

В. Н. УФИМЦЕВ и М. М. МАНАЧКИНА

## ПОДВИЖНОСТЬ ГАЛОИДА В НАФТАЛИНОВОМ ЯДРЕ

(Представлено академиком А. В. Топчевым 18 VII 1953)

В большинстве случаев заместитель галоид в ароматическом ядре, в противоположность алифатически связанному галоиду, ведет себя инертно, вступая в реакции обмена на amino-, окси-, меркапто- и аналогичные группы лишь при высоких температурах и в присутствии катализаторов. Однако наличие в бензольном ядре нитрогруппы или другой активирующей группы в орто- или пара-положениях к галоиду делает последний подвижным и способным к указанным выше реакциям обмена уже при сравнительно мягких условиях.

Между реактивирующим влиянием заместителей на галоид и реакциями замещения в бензольном ядре наблюдается некоторый параллелизм: с одной стороны, хлорбензол при нитровании дает смесь, главным образом, орто- и пара-нитро-хлорбензолов; с другой стороны, нитрогруппа в орто- или пара-положениях к хлору активирует последний. Этот параллелизм явился в свое время обоснованием электрополярной гипотезы Форлендера (1), пытавшегося объяснить эти явления чередованием положительных и отрицательных зарядов у атомов углерода бензольного кольца и перераспределением зарядов у них под влиянием заместителей.

В нафталиновом ядре с правилами замещения дело обстоит значительно сложнее. Весели и Якеш (2) предложили правило вступления заместителя в хиногеновые (отвечающие строению возможных хинонов) и нехиногеновые положения ядра; но это правило, во многом напоминающее гипотезу Форлендера, не выдерживает сопоставления с известными опытными данными (3). В частности, при нитровании 1-бром-нафталина нитрогруппа вступает, главным образом, в положение 4, а при нитровании 2-бром-нафталина — в положение 5.

Влияние нитрогруппы на подвижность галоида в нафталиновом ядре изучено недостаточно. Проведенные работы далеко не полностью охватывают возможные случаи, очевидно, вследствие трудности получения всех изомерных нитро-галоид-нафталинов, многие из которых могут быть получены лишь сложными обходными путями. Работами Ю. Залкина (4) и Кемпбела с сотр. (5) установлено, что галоид в положении 1 нафталинового ядра значительно активируется и делается легко подвижным под влиянием нитрогрупп в положениях 2 или 4, а галоид в положении 2 активируется нитрогруппой, находящейся в положении 1. Часть этих данных была подтверждена в работе Берлинера (6). У остальных исследованных соединений не было обнаружено активирования галоида под влиянием нитрогруппы. Оказалось неожиданным, что галоид неактивен у 3-нитро-2-бром-нафталина при нагревании с пиперидином при 45° в течение 20 час., несмотря на орто-расположение нитрогруппы и брома. Эта неактивность галоида у 3-нитро-2-бром-нафталина, обнаруженная Кемпбелом и по нашим данным оказавшаяся ошибочной, по-

служила основанием для сделанного им предположения о существовании закрепленной системы чередующихся одинарных и двойных связей в нафталиновом ядре, с одинарной связью между 2 и 3 положениями, соответствующей формуле нафталина, предложенной Эрленмейером (8).

В своей работе мы попытались более полно охарактеризовать влияние нитрогруппы на подвижность заместителя брома в нафталиновом ядре. Все теоретически возможные изомерные нитро-бром-нафталины и пути их синтеза описаны в литературе. Поэтому нам оставалось выбрать наиболее удобные пути их получения, синтезировать все 14 нитро-бром-

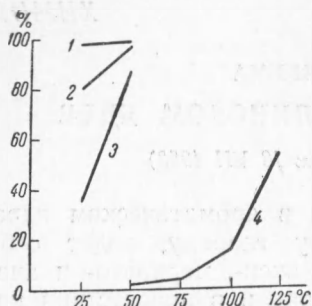


Рис. 1. Процент превращения при нагревании с пиперидином в течение 1 часа: 1—2-нитро-1-бром-, 2—4-нитро-1-бром-, 3—1-нитро-2-бром-, 4—3-нитро-2-бром-нафталины

нафталинов и подвергнуть их исследованию\*. Определение подвижности галоида велось путем нагревания навески нитро-бром-нафталина около 0,1 г с добавкой 1 мл пиперидина в запаянной трубке, помещенной в масляную баню термостата, при заданных температурах (от 25 до 200°) и длительностях взаимодействия (от 1 до 5 час.). По окончании реакции трубка вскрывалась и содержимое ее, после экстракции эфиром органической части, анализировалось в форме AgBr по весовому способу.

В согласии с ранее проведенными работами оказалось, что 2-нитро- и 4-нитро-1-бром-нафталины и 1-нитро-2-бром-нафталин легко реагируют с пиперидином при температуре ниже 100°. Из этих изомеров, вопреки данным Кемпбела, наименее активным оказался 1-нитро-2-бром-нафталин (табл. 1).

Очень своеобразным оказалось поведение 3-нитро-2-бром-нафталина, который по своей активности занимает промежуточное положение между 1-нитро-2-бром- и 8-нитро-1-бром-нафталинами и тем самым восполняет по существу непрерывный ряд нитро-бром-

Таблица 1

	Т. пл. в °C		% превращения		
	найдено	по лит. данным	25°	50°	
			1 час	1 час	5 час.
2-нитро-1-бром-нафталин . . .	99,8—100,4	98—99	98,3	98,8	99,9
4-нитро-1-бром-нафталин . . .	87,4—88,2	85—86	80,0	96,7	97,8
1-нитро-2-бром-нафталин . . .	100,1—101,0	102—103	35,4	87,5	93,5
3-нитро-2-бром-нафталин . . .	83,2—83,7	82—83	—	1,5	7,6

нафталинов с различной степенью активности галоида. Он лишь слабо реагирует с пиперидином при 50°, но уже при небольшом повышении температуры обнаруживает значительную активность; в присутствии медного купороса в качестве катализатора показывает значительную

\* При проведении синтезов обнаружено, что 1-нитро-6-бром-2-нафталин, полученный по методу Дэвиса (9), имеет т. пл. 194,0—194,5° (вместо 190°), а полученные по методу Ходжсона и Эллиота (11) 3-бром-1-нафталин — т. пл. 73,2—73,7° (вместо 70°) и 3-бром-1-ацетнафталид — т. пл. 210,0—210,5° (вместо 174°). При нитровании 3-бром-1-ацетнафталида диацетил-орто-азотной кислотой нитрогруппа вступает, вопреки указаниям последних авторов (10), не во 2, а в 4 положение. Получены 4-нитро-3-бром-1-ацетнафталид, кристаллизующийся из уксусной кислоты в светложелтых призмах с т. пл. 299,6—230,1° и 4-нитро-3-бром-нафталин, кристаллизующийся из разбавленного этилового спирта в оранжевых иглах с т. пл. 142,5—143°. Строение их было установлено элементарным анализом и превращением последнего соединения в 2-нитро-1-бром-нафталин и идентификацией его с продуктом, полученным другим путем.

активность уже при низких температурах. При нагревании 3-нитро-2-бром-нафталина с пиперидином в течение 1 часа в реакцию вступает:

Т-ра реакции в °С	50	75	100	125	150
Без катализатора в %	1,5	4,4	15,2	53,3	
С 0,1 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в %	78,8	97,3	98,7	99,7	99,8

Остальные нитро-бром-нафталины при 100° непосредственно с пиперидином не реагируют и вступают в реакцию лишь при значительном повышении температуры. 3-, 4-, 5- и 8-нитро-1-бром-нафталины не реагируют с пиперидином при нагревании до 150° в течение 1 часа; при 200° в течение 1 часа 5-нитро-1-бром-нафталин вступает в реакцию на 24,5%. Однако эта последняя температура слишком высока для исследования, так как взаимодействие с пиперидином сопровождается образованием значительного количества смол.

Для сопоставления подвижности галоида у остальных сравнительно малоактивных изомеров была применена та же реакция с пиперидином, но проводимая в присутствии 0,1 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализатора. При этом течение реакции значительно облегчается; так, у 5-нитро-1-бром-нафталина процент превращения в течение 1 часа составил:

При т-ре	в °С	100	125	150	175	200
% превращения		9,5	39,3	64,1	91,4	97,1

Взаимодействие при температурах 150° и выше сопровождается осмолением, поэтому в качестве сравнительных условий реакции были выбраны температура 125° и длительность взаимодействия 1 час. При этих условиях заметно реагируют и сами бромнафталины (табл. 2).

Таблица 2

	Найдено, °С	Лит. данные, °С	% превращения
1-бром-нафталин, т. заст. . .	5,9	6,2	10,3
2-бром-нафталин, т. пл. . .	54,7—55,2	57	21,7

Большая подвижность галоида у 2-бром-нафталина сравнительно с 1-бром-нафталином при нагревании при 165 и 200° с пиперидином без катализатора уже была установлена Берлинером (6).

Проведенные нами определения показали, что у всех нитро-1-бром-нафталинов введение нитрогруппы несколько увеличивает подвижность галоида; резко выделяется 8-нитро-1-бром-нафталин, у которого под влиянием перистоящей нитрогруппы галоид в этих условиях обладает высокой подвижностью (табл. 3).

Эта сравнительно легкая подвижность галоида у 1,8-замещенных нафталина в некоторых случаях отмечалась и ранее: Рул и Барнет (7) обнаружили, что у 8-бром-1-нафтойной кислоты при нагревании при температуре 70—120° в присутствии медной бронзы галоид способен замещаться на оксигруппу и ее производные.

У нитро-2-бром-нафталинов подвижность галоида под влиянием нитрогруппы также несколько увеличивается. Выделяется своей инертностью 7-нитро-2-бром-нафталин, подвижность галоида которого находит-

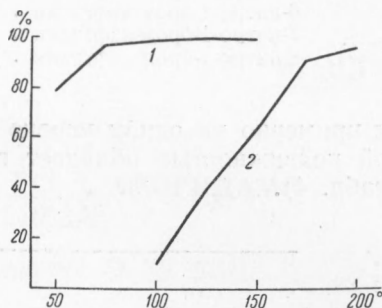


Рис. 2. Процент превращения при нагревании с пиперидином и медным купоросом в течение 1 часа: 1 — 3-нитро-2-бром- и 2 — 5-нитро-1-бром-нафталины

Таблица 3

	Т. пл. в °С		% пре- ращения
	найдено	по лит. данным	
3-нитро-1-бром-нафталин . . .	130,4—130,9	131—132	53,8
5-нитро-1-бром-нафталин . . .	121,6—121,9	121	39,3
6-нитро-1-бром-нафталин . . .	128,9—129,4	131	30,5
7-нитро-1-бром-нафталин . . .	137,5—137,9	135	33,3
8-нитро-1-бром-нафталин . . .	98,2—98,7	99—100	91,8

ся примерно на одном уровне с незамещенным 2-бром-нафталином; легкой подвижностью обладает галоид у 3- и 4-нитро-2-бром-нафталинов (табл. 4).

Таблица 4

	Т. пл. в °С		% превра- щения
	найдено	по лит. данным	
3-нитро-2-бром-нафталин . . .	83,2—83,7	82—83	99,7
4-нитро-2-бром-нафталин . . .	100,2—100,7	101	84,0
5-нитро-2-бром-нафталин . . .	96,7—97,2	98—99	54,5
6-нитро-2-бром-нафталин . . .	190,5—191,0	190	54,7
7-нитро-2-бром-нафталин . . .	145,0—145,5	147—148	24,8
8-нитро-2-бром-нафталин . . .	110,4—110,9	110—111	45,6

Таким образом, вступление нитрогруппы в нафталиновое ядро во всех случаях повышает активность галоида. Разработанные методы ана-



Рис. 3. Процент превращения при нагревании в течение 1 часа: 1 — с пиперидином при 50°, 2 — с пиперидином медным купоросом при 125°.

лиза позволили провести сопоставление подвижности галоида и в случаях малой его активности. Оказалось, что все 14 изомерных нитро-бром-нафталинов могут быть расположе- ны по своей актив- ности в непрерывный ряд. 2- и 4-нитро- 1-бром-нафталины и 1 и 3-нитро-2-бром-нафталины реагируют с пиперидином ниже 100° в отсутствие катализатора; 3-нитро-2-бром-нафталин, 8-нитро-1-бром-нафталин и 4-нитро-2-бром-нафталин занимают промежуточное положение; остальные оказываются менее активными.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей  
им. К. Е. Ворошилова

Поступило  
17 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. Vorländer, Ber., 52, 263 (1919). <sup>2</sup> V. Vesely, M. Jakes, Bull. Soc. Chim. France, [4], 33, 954 (1923). <sup>3</sup> В. Н. Уфимцев, ЖОХ, 5, 653 (1935); 7, 2402 (1937); 16, 747 (1946); Усп. хим., 12, 227 (1943); Ber., 69, 2188 (1936). <sup>4</sup> Ю. Залкинд, ЖОХ, 1, 151 (1931). <sup>5</sup> N. McLeish, N. Campbell, J. Chem. Soc., 1103 (1937). <sup>6</sup> E. Berliner, M. J. Quinn, P. J. Edgerton, J. Am. Chem. Soc., 72, 5305 (1950). <sup>7</sup> H. G. Rule, A. J. G. Barnett, J. Chem. Soc., 2728 (1932). <sup>8</sup> E. Erlenmeyer, Ann., 137, 327 (1866). <sup>9</sup> W. A. Davis, Chem. News, 74, 302 (1896). <sup>10</sup> H. H. Hodgson, R. L. Elliott, J. Chem. Soc., 1151 (1936). <sup>11</sup> H. H. Hodgson, R. L. Elliott, ibid., 1705 (1934).