидно, что под влиянием иодистоводородной кислоты, так же как

под влиянием соляной кислоты, сперва идет гидролиз до фталоновой кислоты, которая потом восстанавливается до гомофталевой кислоты (2).



N-оксифталонимид содержит две карбоксильные группы в α -положении, поэтому дает с бензолом, содержащим тиофен, и концентрированной серной кислотой синее окрашивание. На том же основании N-оксифталонимид с *o*-фенилендиамином дает соответствующий феназин. С фенилгидразином образуется фенилгидразон (VI).

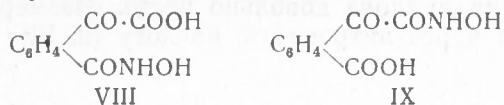
При действии бромной воды на N-оксифталонимид происходит деструкция молекулы с выделением углекислого газа и образуется N-оксифталимид. Легкий переход производных фталоновой кислоты в производные фталевой кислоты общеизвестен.

При действии хлористого ацетила на N-оксифталонимид получен соответствующий ацетат (VII). Оказалось, что тот же ацетат получается и прямым действием хлористого ацетила на нитроиндандион. Значит, и под влиянием хлористого ацетила нитроиндандион изомеризуется в N-оксифталонимид, который при этом тут же ацетируется.

Полученный ацетат N-оксифталонимида довольно постояен при действии кислот, но разлагается уже при нагревании с водой, причем снова образуется N-оксифталонимид. Такой легкий распад становится понятным, если, как это указали И. Л. Кнунянц и Б. П. Фабричный (3), рассматривать подобные соединения не как эфиры, а как смешанные ангидриды оксима и уксусной кислоты.

При действии на ацетат N-оксифталонимида фенилгидразина и *o*-фенилендиамин получены тот же фенилгидразон и феназин, как и действием этих реагентов на оксифталонимид; повидимому, и здесь происходит легкое отщепление ацетильной группы. Действием хлористого бензоила на N-оксифталонимид получен и соответствующий бензоат. Прямым действием хлористого бензоила на нитроиндандион его получить не удалось.

N-оксифталонимид растворяется в щелочах, давая красные растворы. При подкислении выделяется обратно не N-оксифталонимид, а продукт его расщепления — фталонгидроксамавая кислота, для которой возможна одна из двух следующих формул (VIII и IX):



Полученная фталонгидроксамавая кислота представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 184–185° с разложением. Водный раствор полученной фталонгидроксамавой кислоты дает с сульфатом меди яркозеленую окраску, а с хлорным железом — красное окрашивание, что характерно для гидроксамавых кислот. Дальнейший гидролиз дает фталоновую кислоту, выделенную в виде фенилфталязонкарбоновой кислоты (V), и гидросиламин.

Экспериментальная часть

N-оксифталонимид. 1. 10 г нитроиндандиона обливают смесью из 7 мл уксусного ангидрида и 11 мл ледяной уксусной кислоты и осторожно нагревают до тех пор, пока нитроиндандион начинает растворяться и наступает реакция: смесь разогревается и сильно пенится.

Сосуд тотчас охлаждают погружением в холодную воду, и прозрачный желтый раствор оставляют до следующего дня. Выпадает желтый осадок — 6,3 г. После кипячения с эфиром остается 1,9 г N-оксифталонимида (IV), что составляет 22,6% теории. После кристаллизации из воды получены желтые пластинки с т. пл. 203° с разложением.

Найдено %: N 7,34
 $C_9H_5O_4N$. Вычислено %: N 7,33

В фильтрате установлено присутствие еще нингидрина (выделен в виде феназина⁽⁴⁾ с т. пл. 218°) и фталевой кислоты.

Эфирный раствор отгоняют и остаток кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Получено 2,7 г белого вещества с т. пл. 127° с разложением. По составу и свойствам эта фталонгидроксамовая кислота, однако отличается от той, которая получена расщеплением N-оксифталонимида. Кажется, что это другой изомер из обоих возможных (VIII или IX). Ближе он пока не исследован.

Найдено %: N 6,78; 6,50.
 $C_9H_7O_5N$. Вычислено %: N 6,69

2. 2 г нитроиндандиона обливают смесью из 1,5 мг уксусного ангидрида и 3,5 мл хлороформа и нагревают до кипения. Затем реакция продолжается сама собой. Нитроиндандион в ходе реакции не растворяется, но превращается в желтый порошок. После отфильтрования осадок промывают водой для удаления остатков нитроиндандиона и получают 0,5 г N-оксифталонимида (29,7% теории).

N-оксифталонимид растворяется в горячей воде, в спирте, ледяной уксусной кислоте, не растворяется в эфире и хлороформе. Точка плавления препаратов разного приготовления несколько колеблется, обычно она около 203—205°; высшая достигнутая точка плавления 207°.

Найдено %: C 56,10; H 2,88; N 7,13; 7,38 M 190
 $C_9H_5O_4N$. Вычислено %: C 56,54; H 2,62; N 7,33; M 191

Фенилгидразон N-оксифталонимида (VI). 0,2 г N-оксифталонимида, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 5 капель фенилгидразина кипятят 10 мин. Оранжевый осадок фенилгидразона кристаллизуют из уксусной кислоты. Т. пл. 232°.

Найдено %: N 14,92
 $C_{16}H_{11}O_3N$. Вычислено %: N 14,91

Феназин N-оксифталонимида. 0,3 г N-оксифталонимида и 0,3 г о-фенилендиамина обливают несколькими миллилитрами ледяной уксусной кислоты. При нагревании все растворяется, но потом быстро выпадает осадок феназина. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты — мягкие желтые иглы; т. пл. 277° с разложением.

Найдено %: N 15,92
 $C_{15}H_9O_2N_3$. Вычислено %: N 15,97

Действие бромной воды на N-оксифталонимид. 0,5 г N-оксифталонимида растворяют в 35 мл воды и постепенно прибавляют бромную воду. Сначала бромная вода быстро обесцвечивается, потом раствор остается лимонножелтым. При стоянии в холодном месте выпадают бледножелтые иглы N-оксифталонимида, на которых заметны крупные газовые пузырьки. Т. пл. 218° с разложением. С известным N-оксифталонимидом депрессии точки плавления не дает.

Найдено %: N 8,54; 8,50
 $C_8H_5O_3N$. Вычислено %: N 8,58

Ацетат N-оксифталонимида. (VII). 1. Из N-оксифталонимида. N-оксифталонимид обливают ацетилхлоридом и нагревают на водяной бане полчаса. N-оксифталонимид не растворяется и заметно не изменяется. После охлаждения отсасывают светложелтые кристаллы образовавшегося ацетата N-оксифталонимида и промывают эфиром. Т. пл. 175°, после кристаллизации из спирта или ледяной уксусной кислоты т. пл. 181°.

Найдено %: N 6,20
 $C_{11}H_7O_5N$. Вычислено %: N 6,01

2. Из нитроиндандиона. 2,5 г нитроиндандиона (с $2H_2O$) обливают 6 г ацетилхлорида и оставляют в колбочке с обратным холодильником. Приблизительно через 5 мин. масса в колбочке разогревается, начинает подыматься, выделяется хлористый водород и нитроиндандион переходит в раствор. Оставляют до другого дня, выпавший светложелтый кристаллический осадок отсасывают и промывают эфиром. Получено 2,25 г ацетата N-оксифталонимида с т. пл. 178—180°, после кристаллизации 181—182°; с ацетатом, полученным прямо из N-оксифталонимида, депрессии точки плавления не дает.

Найдено %: N 6,30; 6,13; M 237,7
 $C_{11}H_7O_5N$. Вычислено %: N 6,01 M 233

Если исходить из безводного нитроиндандиона, выходы ацетата N-оксифталонимида значительно ниже.

Бензоат N-оксифталонимида. 1 г N-оксифталонимида обливают 3 г хлористого бензоила и нагревают на водяной бане 2 часа. После охлаждения обрабатывают эфиром и получают 0,97 г светложелтого остатка бензоата N-оксифталонимида. После кристаллизации из спирта т. пл. 186—187° с разложением.

Найдено %: N 5,06
 $C_{16}H_9O_5N$. Вычислено %: N 4,75

Фталонгидроксамовая кислота (VIII или IX). N-оксифталонимид обливают небольшим количеством воды и прибавляют немного 10% едкого натра. Жидкость окрашивается в красный цвет. Фильтруют и фильтрат подкисляют несколькими каплями разбавленной серной кислоты. Жидкость обесцвечивается и выпадает светлый тяжелый осадок фталонгидроксамовой кислоты. Т. пл. 184—185° с разложением.

Найдено %: N 6,64; 6,87
 $C_9H_7O_5N$. Вычислено %: N 6,69

Институт химии
Академии наук Латвийской ССР

Поступило
19 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Ванаг, Э. Гудринице, ЖОХ, 19, 1542 (1949). ² С. Граебе, Ф. Тейтпру, Бер., 31, 373 (1898). ³ И. Л. Кнуныц, Б. П. Фабричный, Усп. хим., 18, 644 (1949). ⁴ Г. Ванаг, А. Лоде, Бер., 71, 1267 (1938).