Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ХИМИЯ

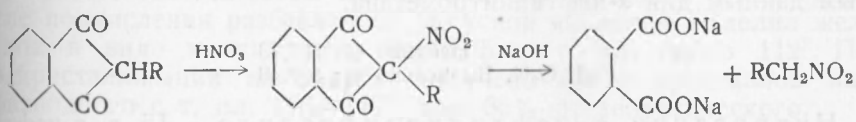
Л. ЗАЛУКАЕВ и Э. ВАНАГ

ПОЛУЧЕНИЕ α-НАФТИЛНИТРОМЕТАНА И 4-НИТРО-α-НАФТИЛНИТРОМЕТАНА

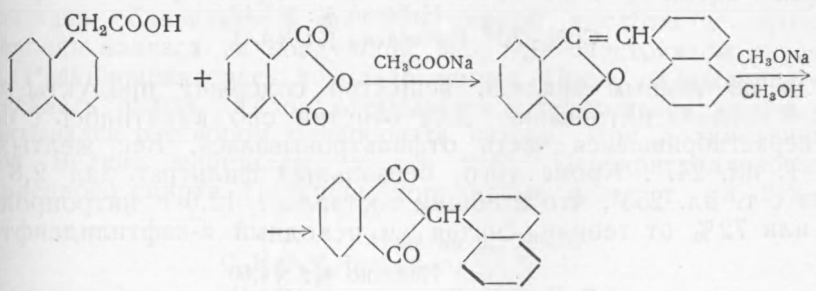
(Представлено академиком И. Н. Назаровым 1 IV 1955)

α-Нафтилнитрометан является трудно доступным соединением; имеется лишь единственная работа, посвященная его синтезу ([1]), где в качестве исходных веществ для его получения используются α-нафтилацетонитрил, этилнитрат и этилат натрия. Производные α-нафтилнитрометана с заместителями в ядре неизвестны вообще.

Одним из нас был разработан общий метод получения соединений с нитрометильной группой по схеме



Исходный в наших опытах α-нафтилиндандион-1,3 был получен из ныне легко доступной и производимой в промышленном масштабе α-нафтилуксусной кислоты по описанным в литературе приемам ([3], [4]):



Выход дикетона в пересчете на нафтилуксусную кислоту 67%. (4-нитро-α-нафтил)индандион-1,3 был получен нитрованием фталида с последующей изомеризацией последнего в дикетон метилатом натрия.

Положение нитрогруппы доказано окислением нитрофталида и конечного нитропроизводного. В обоих случаях констатирована 4-нитро-α-нафтойная кислота.

Экспериментальная часть

1. Нитрование 2-(α-нафтил)индандиона-1,3. 3,25 г дикетона растворялись в 70 мл ледяной уксусной кислоты при нагревании, к раствору добавлялась нитрующая смесь из 4 мл азотной кислоты уд. веса 1,52 и 8 мл ледяной уксусной кислоты. При охлаж-

дении выпадает 2-нитро-2-(α-нафтил)индандион-1,3. Выход 2,15 г, или 57% от теории. Т. пл. 156°.

Найдено %: N 4,42
$C_{19}H_{11}O_4N$. Вычислено %: N 4,41

В данном случае приводится наиболее типичный выход. В общем же он колеблется в пределах 52—60% и даже в одном случае составлял 77%. Можно с таким же успехом применять и азотную кислоту уд. веса 1,38.

2. Получение α-нафтилнитрометана. 10,3 г 2-(α-нафтил)-2-нитроиндандиона-1,3 растворялись в 300 мл 5% водного раствора едкого натра с применением механической мешалки. Растворение продолжалось около 6 час., после чего щелочный раствор отфильтровывался и подкислялся разбавленной уксусной кислотой. Осадок мазеобразной консистенции после стояния в течение ночи полностью затвердел в коричневый кристаллический порошок.

После промывки водой и сушки при комнатной температуре получено 5,2 г сравнительно чистого α-нафтилнитрометана.

Найдено %: N 8,01
$C_{11}H_9O_2N$. Вычислено %: N 7,49

После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получено 3,4 г желтых пластинок с т. пл. 71—72°, что соответствует литературным данным для α-нафтилнитрометана.

Найдено %: N 7,73
$C_{11}H_9O_2N$. Вычислено %: N 7,49

3. Нитрование α-нафтилиденфталида. 15 г α-нафтилиденфталида обливались смесью 50 мл ледяной уксусной кислоты и 90 мл азотной уд. веса 1,34. Взвесь нагревалась на водяной бане до 40—45° в течение 5 мин., после чего желтый кристаллический осадок отсасывался и высушивался. Вес 15,2 г. Т. пл. около 230°

Найдено %: N 5,13
$C_{19}H_{11}O_4N$. Вычислено %: N 4,41

Судя по данным анализа, вещество содержит продукты более высокой степени нитрования. Для очистки оно кипятилось с бензолом, нерастворившаяся часть отфильтровывалась. Вес желтых игл 9,8 г. Т. пл. 247°. Кроме того, бензольный фильтрат дал 2,8 г вещества с т. пл. 253°, что в общем составляет 12,6 г нитропроизводного, или 72% от теории, считая на исходный α-нафтилиденфталид.

Найдено %: N 4,50
$C_{19}H_{11}O_4N$. Вычислено %: N 4,41

После нескольких перекристаллизаций вещество имеет т. пл. 257°, однако продукт с т. пл. 247—253° дает такой же выход дикетона, как и совершенно чистый.

Вещество хорошо растворимо в горячем бензоле, откуда его можно перекристаллизовать. Плохо растворимо в спирте и бензоле.

4. Получение 2-(4-нитро-α-нафтил)индандиона-1,3. Изомеризация велась примерно тем же способом, что и при α-нафтильном производном. 5 г нитрофталида обливались 25 мл 3% метилата натрия, к темнофиолетовому раствору добавлялось 12 мл метанола, смесь кипятилась на водяной бане 30 мин., после чего выливалась в воду. Кровавокрасный раствор фильтровался и подкислялся разбавленной соляной кислотой. Получено в конечном итоге 4,65 г технического продукта, который после перекристаллизации из ледяной

уксусной кислоты дал 3,52 г, или 70% от теории, сероватых пластинок дикетона с т. пл. 203—204°.

Найдено %: N 4,48
$C_{19}H_{11}O_4N$. Вычислено %: N 4,41

5. Получение 2-нитро-2-(4-нитро-α-нафтил)-индандиона-1,3. 19 г (4-нитро-α-нафтил)-индандиона-1,3 обливались 220 мл ледяной уксусной кислоты, смесь нагревалась до 45° и приливались 220 мл азотной кислоты уд. веса 1,34, после чего смесь взбалтывалась и снова осторожно нагревалась до начала выделения коричневых окислов азота. После охлаждения под проточной водой кристаллический осадок отсасывался и промывался спиртом. После перекристаллизации из уксусной кислоты получено 16 г нитропроизводного. Т. пл. 165—166°. Выход 74% от теоретического.

Найдено %: N 7,76
$C_{19}H_{10}O_6N_2$. Вычислено %: N 7,73

6. Получение (4-нитро-α-нафтил)-нитрометана. 11 г полученного по предыдущей прописи нитропроизводного тщательно растирались в ступке, обливались 200 мл 5% водного раствора едкого натра и при комнатной температуре с механическим перемешиванием выдерживались 6 час. Прозрачный раствор отфильтровывался от нерастворившегося вещества. Вес последнего составлял 0,4 г. Фильтрат после подкисления разбавленной уксусной кислотой выделил желтый осадок в виде мелких игл. Вес 5,75 г, т. пл. около 112°. После перекристаллизации из спирта получено 4,5 г кристаллов нитропроизводного с т. пл. 116—117°, или 66% от теоретического.

Найдено %: N 12,07
$C_{11}H_8O_4N_2$. Вычислено %: N 12,07

7. Получение 4-нитро-α-нафтойной кислоты из (4-нитро-α-нафтил)-нитрометана. 0,5 г (4-нитро-α-нафтил)-нитрометана обливались 5 мл 80% серной кислоты и осторожно нагревались полчаса на воздушной бане при постоянном перемешивании. Реакционная смесь довольно темная. После охлаждения смесь разбавлялась водой, осадок отсасывался и промывался водой, затем обрабатывался раствором бикарбоната натрия. При подкислении выпадают мелкие кристаллы, т. пл. 216°. Перекристаллизовано из разбавленного спирта. Получены коричневые иглы, т. пл. 219—220°

Найдено %: N 6,50
$C_{11}H_7O_4N$. Вычислено %: N 6,45

что соответствует литературным данным для 4-нитро-α-нафтойной кислоты.

Институт химии
Академии наук Латвийской ССР

Поступило
10 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Wislicenus, H. Wren, Ber., 98, 508 (1905). [2] Л. П. Залукаев, Изв. АН Латв. ССР, 8, 1303 (1951); 1, 147 (1952); 5, 91 (1954); 11, 111 (1953); 3, 101 (1954). [3] O. Blank, Ber., 29, 2375 (1896). [4] F. Nathanson, Ber., 26, 1574 (1893).