

Ю. А. БАСКАКОВ и Н. Н. МЕЛЬНИКОВ

СИНТЕЗ α -НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА, МЕЧЕННЫХ C^{14} В КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЕ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 22 III 1954)

Стимулятор роста α -нафтилуксусная кислота рекомендована для обработки фруктовых деревьев (¹⁻³), укоренения растений при черенковании (⁴) и многих других целей (⁵). Метиловый эфир α -нафтилуксусной кислоты является хорошим средством торможения прорастания клубней картофеля при их длительном хранении (⁶). С целью изучения поведения в растениях α -нафтилуксусной кислоты и ее метилового эфира нами была предпринята работа по синтезу этих соединений, меченных в карбоксиле радиоактивным углеродом C^{14} .

Из описанных в литературе способов получения α -нафтилуксусной кислоты для нашего случая наиболее удобна реакция α -нафтилхлорметана с солями синильной кислоты с последующим омылением α -нафтилацетонитрила в кислой среде. В этом случае меченная в карбоксиле α -нафтилуксусная кислота получается всего лишь в две стадии. Метиловый эфир α -нафтилуксусной кислоты, меченный C^{14} в карбоксиле, с хорошим выходом, получается при этерификации кислоты метиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

Необходимый для синтеза α -нафтилацетонитрила α -нафтилхлорметан получается хлорметилированием нафталина формалином и хлористым водородом. После уточнения условий нами рекомендуется следующая рецептура получения указанных соединений.

Получение α -нафтилхлорметана. К смеси 27 г 30% водного раствора формальдегида с 40 г соляной кислоты (d 1,16), находящейся в 250-миллилитровой трехгорлой колбе, прибавляется 20 г серной кислоты (d 1,84). После прибавления серной кислоты к смеси добавляется 25 г растертого в порошок нафталина, и температура реакционной смеси при непрерывном перемешивании поднимается до 58—60°. При этой температуре реакционная смесь насыщается газообразным хлористым водородом в течение не менее 4 час. По окончании насыщения хлористым водородом смесь нагревается при хорошем перемешивании при 58—60° в течение 16 час. от начала реакции. По окончании реакции выделившееся масло отделяют от нижнего кислого слоя и к нему добавляется 20 мл дихлорэтана. Дихлорэтановый раствор α -нафтилхлорметана промывают водой и 5% раствором аммиака до нейтральной или слабо щелочной реакции и оставляют на ночь в делительной воронке для отстаивания. После отстаивания дихлорэтановый слой отделяется и отгоняется дихлорэтан, а остаток подвергается фракционной перегонке в вакууме (15 мм рт. ст.) из колбы Кляйзена с дефлегматором. Собираются отдельно две фракции: при 90—100° отгоняется нафталин (4—4,5 г), а при 152—155° в количестве 24,7 г (72—75%) перегоняется α -нафтилхлорметан.

В колбе остается высококипящая фракция (3—3,5 г), состоящая из полихлорметилнафталинов. Исходные реактивы для получения α -нафтилхлорметана не должны содержать солей железа, в противном случае весь нафтилхлорметан превращается в густую смолистую массу.

Вредное влияние хлорного железа на ход реакции предотвращается

добавлением к реакционной смеси 1—2 г металлической ртути. При этом выход α -нафтилхлорметана увеличивается до 28,6—29 г или 83—84,5%. Полученный α -нафтилхлорметан достаточно чист и при длительном стоянии или внесении затравки закристаллизовывается почти полностью.

Получение α -нафтилуksусной кислоты. В 250-миллилитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещается раствор 2,22 г 90% цианистого натрия в 3 мл воды, содержащей NaC^{14}N . Колбу погружают в водяную баню, нагретую до 80° , и за один прием через капельную воронку прибавляют раствор 6,3 г α -нафтилхлорметана в 15 мл этилового спирта. После добавления нафтилхлорметана нагревание смеси продолжают при перемешивании в течение 3 час., затем добавляют 150 мл теплой воды. Выделившийся нитрил отделяют в делительной воронке и переносят в круглодонную колбу емкостью 50 мл, куда добавляют 10 мл уксусной кислоты, 5 мл воды и 8 мл серной кислоты. Полученную смесь нагревают на масляной бане до 125° до образования бесцветного однородного раствора. Затем температуру бани поднимают до 150° и реакционную смесь при этой температуре выдерживают в течение 1 часа. При этом происходит расслаивание реакционной смеси.

Содержание колбы по окончании гидролиза выливают в химический стакан, содержащий 250 мл воды, и выделившийся осадок отфильтровывают, промывают 30 мл воды и затем растворяют в смеси 10 мл концентрированного раствора аммиака и 150 мл воды. Полученный раствор осторожно нейтрализуют на лакмус 10% соляной кислотой. Смолу и нейтральные примеси, выделившиеся в осадок, отфильтровывают, и прозрачный фильтрат переносят в химический стакан и подкисляют добавлением 5 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь охлаждают льдом, α -нафтилуksусную кислоту отфильтровывают и промывают 3 раза ледяной водой, взятой порциями по 10 мл. Промытую и отжатую на фильтре α -нафтилуksусную кислоту сушат при температуре $70\text{--}80^\circ$ до постоянного веса. Выход α -нафтилуksусной кислоты (имеющей т. пл. 131°) 5 г, или 75,2%, считая на α -нафтилхлорметан, или 67,7%, считая на взятый в реакцию цианистый натрий.

Получение метилового эфира α -нафтилуksусной кислоты. В колбу емкостью 15—20 мл помещают 2 г α -нафтилуksусной кислоты, 2,5 г метилового спирта и 0,5 г серной кислоты. Первые 2 часа колбу часто встряхивают, а затем оставляют стоять сутки. Через 15 мин. после начала реакции реакционная смесь мутнеет и начинается ее расслаивание. Через сутки смесь переносят в делительную воронку, добавляют 50 мл воды и 10 мл бензола. Верхний бензольный слой отделяют и промывают последовательно 15 мл 5% водного раствора соды и 15 мл воды. Промытый бензольный раствор сушат над серноокислым магнием и затем переносят в колбу Вюрца, снабженную капилляром и присоединенную к водоструйному насосу, бензол отгоняется при нагревании на водяной бане, и в остатке получается метиловый эфир α -нафтилуksусной кислоты в виде бесцветной маслянистой жидкости. Эфир имеет константы: т. кип. $182\text{--}184^\circ$ при 18 мм рт. ст., d_{20}^{25} 1,1459; n_D^{20} 1,5975. Выход 2,05 г, или 95,3%, считая на α -нафтилуksусную кислоту.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
17 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Ракитин, Уменьшение предуборочного опадения плодов у яблони и груши, Изд. АН СССР, М., 1952. ² В. П. Строгонов, ДАН, 73, 601 (1950). ³ Ю. В. Ракитин, Л. М. Критская, ДАН, 80, 453 (1951). ⁴ Р. Х. Турецкая, Приемы ускоренного размножения растений путем черенкования, Изд. АН СССР, 1948. ⁵ Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Усп. хим., 23, 142 (1954). ⁶ Ю. В. Ракитин, А. В. Крылов, Руководство по задержке прорастания клубней картофеля при хранении и транспортировке, Изд. АН СССР, М., 1952.