Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

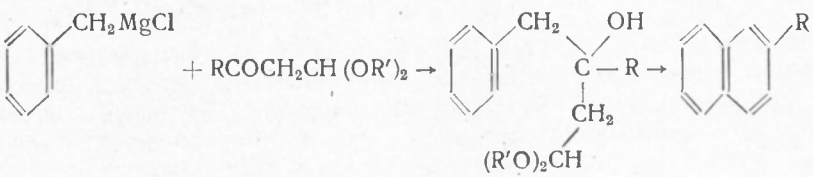
ХИМИЯ

Н. К. КОЧЕТКОВ, Э. Е. НИФАНТЬЕВ и академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

НОВЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИНОВ

Из существующих синтезов нафталинового ядра, служащих для получения соединений с фиксированным положением заместителей и, в частности, для синтеза различных алкилнафталинов, в настоящее время применяется почти исключительно метод, основанный на конденсации янтарного ангидрида или его замещенных с производными бензола. Этот метод, называемый иногда синтезом Хеуорзса, имеет достаточно общий характер, но отличается многостадийностью, связанной с переводом бензоилпропионовых кислот через γ-арилмасляные в замещенные тералоны и, далее, в нафталины.

В настоящей работе мы сообщаем первые данные по новому синтезу производных нафталина на основе замещенных хлористых бензилов и легко доступных β-кетоацеталей, синтез которых был ранее разработан в нашей лаборатории (1). Мы воспользовались для этой цели взаимодействием β-кетоацеталей с магнийорганическими соединениями (2) с последующей циклизацией продукта реакции. При взаимодействии хлористого бензилмагния с ацеталем β-кетоальдегида получается ацеталь соответствующего β-оксиальдегида, который далее без выделения в индивидуальном состоянии подвергается циклодегидратации, в результате которой образовывается соответствующий β-алкилнафталин:



$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_5H_{11}.$

Взаимодействие магнийорганического соединения с кетоацеталем проходит достаточно гладко в обычных условиях реакции Гриньяра, однако получающийся при этом оксиацеталь не удается выделить в чистом виде, так как при перегонке он изменяется, что связано, вероятно, с дегидратацией. Для дальнейшего его использования в очистке полученного вещества нет необходимости и, напротив, удобнее подвергать циклизации неперегнанный продукт реакции. Последняя может быть осуществлена действием различных конденсирующих средств. На примере получения β-метилнафталина мы исследовали эту реакцию подробнее. Нами испытывались в различных условиях в качестве конденсирующих средств 65% и концентрированная серная кислота, раствор бромистого водорода в уксусной кислоте, хлорокись фосфора, полифосфорная кислота и смесь 80% фосфорной и концентрированной серной кислот. Полученные результаты сведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, наилучшие результаты дает применение смеси серной и фосфорной кислот или полифосфор-

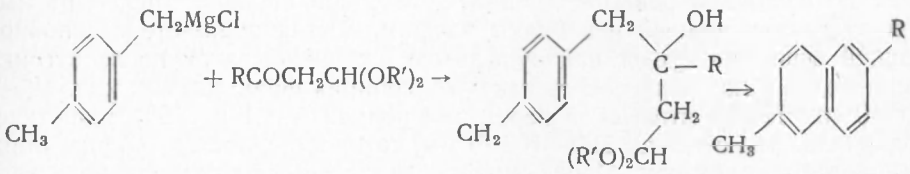
ной кислоты; удовлетворительные результаты получены также при циклизации раствором бромистого водорода, однако в этом случае выделение продукта реакции затрудняется.

Оказалось, что реакция применима также к другим кетоацеталям и по аналогичной схеме удается получить другие β-алкилнафталины; нами этим способом получены β-этил- и β-амилнафталин. Константы всех полученных соединений, а также константы их производных полностью совпали с данными, известными для них из литературы. Выходы полученных соединений составляют 25—30%, считая на исходный хлористый бензил. Мы использовали также и замещенные хлористые бензилы, легко доступные путем хлорметилирования гомологов бензола. Так, на основе *n*-метилбензилхлорида по той же схеме нами были получены 2,6-диметилнафталин и 2-метил-6-пропилнафталин с выходами 25—35%:

Таблица 1

Получение β-метилнафталина

Конденсирующее средство	Условия реакции	Выход β-метилнафталина в %
65% H_2SO_4	Перемешивание при комнатной т-ре, 15 мин. при 60°	Незначит.
Концентр. H_2SO_4	Перемешивание при комнатной т-ре, 15 мин. при 30°	15
Полифосфорная кислота	Смешивание при охлаждении, постепенный подъем т-ры до 60°	24
HBr в уксусной кислоте	Постепенное нагревание до кипения, кипячение 3 мин.	25
$POCl_3$	30 мин. при комнатной т-ре	17
Смесь $H_2SO_4 : H_3PO_4$ (3 : 2)	Нагревание 40 мин. при 65°	25



$R = CH_3,\ C_3H_7$

Наконец, исходя из 2,4-диметилбензилхлорида и ацеталя ацетоацетальдегида, был получен 1, 3, 7-триметилнафталин. В этом случае реакция идет сложнее и продукт реакции удобнее выделять в виде пикрата, выход которого составляет 11%. Причиной осложнений является, очевидно, первая стадия синтеза — реакция Гриньяра, так как в качестве побочного продукта выделено кристаллическое вещество, по всей видимости, 2, 2′, 4, 4′-тетраметилдибензил, образовавшийся в результате реакции Вюрца во время получения магнийорганического соединения.

Приведенный в этом сообщении новый и достаточно общий синтез нафталинов удобен благодаря доступности исходного материала и простоте осуществления, что выгодно отличает его от существующих методов. Так, например, 1, 3, 7-триметилнафталин, полученный нами в две стадии, был ранее получен Ружичкой [3] синтезом в 13 стадий. Найденная нами реакция является новым примером ароматической циклодегидратации. Замыкание цикла сводится к электрофильному замещению имеющегося ароматического ядра, происходящему в присутствии кислого катализатора. Пока мы не можем сказать, происходит ли в условиях реакции предварительный гидролиз с образованием альдегидной группы, или циклизации подвергается непосредственно сам ацеталь, однако первое предположение кажется более вероятным. Эта реакция может, таким образом,

служить новым методом наращивания ароматического ядра и, повидимому, представляет существенный интерес для синтеза полициклических систем, что является предметом нашей дальнейшей работы.

Экспериментальная часть

Необходимые для синтеза β-кетоацетали получились по описанному ранее методу ([1]) обработкой соответствующих алкил-β-хлорвинилкетонов спиртовой щелочью. Впервые получены: диметиловый ацеталь пропионилацетальдегида, т. кип. 68—69°/10 мм, выход 62%; диметиловый ацеталь бутироилацетальдегида, т. кип. 80—81°/11 мм, выход 71%; диметиловый ацеталь капроилацетальдегида, т. кип. 111—112°/14 мм, выход 75%.

β-Метилнафталин. К 2,57 г магния в 12 мл эфира постепенно добавляется 12 г хлористого бензила в 50 мл эфира. По окончании реакции смесь нагревается несколько минут до кипения, охлаждается до комнатной температуры, и добавляется раствор 10,0 г диметилового ацеталя ацетоацетальдегида в 30 мл эфира. Затем содержимое колбы энергично перемешивается 15 мин. при комнатной температуре и 15—20 мин. при кипячении и реакционная смесь разлагается насыщенным раствором хлористого аммония, эфирный слой отделяется, водный извлекается эфиром, соединенные вытяжки сушатся над сульфатом натрия и эфир отгоняется. Маслообразный остаток помещается в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, и при охлаждении льдом добавляется смесь 18 г концентрированной серной и 12 г 80% фосфорной кислот. По окончании прибавления охлаждение снимают, перемешивают 10—15 мин. при комнатной температуре, поднимают в течение 10 мин. температуру до 65° и выдерживают при этой температуре еще около 10 мин. По охлаждении осторожно добавляют воду, доводят до щелочной реакции добавлением едкой щелочи, маслообразный слой отделяют, водный извлекают эфиром. Вытяжку вместе с основной порцией вещества сушат над сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира подвергают перегонке в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 105—120°/10 мм. После вторичной перегонки получают 2,1 г (25% теоретического) вещества с т. кип. 100—102°/9 мм, которое полностью закристаллизовывается в приемнике. После перекристаллизации из петролейного эфира — бесцветные кристаллы с т. пл. 35—36°. Смешанная проба с заведомым образцом β-метилнафталина депрессии температуры плавления не дает.

	Найдено %:	C 92,90; 92,97;	H 7,24; 7,29
$C_{11}H_{10}$.	Вычислено %:	C 92,96;	H 7,04

Литературные данные ([4]): т. кип. 241°, т. пл. 34,3°.

Пикрат получен в спирте. Желтые иглы с т. пл. 116—117° (из спирта). Смешанная проба с пикратом β-метилнафталина депрессии температуры плавления не дает. Литературные данные ([5]): т. пл. 116—117°.

β-Этилнафталин получен аналогично из 2,35 г магния 11,9 г хлористого бензила и 11,0 г диметилового ацеталя пропионилацетальдегида. Циклизация осуществлялась под действием смеси 17 г концентрированной серной и 11 г 80% фосфорной кислот, температура реакционной смеси доводилась до 74°. После первой перегонки собиралась фракция с т. кип. 113—119°/9 мм. Повторная перегонка дала 3 г (25,5% теоретического) бесцветного маслообразного вещества с т. кип. 257—259°, n_D^{20} 1,5978, d_4^{20} 0,9223.

	Найдено %:	C 92,04; 91,93;	H 7,95; 7,94
$C_{12}H_{12}$.	Вычислено %:	C 92,31;	H 7,69

Литературные данные ([4]): т. кип. 258°, n_D^{20} 1,5999, d_4^{20} 0,922.

Пикрат получен в спирте, желтые иглы с т. пл. 77° (из спирта). Литературные данные ([5]): т. пл. 77°.

β-Амилнафталин. Получен аналогично из 3,5 г магния, 17,7 г хлористого бензила и 21,0 г диметилового ацетеля капроилацетальдегида. Циклизация проводилась смесью 26 г концентрированной серной и 18 г 80% фосфорной кислот, температура смеси доводилась до 74°. После первой перегонки собиралась фракция с т. кип. 162—175°/20 мм. Повторная перегонка дала 6,6 г (30% теоретического) маслообразного вещества с т. кип. 143—145°/8 мм, n_D^{20} 1,5663, d_4^{20} 0,9562.

Найдено %: C 90,72; 90,68; H 9,36; 9,17
$C_{15}H_{18}$. Вычислено %: C 90,85; H 9,15

Литературные данные ([6]): т. кип. 310°, n_D^{20} 1,5694, d_4^{20} 0,956.

Кристаллизационное соединение с тринитробензолом получено в спирте, желтые кристаллы с т. пл. 75° (из спирта). Литературные данные ([5]): т. пл. 74°.

2,6-Диметилнафталин. Получен аналогично из 2,2 г магния, 16,0 г *n*-хлорметилтолуола ([7]) и 12,0 г диметилового ацеталя ацетоацетальдегида. Циклизация проводилась смесью 18 г серной и 12 г фосфорной кислот, температура смеси доводилась до 80°. После перегонки собирают фракцию с т. кип. 155—170°/10 мм, которую переводят в пикрат, обрабатывая горячим спиртовым раствором пикриновой кислоты. Выпавший пикрат (8,8 г) разлагался теплым раствором аммиака. Выход 2,6-диметилнафталина 3,75 г (26,5% теоретического). После возгонки — бесцветные иглы с т. пл. 110°.

Найдено %; C 92,31; 92,41; H 7,84; 7,86
$C_{12}H_{12}$. Вычислено %: C 92,31; H 7,69

Литературные данные ([8]): т. пл. 110—111°.

Пикрат получен в спирте, желтые иглы с т. пл. 141° (из спирта). Литературные данные ([5]): т. пл. 141—142°.

2-Метил-6-пропилнафталин. Получен аналогично из 4,15 г магния, 24,7 г *n*-хлорметилтолуола и 21,0 г диметилового ацеталя бутироилацетальдегида. Циклизация проводилась смесью 36 г серной и 24 г фосфорной кислот. При первой перегонке собиралась фракция с т. кип. 145—158°/15 мм. Повторная перегонка дала 8,5 г (35% теоретического) бесцветного маслообразного вещества с т. кип. 155—156°/15 мм, n_D^{20} 1,5771, d_4^{20} 0,9663.

Найдено %: C 90,96; 90,87; H 8,91; 8,99
$C_{14}H_{18}$. Вычислено %: C 91,25; H 8,75

Пикрат получен в спирте, желтые иглы с т. пл. 78° (из спирта).

Найдено %: N 9,90; 10,23
$C_{20}H_{19}O_7N_3$. Вычислено %: N 10,15

1. 3, 7-Триметилнафталин. Получен аналогично из 2,8 г магния, 16,0 г 2,4-диметилбензилхлорида ([9]) и 12,0 г диметилового ацеталя ацетоацетальдегида. Полученный после отгонки эфира оксиацеталь циклизовался в 200 мл полифосфорной кислоты перемешиванием при комнатной температуре 10 мин. и нагреванием 20 мин. при 50—60°, смесь выливалась в воду, извлекалась эфиром, вытяжки сушились над сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме, собиралась фракция с т. кип. 133—158°/12 мм *, которая переводилась в пикрат об-

* При дальнейшей перегонке из реакционной смеси можно выделить кристаллическое вещество с т. пл. 127°, являющееся, вероятно, 2,2′,4,4′-тетраметилдибензилом.

работкой горячим насыщенным раствором пикриновой кислоты. Выделившийся пикрат после перекристаллизации из метанола представляет собою оранжевые иглы с т. пл. 140—141°. Выход 4,0 г (11% теоретического).

Найдено %: N 11,20; 11,33
$C_{19}H_{17}O_7N_3$. Вычислено %: N 10,77

Литературные данные: ([3]) т. пл. 142°; ([10]) т. пл. 144°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 395 (1951). [2] C. Price, J. Pappalardo, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2613 (1950). [3] L. Ruzicka, L. Ehmann, Helv. Chim. Acta **15**, 140 (1932). [4] S. Morell, G. Pickering, J. Smith, J. Inst. Petrol., **34**, 677 (1948). [5] Ю. Г. Мамедалиев, Ш. Т. Ахметов, Усп. хим., **23**, 876 (1954). [6] A. Bailey, G. Pickering, J. Smith, J. Inst. Petrol., **35**, 103 (1949). [7] П. П. Шорыгин., А. В. Богданова, ЖПХ, **11**, 1217 (1938). [8] A. Bailey, et al., J. Inst. Petrol., **33**, 503 (1947). [9] J. Braun, O. Nelles, Ber., **67B**, 1094 (1934). [10] O. Kruber, Ber., **72B**, 1972 (1939).