

## О НИТРОВАНИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОНОВ

### V. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В 2-ФЕНИЛЬНОМ ОСТАТКЕ\*

Б. В. АЛЕКСИЕВ и П. Г. НИШАНЯН

Высший химико-технологический институт (София)

Поступило 19 IX 1968

В настоящей работе проведены исследования по нитрованию 2,3-дизамещенных индонов, содержащих электроотрицательные заместители в 2-фенильном остатке. После насыщения окислами азота в четыреххлористом углероде, эфире или уксусной кислоте выделены бесцветные продукты аддитивного нитрования. Установлено, что они представляют собой 2,3-динитропроизводные исследованных индонов.

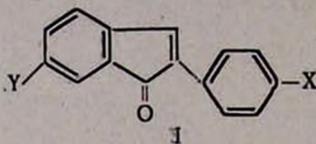
Нитрование окислами азота при повышенной температуре в уксусном ангидриде привело к получению некоторых нитрозамещенных индонов. На основании определения азота, ИК спектроскопии и хроматографического исследования продуктов их окисления марганцевокислым калием установлено, что нитрогруппа занимает 3'-положение в 2-фенильном остатке.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 21.

При взаимодействии 2,3-дизамещенных индонов с дымящей азотной кислотой [1] и окислами азота [2—6] получают соответствующие моно- (III) и динитрооксигидриндоны (IV). При нагревании в сухом состоянии или в растворе эти соединения неустойчивы, причем продукты типа (III) превращаются в исходные индоны, а соединения (IV) — в нитроиндоны. Главные усилия в наших предшествующих исследованиях были направлены к установлению закономерностей, определяющих степень нитрования и устойчивость [7] промежуточных нитрооксигидриндонов. Было установлено, что значительное влияние оказывают электроотрицательность заместителей во втором и третьем положениях [2—5], а также степень сопряжения и стерических эффектов [6] в индоновой молекуле. Был получен ряд нитроиндонов с нитрогруппой в арильном заместителе во втором и третьем положениях.

В настоящей работе мы задались целью подвергнуть нитрованию индоны, содержащие электроотрицательные заместители в 2-фенильном остатке. Остановились на соединениях типа (I).

\* Сообщение IV см. J. Prakt. Chem. (в печати).



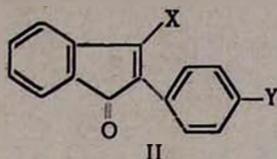
№ п/п	X	Y	Получено по	№ п/п	X	Y	Получено по
1	Br	H	[8]	6	Br	Br	[11]
2	J	H	[8]	7	SO <sub>3</sub> Na	H	[12]
3	CN	H	[9]	8	NH <sub>2</sub>	H	[13]
4	COOH	H	[9]	9	NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	[13]
5	OH	H	[10]				

Как видно, подобранные представители имеют один и тот же заместитель в третьем положении. Это позволяет сравнивать результаты, полученные при нитровании и определять влияние электроотрицательных заместителей в 2-фенильном остатке индоновой молекулы.

Опыты по нитрованию индонов проводили в двух направлениях: в первом — целью было получить и очистить промежуточные бесцветные продукты аддитивного нитрования, а во втором — соответствующие нитроиндоны.

Нитрование по первому направлению проводили путем продувания окислов азота (главным образом двуокиси азота) через растворы исследованных индонов при 0° или при комнатной температуре. В качестве растворителей применяли тетрахлорметан, эфир или уксусную кислоту (индон I—7 растворим только в уксусной кислоте). При этом растворы исследованных индонов обесцвечиваются, а при I—8 и I—9 наблюдается только просветление. Это показывает, что реакция протекает с почти количественным выходом. Выделение и очистка продуктов оказались связанными со значительными потерями. Все наши усилия выделить бесцветные продукты нитрования индонов I—7, I—8 и I—9 описанными в экспериментальной части методами остались безрезультатными. В остальных случаях получились ожидаемые бесцветные или бледножелтые кристаллические соединения.

По принятой методике попробовали получить бесцветные промежуточные продукты и из другой группы индонов (II). Нитрование этих соединений было изучено в наших предшествующих работах, но промежуточных продуктов тогда нам не удалось выделить (только из соединения II—7 получили производное типа IV). Теперь установили, что при продувании окислов азота в указанных выше условиях растворы этих индонов только частично просветляются; получают оранжевокрасно окрашенные смолистые продукты, из которых успели получить бесцветные кристаллические продукты только в случае индонов II-1, II-2, II-7,



№ п/п	X	Y	Получено по	№ п/п	X	Y	Получено по
1		H	[14]	5		NO <sub>2</sub>	[4]
2		H	[15]	6		H	[4]
3		H	[16]	7		H	[14]
4		H	[17]				

Выделенные бесцветные продукты нитрования всех исследованных индонов являются неустойчивыми соединениями. При длительном хранении и особенно при нагревании в твердом состоянии или в растворе они распадаются. При температуре на 10—20° ниже точки плавления они начинают темнеть, плавятся с бурным разложением и выделением красных окислов азота и превращаются в интенсивно окрашенные расплавы. Для исследования продуктов распада бесцветные соединения разлагали количественно. Это достигалось их 4—6 часовым кипячением в спиртовом или бензольном растворе до получения постоянной окраски. После обработки этих растворов получались в минимальном количестве смеси кислот (только в случае индона II-3 они преобладают) и продукты нейтрального характера.

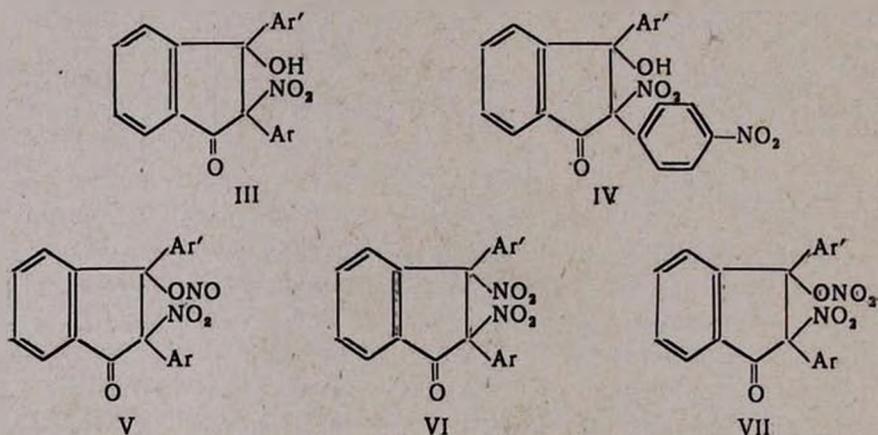
Мы доказали бумажно-хроматографически присутствие в кислотных смесях в большинстве случаев *o*-бензоилбензойной кислоты. Нейтральные вещества, полученные в результате распада бесцветных продуктов, не содержат азота и не дают характерной для нитроиндонов фиолетовой окраски со спиртовым едким кали. После хроматографирования на колонке и перекристаллизации было установлено, что они представляют собой исходные индоны, смешанные с небольшими количествами некристаллизирующихся смол.

Многочисленные определения процента азота по Дюма в полученных бесцветных продуктах показывали всегда более высокое со-

Армянский химический журнал, XXII, 1—3

держание, чем содержание, отвечающее одному атому азота для индонильного остатка. Когда определения были проведены со свежеполученными продуктами получились данные, соответствующие двум атомам азота на один индонильный остаток. Это, а также и разложение, сопровождаемое выделением окислов азота и образованием исходных индонов, указывает, что бесцветные продукты представляют собой соответствующие индоны, к двойной связи которых в пятичленном цикле присоединены элементы азотноватого ангидрида.

Как указывают результаты ряда авторов [18], присоединение окислов азота (чаще всего двуокиси азота или, соответственно, азотноватого ангидрида) к олефинам происходит в двух направлениях: в первом, протекающем чаще всего как основное направление, получаются динитросоединения. Второе направление приводит к нитронитритам, которые в процессе реакции окисляются до нитронитратов или гидролизуются до нитроалкоголей. В случае индонов эти продукты можно представить следующими формулами:



Учитывая легкую окисляемость и гидролизуемость нитронитритов (V), мы склонны отвергнуть нитронитритную структуру бесцветных продуктов. С другой стороны, содержание азота систематически оказывалось более близким к динитроструктуре (VI) и в пределах приемлемой экспериментальной ошибки — к нитронитратной структуре (VII). Легкая гидролизуемость нитронитратов дает основание считать самой вероятной структурой бесцветных продуктов структуру 2,3-динитро-2,3-дизамещенных гидриндонов (VI). С целью получения соответствующих нитроиндонов нитрование индонов I-1 I-6, провели в условиях, использованных в наших предшествующих исследованиях. После обычной обработки реакционных смесей, мы хроматографировали нейтральные вещества, полученные при разложении промежуточных продуктов кипячением в бензоле или спирте. Во всех случаях были получены исходные индоны. В случае индонов I-1, I-2 и I-5 получилось дополнительно еще по одному азотсодержащему продукту, весьма неустойчивому. При перекристаллизации они изме-

няются. Это особенно заметно у продуктов, полученных из соединений 1—5 и 1—1; они постепенно полностью превращаются в темную смолу и в бледножелтое вещество. Более основательно исследованы кристаллы, полученные из соединения 1—2, продукты же, полученные из индонов 1—1 и 1—5, имевшиеся в небольших количествах, были использованы в некоторых ориентировочных опытах. Все три продукта дают со спиртовым едким кали характерное для нитроиндонов фиолетовое окрашивание, а их ИК спектры указывают на присутствие нитро- и карбонильных групп (см. рис.). Элементарный состав продукта, полученного из соединения 1—2, соответствует формуле нитро-2-*п*-йодфенил-3-фенилиндона. Для определения положения нитрогруппы эти продукты, подобно соответствующим исходным индонам, подвергли окислению перманганатом калия. Кислоты, полученные в результате распада, хроматографировали на бумаге. При детекции хроматограмм обрызгиванием раствором индикатора все пробы указали на присутствие двух пятен в каждой из них.

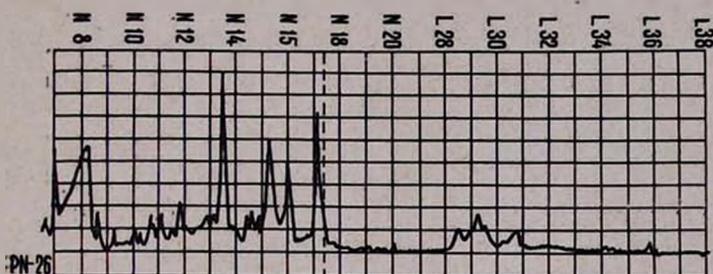


Рис. ИК спектр 2-(3'-нитро-4'-йодфенил)-3-фенилиндона в четыреххлористом углероде.

Пятно, более удаленное от старта, имело то же значение  $R_f$ , что и *о*-бензондбензойная кислота, примененная в качестве свидетеля. При следующей обработке тех же хроматограмм раствором хлористого олова в разбавленной соляной кислоте, сушке и окрашивании *п*-диметиламинобензальдегидом у трех азотсодержащих производных, проявились только пятна с меньшим значением  $R_f$ , между тем как пятна с большим  $R_f$ , а также пятна с меньшим  $R_f$ , образуемые продуктами окисления исходных индонов, уже не появились. Эти результаты показывают, что нитрогруппа находится в ядрах *пара*-бром-, йод- и -окси-бензойных кислот, образовавшихся при окислении из заместителя, находившегося в положении-2. Учитывая ориентирующее влияние атомов брома и йода и гидроксильной группы в 2-фенильном заместителе индонов, мы принимаем, что нитрогруппа занимает *о*-положение по отношению к этим заместителям. Следовательно продукт, полученный из соединения 1—2 представляет 2-(3'-нитро-4'-йодфенил)-3-фенилиндон. По аналогии вещества полученные при нитровании индонов 1—1 и 1—5 вероятно представляет собой 2-(3'-нитро-4'-бромфенил)-3-фенилиндон и 2-(3'-нитро-4'-оксифенил)-3-фенилиндон.

Таким образом, нитрование некоторых 2,3-дизамещенных индонов окислами азота в мягких условиях приводит к бесцветным продуктам со структурой, отличной от структуры, принимаемой для бесцветных продуктов, полученных из индонов, исследованных ранее; в то время как продукты, полученные ранее, рассматривались как нитрооксигидриндоны типа III и IV (т. е. аддукты индонов с элементами азотной кислоты), описанные в настоящей работе бесцветные продукты рассматриваем как динитрогидриндоны (т. е. аддукты индонов с элементами азотноватого ангидрина).

Несмотря на наличие одного заместителя в *п*-положении 2-фенильного остатка индонов 1—1, 1—2 и 1—5 оказалось возможным введение в этот остаток нитрогруппы. Этот результат, в сопоставлении с нашими предшествующими исследованиями [5], подтверждает еще раз, что в молекулах индонов электронная плотность наиболее высока в 2-фенильном остатке. Сильное лабализующее влияние гидроксильной группы делает возможным электрофильное замещение, хотя и в невыгодном, в стерическом отношении, положении. Значительные отрицательные индукционные и мезомерные эффекты циано- и карбоксильной групп, по-видимому, дезактивируют 2-фенильный остаток в такой мере, что не происходит заметного нитрования.

В случае соединений 1—1 и 1—2, имеющих в фенильном ядре атомы брома и йода, в динамических условиях мезомерный эффект этих заместителей вероятно увеличивается в достаточной степени, чтобы сделать возможным нитрование в том же ядре. При наличии атома брома в шестом положении (в конденсированном бензольном ядре) этот эффект очевидно недостаточен и нитрование не происходит.

### Экспериментальная часть

*Получение бесцветных продуктов при аддитивном нитровании индонов.* 0,1 г соответствующего индона растворяют в тетрахлорметане и в температурном интервале от 0 до 20° продувают окислы азота в течение 30 минут. При этом раствор просветляется или обесцвечивается. После 4-часового пребывания в атмосфере окислов азота, растворитель отгоняется под уменьшенным давлением. Остаток перекристаллизовывается на холоду растворением в бензоле и осаждением петролейным эфиром; получают бледножелтые до бесцветных игольчатые кристаллы или песчинки. Они плавятся (см. табл.) с разложением и выделением окислов азота. Для большинства исследованных представителей те же продукты получают и при аналогичном нитровании в среде эфира; при этом продукты осаждаются. Могут быть получены и нитрованием в среде уксусной кислоты, с последующим сливанием на воду, фильтрованием, промыванием осажденного продукта эфиром с последующей перекристаллизацией на холоду из бензол—петролейного эфира.

Таблица

Исходный индон	Молекулярная формула продукта нитрования (мол. вес)	Т. пл., °С	% N по Дюма (микро)	
			найдено	вычислено
2-п-бромфенил-3-фенилиндон (I—1)	$C_{21}H_{13}O_5N_2Br$ (453,3)	128	6,15	6,18
2-п-йодфенил-3-фенилиндон (I—2)	$C_{21}H_{13}O_5N_2I$ (500,2)	122	5,57	5,60
2-п-йодфенил-3-фенилиндон (I—2)	$C_{21}H_{12}O_5N_2I$ (453,2)	157—159	3,47	3,09
2-п-цианфенил-3-фенилиндон (I—3)	$C_{22}H_{13}O_5N_3$ (399,4)	130	10,47	10,51
2-п-карбоксифенил-3-фенилиндон (I—4)	$C_{22}H_{14}O_7N_2$ (418,4)	142	6,50	6,70
2-п-бромфенил-3-фенил-6-броминдон (I—6)	$C_{21}H_{13}O_5N_2Br_2$ (532,2)	140	5,23	5,26
2-п-оксифенил-3-фенилиндон (I—5)	$C_{21}H_{14}O_6N_2$ (390,4)	124	7,57	7,18
2-фенил-3-о-толилиндон (II—1)	$C_{22}H_{16}O_5N_2$ (388,4)	112	7,60	7,22
2-фенил-3-м-толилиндон (II—7)	$C_{22}H_{16}O_5N_2$ (388,4)	128	6,88	7,22
2-фенил-3-о-анизилиндон (II—2)	$C_{22}H_{16}O_6N_2$ (404,4)	129	6,92	6,93

Получение нитроиндонов из 2-п-бромфенил-3-фенил-(I—1), 2-п-йодфенил-3-фенил-(I—2) и 2-п-оксифенил-3-фенил-(I—5)-индонов. 0,5 г соответствующего индона растворяют в 25 мл уксусного ангидрида и при 60° через раствор продувают окислы азота в течение 30 минут. После обработки обычным способом [1] (в случае соединения I—5 промывание эфирного раствора проводится 5%-ным раствором бикарбоната натрия) нейтральный продукт кипятят в течение 5—6 часов в бензоле. Затем проводится хроматографирование на 25 г окиси алюминия (нейтральная, I-ой степени активности по Брокману) или на силикагеле (в случае I—5). В I-ой фракции проходят исходные индоны: 0,325 г I—1 (петролейный эфир), 0,372 г I—2 (петролейный эфир) и 0,353 г I—5 (бензол). Нитроиндоны вытекают во II-ой фракции: I—1 (петролейный эфир)—0,028 г оранжево-красных кристаллов с т. пл. 140—143° (выход 3,8—5,0%), I—2 (петролейный эфир)—0,055 г красных кристаллов с т. пл. 157—159° (выход 8,5—10,3%) и I—5 (смесь бензола и эфира в отношении 2:1)—0,089 г красных кристаллов с т. пл. 169—172° (выход 15,5%).

В ИК спектрах трех нитропроизводных наблюдаются линии, характерные для нитро- и карбонильной групп.

При дальнейшем элюировании из колонн вытекают некристаллизирующиеся продукты.

**Окислительный распад нитроиндонов.** Навески нитроиндонов и индонов в 0,002 г окислялись перманганатом калия в ацетоновом растворе при комнатной температуре [1]. После обычной обработки смесь образовавшихся кислот индона и соответствующего ему нитроиндона хроматографировалась параллельно на бумаге Ватмана № 4 выходящим способом с растворителем *n*-бутанол, насыщенным 1,5 *n*-аммиаком и карбонатом аммония [19]. Детекция проводилась опрыскиванием хроматограмм сначала 1%-ным спиртовым раствором бромфенолового зеленого или бромфенолового красного [20], а затем раствором хлористого олова в разбавленной соляной кислоте, сушкой и окрашиванием *n*-диметиламинобензальдегидом [21].

### ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԻՆԴՈՆՆԵՐԻ ՆԻՏՐՈՒՄ

#### V. 2-ՖԵՆԻԼԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈԲԱՏԱՍԱԿԱՆ ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Վ. ԱԼԵՔՍԻԵՎ, Բ. Գ. ՆՇԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո ւ ի ու մ

Որպես 2,3-երկտեղակալված ինդոնների նիտրման նախորդ ուսումնասիրությունների շարունակություն կատարված է 2-ֆենիլային ռադիկալում զանազան էլեկտրաբացասական խմբեր պարունակող ինդոնների նիտրում ազոտի օքսիդներով:

Ածխածնի տետրաքլորիդի, էթիլային եթերի կամ քացախաթթվի լուծույթի մեջ 0—20 աստիճանում ազոտի օքսիդներ բաց թողնելով ստացվել են I տիպի ինդոնների նիտրման անգույն պրոդուկտներ:

Հաստատված է, որ ներկա աշխատության մեջ նկարագրված անգույն պրոդուկտները VI տիպի դինիտրոհիդրինդոններ են, մինչև դեռ մեր նախորդ ուսումնասիրություններում ստացված նյութերն ընդունում ենք որպես նիտրոօքսիհիդրինդոններ (III և IV):

Նիտրումը ազոտի օքսիդներով 60-ի մոտ շեղմաստիճանում քացախաթթվի անհիդրիդի լուծույթում կատարելիս ստացված են նաև նիտրոինդոններ, որոնք նկարագրված չեն գրականության մեջ (տես աղյուսակ): Նրանց կառուցվածքը հաստատված է ազոտի անալիզով, ԻԿ սպեկտրոսկոպիայով, ինչպես նաև կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելու միջոցով ստացված քայքայման նյութերի քրոմատոգրաֆիայով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ч. Иванов, Б. Алексиев, ДАН СССР, 94, 57 (1954).
2. Б. Алексиев, Ч. Иванов, И. Юхновски, ДАН СССР, 149, 1315 (1963).
3. В. Alexiev, P. Nišanjan, С. г. Acad. bulg. Sci., 15, 845 (1962).
4. В. Alexiev, P. Nišanjan, С. г. Acad. bulg. Sci., 16, 169 (1963).
5. P. Nišanjan, L. Alexiev, С. г. Acad. bulg. Sci., 19, 623 (1966).
6. П. Нишанян, Б. Алексиев, Год. Хим.-техн. инст., 14, № 3 (1967).

7. Б. Алексеев, Ч. Иванов, И. Юховски, ДАН СССР, 150, 89 (1963).
8. В. Alexiev, J. Jordanov, C. r. Acad. bulg. Sci., 13, 183 (1960).
9. C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 58, 1328 (1936).
10. В. Stolanova-Ivanova, J. Vladovska, C. r. Acad. bulg. Sci., 11, 101 (1958).
11. C. Allen, J. Gates, J. Am. Chem. Soc., 65, 419 (1943).
12. D. Ivanoff, Tch. Ivanoff, C. r. Acad. Sci., 227, 1379 (1948).
13. Ч. Иванов, Б. Алексеев, ДАН СССР, 106, 275 (1956).
14. D. Dolev, J. Pharmacy and Pharmacol., 1, 401 (1949).
15. I. Juhnowski, C. Ivanov, J. Vladovska, C. r. Acad. bulg. Sci., 20, 449 (1967).
16. A. Löwenbein, G. Ulich, Ber., 58, 2662 (1925); C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 54, 2487 (1932).
17. R. Welss, R. Sauer mann, Ber. 58, 2736 (1925).
18. В. Перекалин, А. Сопова, Непредельные нитросоединения, изд. „Химия“, Москва, 1966, 11—18; 55; 153—157.
19. M. Fewster, D. Hall, Nature, 168, 78 (1951).
20. Р. Блок, Л. Лестранж, Г. Цвейг, Хроматография на бумаге, ИЛ, Москва, 1954, 136.
21. G. Smith, C. Worrel, Arch. Biochem., 28, 1 (1960).