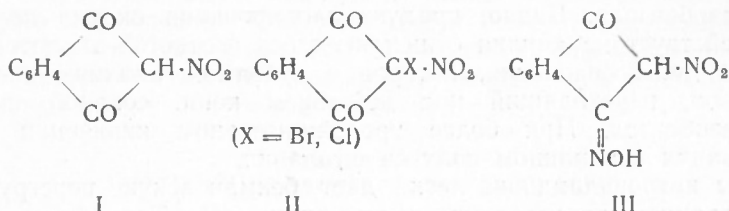


Г. Я. ВАНАГ и В. Н. ВИТОЛ

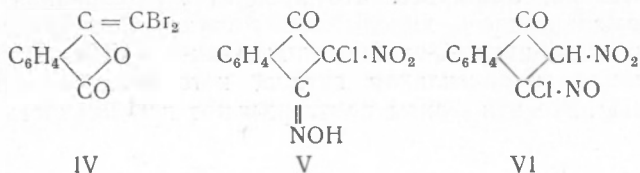
ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ОКСИМА 2-НИТРОИНДАНДИОНА-1,3

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 II 1953)

Известно, что 2-нитроиндандион-1,3 (I) легко замещает свой активный водород на бром (1) и хлор (2) и дает 2-нитро-2-галогениндандион-1,3 (II). Было интересно исследовать действие брома и хлора на недавно приготовленный оксим нитроиндандиона (III) (3) с целью выяснить, как изменяются свойства оксима при подобном замещении.



Бром действительно довольно легко взаимодействует с оксимом нитроиндандиона, однако результаты оказались совершенно неожиданными. Получено нейтральное бромсодержащее безазотистое вещество с т. пл. 137—138°. Значит, при простом бромировании оксима нитроиндандиона оба атома азота ушли из молекулы. После долгих исследований выяснилось, что полученное вещество является уже описанным в литературе (4) 3-дибромметилефталидом (IV). Таким образом, мы здесь наблюдаем довольно необыкновенное явление: переход системы индандиона в систему фталида. Обычно наблюдается обратное явление: изомеризацией фталидов получают производные индандиона.



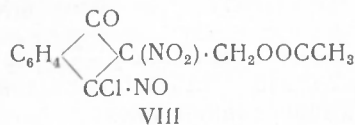
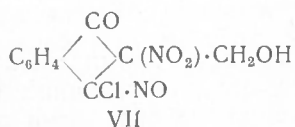
Полученный неожиданный результат при бромировании оксима нитроиндандиона заставил исследовать и его хлорирование. Оказалось, что при хлорировании оксима нитроиндандиона оба атома азота остаются в молекуле и получается белое вещество, в котором по суммарной формуле один атом водорода оксима нитроиндандиона замещен на хлор. Так как расщепление полученного продукта дало фталевую, а не хлорфталевую кислоту, то ясно, что атом хлора вступил в пятичленное кольцо. Наиболее вероятно, что хлор заместил водородный атом, стоящий рядом с нитрогруппой, и мы имеем монооксим 2-хлор-2-нитроиндандиона-1,3 (V). Но возможно также замещение водорода оксимной группы хлором (5), и тогда получаем 1-хлор-1-нитрозо-2-нитроинданон-3 (VI).

Полученный продукт хлорирования в щелочи на холоду растворяется, давая желтый раствор; при его подкислении выделяется неизменившееся исходное вещество. В щелочи может растворяться как соединение V, так и VI, но окраска щелочного раствора говорит скорее в пользу соединения VI (энолизация); оксимы при растворении в щелочи обычно не углубляют своей окраски. При нагревании щелочного раствора происходит глубокое разложение, в растворе можно констатировать как хлорид, так и нитрит. Но нитрит может образоваться как отщеплением нитрозо-, так и нитрогруппы. Продукт хлорирования дает положительную реакцию Либермана на нитрозогруппу, но и нитрогруппа может отщепиться в виде азотистой кислоты и тоже дать положительную реакцию Либермана. Оксим нитроиндандиона с хлорным железом дает красное окрашивание; продукт хлорирования окрашивания с хлорным железом не дает, значит, в продукте хлорирования как будто нет больше оксимной группы.

Продукт хлорирования очень бурно реагирует с анилином, так что происходит даже обугливание смеси. Если же употребить большой избыток анилина, то реакция происходит довольно медленно. Из раствора выпадает белый кристаллический осадок, оказавшийся хлористым аммонием. После растворения избытка анилина в конц. соляной кислоте выпадают сине-фиолетовые кристаллы хлористоводородной соли *n*-аминоазобензола. Видно, продукт хлорирования оксима нитроиндандиона действует на анилин отщепляющейся азотистой кислотой с образованием диазосоединения, которое с избытком анилина дает диазо-аминбензол, переходящий под действием конц. соляной кислоты в *n*-аминоазобензол. При более продолжительном кипячении продукта хлорирования с анилином получен фталанил.

Оксим нитроиндандиона легко дает бекмановскую перегруппировку с образованием производного изохинолина (6). Если бы в продукте хлорирования сохранилась оксимная группа (V), то надо было ожидать и здесь возможности бекмановской перегруппировки. Опыты дали отрицательный результат. С резорцином и конц. серной кислотой продукт хлорирования оксима не дает флуоресцеиновой реакции (сам оксим дает), значит, не отщепляет фталевой кислоты, что тоже лучше согласуется с формулой VI. Чтобы окончательно доказать правильность этой формулы, нам казалось целесообразным провести конденсацию продукта хлорирования с формальдегидом, с которым, как известно, реагируют все нитросоединения, имеющие рядом с нитрогруппой водород. С формальдегидом легко реагирует и сам нитроиндандион (7).

Действительно, оказалось, что продукт хлорирования легко реагирует с формальдегидом, давая соответствующий продукт конденсации 1-хлор-1-нитрозо-2-нитро-2-оксиметилинданон-3 (VII). При этом образовалась новая гидроксильная группа, которая доказана получением ацетата (VIII). Все эти факты подтверждают правильность формулы VI.



Таким образом, мы здесь видим резкую разницу в реакциях бромирования и хлорирования оксима нитроиндандиона: бром дает глубокую перестройку молекулы с образованием дибромметилфталида (IV); хлор же замещает только водород оксимной группы с образованием 1-хлор-1-нитрозо-2-нитроиндандиона-3 (VI).

Иод в указанных условиях с оксимом нитроиндандиона не дает иодсодержащих продуктов.

Экспериментальная часть

Бромирование оксима 2-нитроиндандиона-1,3. 15 г оксима нитроиндандиона обливают 100 мл ледяной уксусной кислоты и без нагревания при постоянном взбалтывании постепенно прибавляют бром до тех пор, пока весь оксим переходит в раствор. Солнечный свет благоприятствует реакции. На другой день отсасывают выпавшие желтые иглы дибромметилентфалида (IV). Разбавлением фильтрата можно получить еще некоторое количество вещества. Общий выход 14,3 г, что составляет 64,6% теории. После кристаллизации из спирта ледяной уксусной кислоты или диоксана получены бледножелтые иглы с т. пл. 137—138°. Перегоняются с водяным паром в виде бесцветных игл с той же точкой плавления (138°). Вещество сильно раздражает кожу лица и вызывает слезотечение.

Найдено %: Br 52,74; M 306,8
C₉H₄O₂Br₂. Вычислено %: Br 52,62; M 303,8

Хлорирование оксима 2-нитроиндандиона-1,3. 10 г оксима нитроиндандиона суспендируют в ледяной уксусной кислоте и пропускают хлор до тех пор, пока весь оксим переходит в раствор. После разбавления водой сначала выделяется желтое масло, которое постепенно затвердевает. Получено 10,8 г 1-хлор-1-нитрозо-2-нитроинданона-3 (VI), что составляет 92,5% теории. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты, хлороформа, этилацетата, ацетона и других растворителей получены белые пластинки с т. пл. 176°.

Найдено %: N 11,87; Cl 14,88
C₉H₅O₄N₂Cl. Вычислено %: N 11,65; Cl 14,74

Взаимодействие 1-хлор-1-нитрозо-2-нитроинданона-3 с анилином. 6 г 1-хлор-1-нитрозо-2-нитроинданона-3 растворяют в 60 мл анилина при охлаждении. Коричневый раствор нагревают до кипения. После охлаждения отфильтровывают выпавший хлористый аммоний и к фильтрату постепенно добавляют избыток концентрированной соляной кислоты. Выпадает хлористоводородная соль *n*-аминоазобензола, всего 4,6 г (78,9% теории).

Найдено %: N 17,87
C₁₂H₁₂N₃Cl. Вычислено %: N 17,99

Щелочью выделен из соли свободный *n*-аминоазобензол с т. пл. 125—126°. С известным образцом *n*-аминоазобензола не дает понижения температуры плавления.

Конденсация 1-хлор-1-нитрозо-нитроинданона-3 с формальдегидом. 0,5 г продукта хлорирования нагревают с избытком формалина до полного растворения. Из фильтрата выделяется желтое масло, постепенно затвердевающее. Получено 0,3 г 1-хлор-1-нитрозо-2-нитро-2-оксиметилинданона-3 (VII) в виде белого кристаллического вещества с т. пл. 119—121°. После кристаллизации из разбавленного спирта т. пл. 128—129° с разложением.

Найдено %: N 10,23; Cl 13,36
C₁₀H₇O₅N₂Cl. Вычислено %: N 10,35; Cl 13,11

Ацетат. 1 г 1-хлор-1-нитрозо-2-нитро-2-оксиметилинданона-3 обливают 15 мл ацетилхлорида. Вещество постепенно растворяется без нагревания. Раствор вливают в воду. На другой день выпало 0,9 г ацетата (VIII) в виде белого кристаллического вещества с т. пл. 150—152°.

После кристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 158—159° с разложением.

Найдено %: N 9,21; Cl 11,32
C₁₂H₉O₆N₂Cl. Вычислено %: N 8,96; Cl 11,34

Институт химии
Академии наук Латвийской ССР

Поступило
23 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Ванаг, Бер., 69, 1066 (1936). ² Г. Ванаг, А. Лоде, Бер., 71, 1267 (1938).
³ Г. Ванаг, В. Витол, Изв. АН Латв.ССР, № 7 (60), 107 (1952). ⁴ S. Gabriel, Бер., 40, 83 (1907). ⁵ Е. М. Черкасова, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 19, 321 (1949).
⁶ В. Витол, Новый способ синтеза производных изохинолина, Диссертация, Рига, 1952. ⁷ Г. Ванаг, Изв. АН Латв.ССР, № 8 (13), 55 (1948).