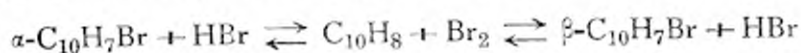


КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

IV. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ МОНОХЛОРНАФТАЛИНОВ МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

Н. Н. Ворожцов мл. и В. А. Коптюг

Голландские исследователи [1], изучавшие изомеризацию монобромнафталинов в присутствии хлорного железа, полагали, что это превращение обуславливается как при жидкофазной, так и при парофазной изомеризации обратимостью процесса бромирования.



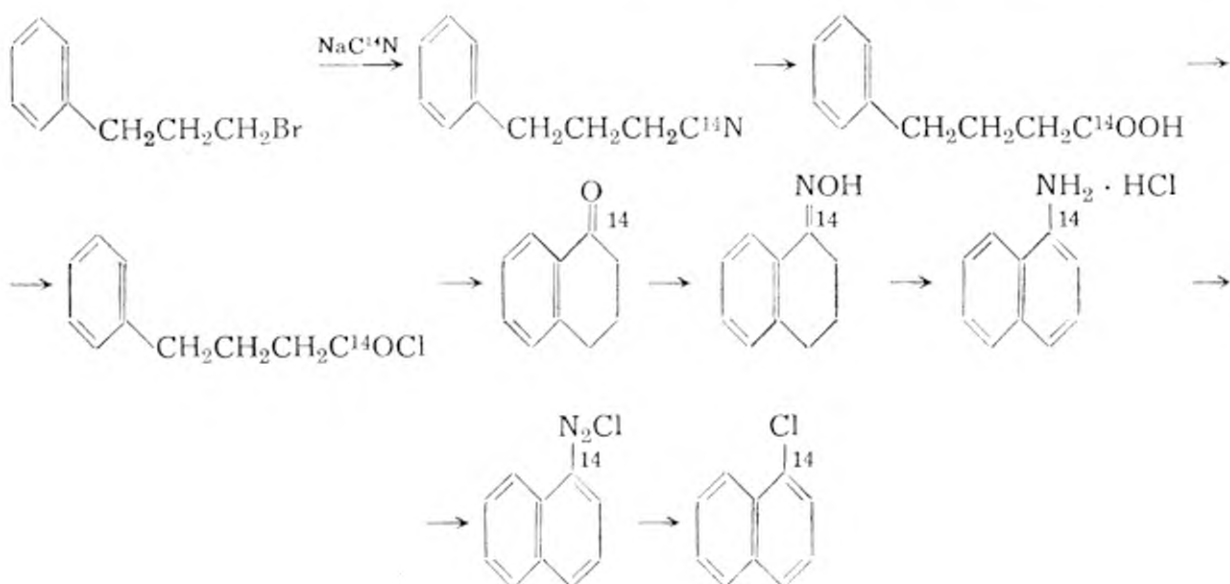
В этих условиях изомеризация, действительно, сопровождается образованием нафталина и дибромнафталинов.

Однако в работах одного из нас и сотр. [2, 3], посвященных изучению парофазной каталитической изомеризации монохлор- и монобром-

нафталинов на окиси алюминия и алюмосиликате, были получены данные, говорящие в пользу внутримолекулярного течения реакции.*

В настоящей работе показано, что при изомеризации 1-хлорнафталина-1- C^{14} на алюмосиликатном катализаторе при 355—365° образуется в основном 2-хлорнафталин-1- C^{14} . Этот факт исключает возможность промежуточного образования нафталина, так как в этом случае при изомеризации 1-хлорнафталина-1- C^{14} должна была бы получиться равномолекулярная смесь 2-хлорнафталинов, меченных в положениях 1, 4, 5 и 8.

Ранее не описанный 1-хлорнафталин-1- C^{14} был синтезирован по схеме



Полученная, исходя из γ -фенилпропилбромиды и цианистого натрия, γ -фенилмасляная кислота, меченная радиоуглеродом в карбоксиле, была превращена по методу Джонсона и Глена^[3] в 1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1- C^{14} (α -тетралон-1- C^{14}), который был выделен в виде оксима с выходом 92.8% (на исходный цианид).

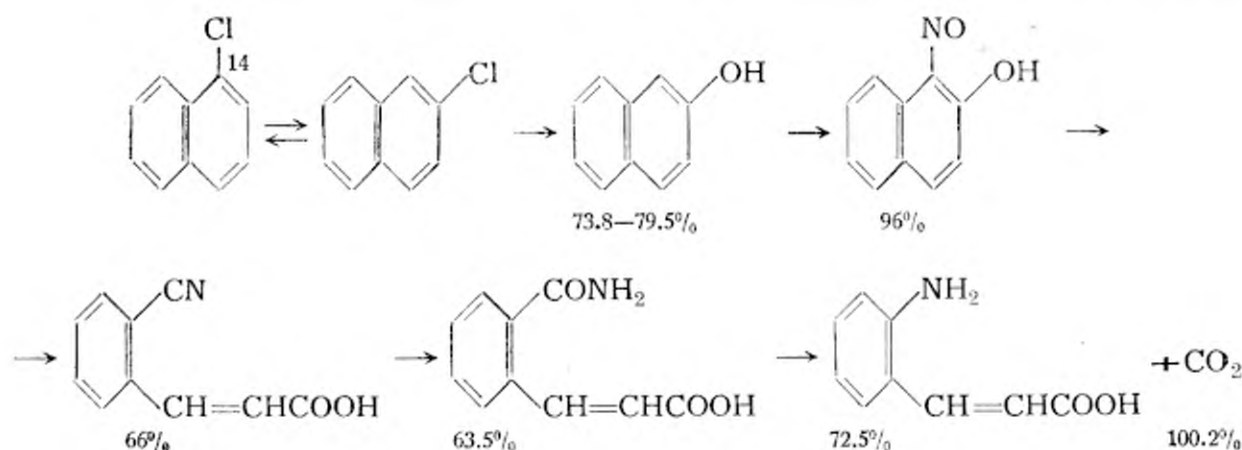
Для превращения оксима 1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталина-1- C^{14} в 1-нафтиламин-1- C^{14} была использована реакция, описанная Шрёттером^[5] и протекающая при нагревании оксима с уксусным ангидридом в ледяной уксусной кислоте в токе хлористого водорода. При проведении этого превращения по разработанной нами методике** хлоридрат 1-нафтиламина-1- C^{14} был получен с выходом 51.8%. Побочно была выделена смесь α - и β -нафтолов (выход 16.8%).

1-Хлорнафталин-1- C^{14} был получен с выходом ~ 50% из хлоридрата 1-нафтиламина-1- C^{14} по реакции Зандмайера^[6,7].

Изомеризация 1-хлорнафталина-1- C^{14} проводилась на алюмосиликатном катализаторе в токе хлористого водорода при 355—365°. Расщепление полученного при этом 2-хлорнафталина с целью удаления углеродного атома, находящегося в положении 1, было осуществлено по схеме

* В области жидкофазной изомеризации аналогичные данные были получены ранее Брежневой и Рогинским^[30], показавшими с помощью радиоактивного брома, что при изомеризации монобромнафталинов в сероуглероде в присутствии бромистого алюминия обмен брома в монобромнафталине происходит значительно медленнее, чем изомеризация.

** Работа, посвященная механизму этой реакции будет описана в другом сообщении.



2-Хлорнафталин был переведен действием 0.8 н. раствора едкого натра при 365° в 2-нафтол, при нитрозировании которого [8] получили 1-нитрозо-2-нафтол.

Расщепление C_1-C_2 -связи нафталинового ядра было достигнуто перегруппировкой 1-нитрозо-2-нафтола в цис-*o*-цианкоричную кислоту (бекмановская перегруппировка 2-го рода), происходящей при действии *p*-толуолсульфохлорида в щелочной среде [9]. Полученная цис-*o*-цианкоричная кислота была превращена кипячением с разбавленной соляной кислотой в транс-*o*-карбамидокоричную кислоту [10], при расщеплении которой по реакции Гофмана (действием гипобромита натрия) получили транс-*o*-аминокоричную кислоту и углекислоту. Последняя содержит углерод, находившийся в молекуле 2-хлорнафталина в положении 1.

Результаты измерения радиоактивности транс-*o*-карбамидокоричной кислоты, транс-*o*-аминокоричной кислоты и углекислоты представлены в таблице.

Соединение	Радиоактивность	
	$\mu\text{Ci/моль}$	%
$\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CONH}_2)\text{CH}=\text{CHCOOH}$	2006 ± 19	100
$\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}=\text{CHCOOH}$	125 ± 0.5	6.2
CO_2	1855	92.5

Таким образом, образующийся при изомеризации 1-хлорнафталина-1- C^{14} 2-изомер на 93.8% состоит из 2-хлорнафталина-1- C^{14} , а это означает, что по крайней мере 91.7%* молекул 1-хлорнафталина изомеризуются в 2-хлорнафталин без промежуточного образования нафталина.

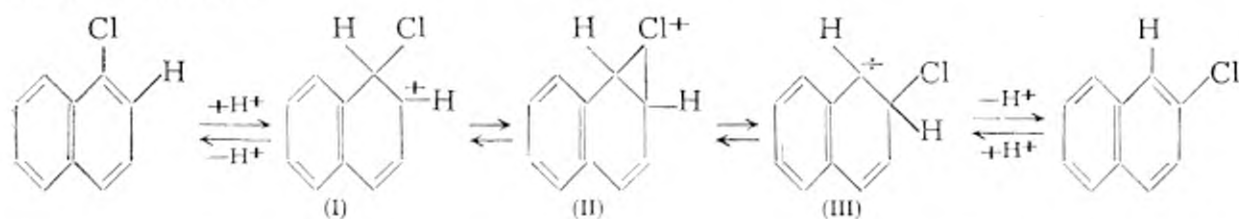
Сохранение транс-*o*-аминокоричной кислотой 6.2% радиоактивности может быть следствием двух причин — частичного протекания изомеризации по межмолекулярному механизму или же наличия какой-то перегруппировки в процессе получения 1-хлорнафталина-1- C^{14} , приводящей к образованию 1-хлорнафталина с другим положением радиоуглерода.

В пользу первого предположения говорит тот факт, что при изомеризации монохлорнафталинов при 550° образуется 29.4% нафталина [3]. Поэтому не исключена возможность того, что сохранение транс-*o*-аминокоричной кислотой 6.2% активности обусловлено частичным (на 8.3%)

* $(100 - \frac{6.2}{3} \cdot 4) = 91.7$.

протеканием изомеризации при 355—365° по межмолекулярному механизму. Однако утверждать это на основании имеющихся данных пока не представляется возможным.

Для обратимого перемещения галоида при изомеризации моногалоиднафталинов из положения 1 в положение 2 можно предложить следующий механизм.

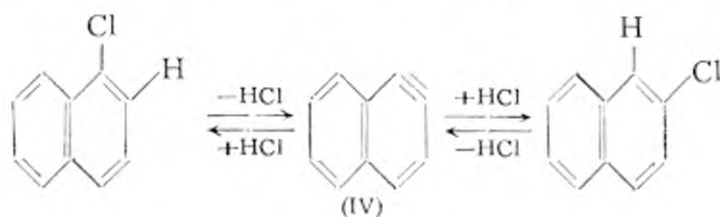


Образующиеся при присоединении протона к молекуле галоиднафталина карбониевые ионы (I) и (III) аналогичны промежуточным катионам, образующимся при электрофильном галоидировании нафталина (ср. [1]). Превращение (I) \rightleftharpoons (III) легко понять, если учесть способность атомов галоида отдавать одну из своих неподеленных пар электронов на образование второй связи. Промежуточное образование галогенониевых соединений, подобных (II), постулировалось ранее для ряда реакций (обзор по этому вопросу см. [11]), например, для присоединения галоида по двойной связи [12]. Недавно Сэндину и Хею [13], а затем А. Н. Несмеянову и сотр. [14] удалось получить бромониевые и хлорониевые соли. Это значительно увеличило обоснованность предположения об образовании промежуточных соединений типа галогенониевых солей.

Фторониевые соединения до сих пор не получены. Этот факт, связанный, по-видимому, с высоким потенциалом ионизации фтора по сравнению с углеродом (потенциал ионизации в вольтах: С 11,2, Вг 11,8, Сl 13,0, F 18,6), позволяет объяснить отсутствие изомеризации в случае монофторнафталинов [3].

Необходимость наличия протона для протекания изомеризации объясняет, почему изомеризация галоиднафталинов протекает особенно гладко в присутствии галоидоводородов (в их отсутствие протоны поставляет катализатор).

Другим возможным механизмом является следующий



Промежуточное образование (IV) допускалось Хюисгеном [15] для объяснения того факта, что при действии как на 1-, так и на 2-фторнафталин фениллитием с последующей карбонизацией образуется смесь 1-фенил-2-карбоновой и 2-фенил-1-карбоновой кислот нафталина одинакового состава. Это допущение подтверждается работами Виттига [16] и Робертса [17], доказавших промежуточное образование при ряде реакций циклогексадиенина, аналогом которого является (IV).

Промежуточное образование (IV) допускалось также в качестве рабочей гипотезы [18] для объяснения изомерных превращений производных нафталина и, в частности, для объяснения изомеризации дейтеронафталинов при пропускании их паров над силикагелем.

Следует, однако, заметить, что промежуточное образование соединений типа (IV) характерно для реакций, протекающих в таких условиях, когда имеется возможность образования карбаниона в результате

отщепления в виде протона атома водорода, находящегося в орто-положении к галоиду [16, 17]. Это происходит, например, при действии таких сильных оснований, как ион NR_2^- .

Однако в нашем случае изомеризации хлорнафталинов на кислотном катализаторе в присутствии хлористого водорода (как и в случае изомеризации дейтеронафталинов на силикагеле [18]) подобные условия для образования карбаниона отсутствуют, что делает сомнительным механизм с промежуточным образованием (IV).

Против такого механизма изомеризации галоидонафталинов говорит также тот факт, что при изомеризации хлор- и бромнафталинов в присутствии фтористого водорода не образуются фторнафталины [3].

На основании этих соображений механизм, предполагающий промежуточное образование при изомеризации галоиднафталинов галогенониевых солей, представляется нам более обоснованным.

Обмен галоида при взаимодействии галоиднафталинов с галоидоводородами, наблюдавшийся в предыдущих работах [3], следует рассматривать не как следствие реакции изомеризации, а как параллельный процесс. Это подтверждается тем, что в условиях, когда фторнафталины не изомеризуются, фтор все же замещается на хлор [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение радиоактивности препаратов. Переведение препаратов в углекислый барий осуществлялось по методу „мокрого“ сжигания Ван-Сляйка.

В колбу 1, прибора изображенного на рис. 1 (видоизмененная конструкция прибора Линденбаума и сотр. [19]) помещалась в кварцевой лодочке навеска вещества, содержащая 8—9 мг углерода и 1.1 г смеси йодата калия и двуххромовокислого калия (2:1). Прибавив в ловушку 2 15 мл ~ 0.2 н. раствора гидроокиси бария, содержавшего в 1 л 20 г хлористого бария, систему через краны 3 и 4 эвакуировали до остаточного давления 20 мм. Закрыв краны 3 и 5 и удалив насадку с краном 4, в воронку 6 заливали 10 мл смеси 20% олеума (х. ч.) и 88% фосфорной кислоты [20], после чего воронку закрывали трубкой, заполненной аскаритом. Почти всю жидкую смесь спускали через кран 5 в колбу 1, содержимое ее нагревали небольшим пламенем до кипения, кипение поддерживали 10 минут и затем оставляли на 30 минут. В течение этого времени суспензия углекислого бария в ловушке 2 поднимается вверх по барботажной трубке. Этому препятствовали осторожным впуском воздуха через кран 5. Затем суспензию углекислого бария быстро переносили в колбу для титрования (для споласкивания применялась вода, не содержащая CO_2) и избыток гидроокиси бария оттитровывали 0.1 н. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. По расходу соляной кислоты рассчитывали содержание углерода в веществе (контроль полноты сжигания).

Для приготовления из суспензии углекислого бария образцов для измерения радиоактивности использовалась методика, описанная в [21], с той лишь разницей, что охранное кольцо внизу также имело закраинку, которая закрывала неровности краев образца. При площади образца 5.02 см² (диаметр 25.3 мм) неэкранированная часть составляла 3.80 см² (диаметр 22.0 мм). Суспензия углекислого бария перед фильтрованием выдерживалась 12 часов при комнатной температуре.

Активность образца измерялась на установке Б счетчиком торцовым с толщиной слюдяного окошка 1.3 мг/см² и разрешающим временем $2.2 \cdot 10^{-4}$ сек. при расстоянии поверхности образца от окошка 15 мм.

Во всех случаях образцы имели толщину больше предельной (или „бесконечной“), т. е. больше 25 мг/см². Длительность счета образцов выбиралась с таким расчетом, чтобы относительная средняя квадратичная ошибка измерения была не более 1%.

В найденную скорость счета вводились поправки на фон, разрешающую способность счетчика и эффективность его работы. Исходя из исправленной скорости счета (R_x), по несколько видоизмененной формуле Васильева^[21] вычисляли абсолютную молярную активность

$$A = 197000 \frac{1.46 C_{\text{Э}} \cdot b \cdot R_{\infty}}{S} \cdot n \mu \text{Cu/моль},$$

где n — число атомов углерода в молекуле данного соединения. Коэффициент $C_{\text{Э}}$ для нашего прибора равнялся $4.25 \cdot 10^{-6} \mu \text{Cu} \cdot \text{мин./имп.}$

γ -Фенилпропилбромид. Смесь 200 г γ -фенилпропилового спирта (n_D^{20} 1.5245), 600 г 40% бромистоводородной кислоты и 295 г 96% серной кислоты кипятили 14 часов; продукт реакции перегнали с паром, промыли концентрированной серной кислотой, раствором соды и водой, высушили хлористым кальцием и перегнали в вакууме. Выход γ -фенилпропилбромид 259 г (88.7%), т. кип. 109° (12 мм), n_D^{20} 1.5445.

γ -Фенилмасляная кислота, меченная C^{14} . Раствор 24.0 г (120.4 ммоль) γ -фенилпропилбромид, 0.08 г (1.6 ммоль) радиоактивного цианистого натрия (активность $\sim 1.3 \text{ mCu}$) и 5.20 г 85.5%* цианистого натрия (90.6 ммоль 100% цианида) в 140 мл этилового спирта и 20 мл воды нагревали в колбе с шлифованным холодильником на глицериновой бане 27.5 часа при 100° (температура бани). К полученному раствору нитрила γ -фенилмасляной кислоты прибавили раствор 20.6 г (367 ммоль) едкого кали в 40 мл этилового спирта и 20 мл воды и нагревание при 100° продолжали еще 30 часов. Затем отогнали 170 мл спирта, добавили 50 мл воды и нейтральные вещества отогнали с паром. Оставшийся в колбе раствор отфильтровали в колбу непрерывного экстрактора^[23], подкислили 45 мл соляной кислоты (d 1.172; 410 ммоль) и экстрагировали 13 часов бензолом (125 мл). Из высушенного бензольного раствора γ -фенилмасляная кислота была выделена упариванием в вакууме при температуре бани 50–60°.

1-Кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1- C^{14} и его оксим. К неочищенной γ -фенилмасляной кислоте прибавили небольшими порциями 21.5 г (103 ммоль) пятихлористого фосфора. После прекращения выделения хлористого водорода смесь нагрели до 50° (температура бани) и выдержали 5 минут; добавили 10 мл безводного, не содержащего тиофена, бензола и смесь бензола и летучих фосфорных соединений отогнали в вакууме при температуре бани 60–70°. Добавление и отгонка бензола были повторены еще 4 раза.

Полученный хлорангидрид γ -фенилмасляной кислоты растворили в 24 мл безводного бензола и за 25 минут прибавили к размешиваемой и охла-

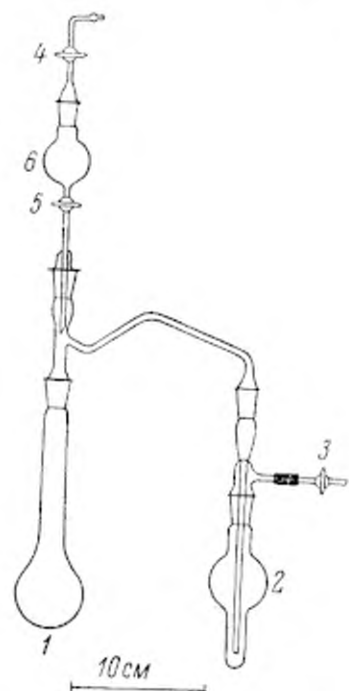


Рис. 1. Прибор для сжигания веществ (по Ван-Сляйку).

1 — колба для сжигания, 2 — ловушка с раствором гидроксида бария, 3, 4, 5 — краны, 6 — капельная воронка.

* Анализ проводился по методу Либиха^[22].

ждаемой суспензии 17.5 г (131 ммоль) безводного хлористого алюминия в 60 мл безводного, не содержащего тиофена, бензола. Температура реакционной смеси при этом не должна подниматься выше 10°. После окончания прибавления хлорангидрида реакционную массу размешивали 35 минут при 6—10°, затем за 30 минут подняли температуру до 22°, выдержали 3 часа при этой температуре и оставили на ночь.

К полученной смеси при размешивании прибавили 100 мл разбавленной соляной кислоты (1:1) (температура смеси при этом не должна подниматься выше 15°) и выдержали 30 минут при 10°. Двухслойный раствор отфильтровали, отделили органический слой и водный слой трижды извлекли эфиром. Органический слой промыли раствором бикарбоната натрия и водой, высушили углекислым калием и растворители отогнали в вакууме.

Полученный α -тетралон-1- C^{14} , 12.7 г (183 ммоль) солянокислого гидроксиламина и 12.8 г (92.5 ммоль) углекислого калия растворили при нагревании в смеси 100 мл метилового спирта и 45 мл воды и кипятили 45 минут. К раствору прибавили активированного угля (~0.5 г), выдержали при нагревании еще 10 минут и отфильтровали через воронку с обогревом. Фильтр промыли 50 мл кипящего метилового спирта. Из метанольного раствора при охлаждении выкристаллизовывается оксим α -тетралона-1- C^{14} . Для более полного выделения раствор до отделения оксима был разбавлен 150 мл воды (по 50 мл через 24 часа). Выход оксима α -тетралона-1- C^{14} при этом составил 12.77 г, т. пл. 98—100°. По литературным данным, оксим α -тетралона имеет т. пл. 103° [24]. Из маточного раствора отгонкой метилового спирта было выделено дополнительное количество оксима, очищенного перекристаллизацией из водного метилового спирта. Выход 1.05 г, т. пл. 92—95°.

Общий выход оксима α -тетралона-1- C^{14} составляет 92.8% (на исходный дианид).

Хлоргидрат 1-нафтиламина-1- C^{14} . К раствору 13.65 г (84.7 ммоль) оксима α -тетралона-1- C^{14} в 86 мл 99.8% уксусной кислоты (температура замерзания 16.3°), приготовленному в колбе, снабженной обратным холодильником и барботажной трубкой, прибавили 10.5 мл (111 ммоль) уксусного ангидрида. Через 1—1.5 минуты вся смесь загустевает вследствие выделения кристаллов ацетильного производного оксима. При повышении температуры бани в течение 2 часов до 100° ацетильное производное оксима переходит в раствор, постепенно приобретающий красно-фиолетовую окраску. Пустив через барботер ток сухого хлористого водорода, реакционную массу выдержали 2.5 часа при температуре бани 102—108°. В течение этого времени из раствора выкристаллизовывается хлоргидрат 1-нафтиламина-1- C^{14} . (Кристаллы хлоргидрата периодически забивают барботажную трубку; для устранения образующихся „пробок“ служила стеклянная палочка, вставленная на резиновом уплотнении в барботажную трубку). Присоединив к колбе холодильник с насадкой Кляйзена, из полученной суспензии осторожно отогнали в вакууме уксусную кислоту (температура бани 80°). К остатку прибавили 120 мл соляной кислоты (1:1), нагрели на бане до 140—145° (кристаллический осадок при этом растворяется) и выдержали при этой температуре 7.5 часа. При охлаждении из раствора, поверхность которого покрыта небольшим слоем вязкого масла, выкристаллизовывается желтоватый осадок хлоргидрата 1-нафтиламина-1- C^{14} .

Для очистки хлоргидрата от загрязняющих его смолистых веществ полученная смесь встряхивалась несколько минут с 60 мл хлороформа. После этого хлоргидрат 1-нафтиламина-1- C^{14} был отфильтрован, трижды порциями по 15 мл промыт хлороформом и высушен в вакууме над хлористым кальцием. Слегка сероватый кристаллический продукт,

выход 7.60 г (49.8%). Анализ методом диазотирования образцов, полученных в модельных опытах, показал, что содержание хлоргидрата 1-нафтиламина в подобных препаратах составляет 95—98%.

Водный слой после отделения хлороформа промыли бензолом и после подщелачивания 20% раствором едкого натра извлекли эфиром. При пропускании сухого хлористого водорода в эфирный экстракт, высушенный над едким кали, было выделено еще 0.30 г (2.0%) хлоргидрата 1-нафтиламина-1- C^{14} .

Из окрашенного в красно-коричневый цвет хлороформного слоя извлечением 10% раствором едкого натра выделили 2.06 г (16.8%) смеси 1- и 2-нафтолов с т. пл. 106—109°.

1-Хлорнафталин-1- C^{14} . 3.80 г (21.1 ммоль) хлоргидрата 1-нафтиламина-1- C^{14} , 70 мл воды и 1 мл концентрированной соляной кислоты нагрели до полного растворения осадка, добавили 25 мл концентрированной соляной кислоты и затем быстро охладили. К охлажденной до -13° суспензии хлоргидрата 1-нафтиламина-1- C^{14} прибавили (под слой жидкости) 4.70 мл 4.38 н. раствора нитрита натрия (20.7 ммоль), и размешивание продолжили еще 1 час, поддерживая температуру от -9 до -12° . Коричневый раствор диазосоединения отфильтровали через охлаждаемый смесью льда и соли стеклянный пористый фильтр (№ 2) и прибавили к охлажденному до 0° солянокислому раствору свежеприготовленной хлористой меди (полученной из 5.30 г медного купороса восстановлением бисульфитом^[25] и растворенной в 8 мл концентрированной соляной кислоты). Полученную суспензию поместили в колбе с обратным холодильником в нагретую до 80° баню и выдержали, периодически встряхивая, 30 минут при 80° и 30 минут при 100° . В течение этого времени выделение азота полностью прекращается. Образовавшийся при реакции 1-хлорнафталин-1- C^{14} отогнали с водяным паром. Дистиллят извлекли эфиром; эфирный экстракт промыли разбавленным раствором едкого натра и высушили хлористым кальцием. Оставшееся после отгонки эфира масло перегнали из колбы Кляйзена, емкостью 10 мл (высота елочного дефлегматора 5 см). 1-Хлорнафталин-1- C^{14} получен при этом в виде почти бесцветной жидкости с т. кип. $98-100^\circ$ (5 мм), выход 1.68 г (49.3%). По литературным данным, температура кипения 1-хлорнафталина 104.8° при 5 мм^[26]. В колбу Кляйзена прибавили 2.35 г неактивного 1-хлорнафталина* и вновь перегнали в вакууме. Отогнавшийся 1-хлорнафталин (2.30 г, т. кип. $98-99^\circ$ при 5 мм) и еще 2.80 г неактивного препарата прибавили к радиоактивному образцу. Полученный при этом препарат 1-хлорнафталина-1- C^{14} имел т. заст. -3.8° (по литературным данным^[6]), температура застывания 1-хлорнафталина -2.3° .

Изомеризация 1-хлорнафталина-1- C^{14} и выделение 2-хлорнафталина. Каталитическая трубка I (рис. 2), изготовленная из термостойкого стекла (внутренний диаметр 12 мм), имела на рабочей части нагревательную спираль (поверх слоя асбеста), витки которой были расположены таким образом, чтобы колебания температуры по высоте трубки не превышали 10° . Слой катализатора (высота 180 мм) помещался в трубке I между двумя слоями фарфорового боя, верхний из которых (высота 10 мм) служил для испарения 1-хлорнафталина-1- C^{14} . В качестве катализатора изомеризации был использован таблетированный синтетический алюмосиликатный катализатор крекинга нефти.

Подачу 1-хлорнафталина-1- C^{14} из резервуара 2 в трубку I осуществляли путем сжатия воздуха, достигаемого перемещением поршня 3.

* Препарат получен 5-кратной перекристаллизацией перегнанного технического 1-хлорнафталина (т. заст. -8°) из безводного спирта при -60° и имел т. кип. 121° (13 мм) и т. заст. -3.3° .

Поддержание постоянного давления обеспечивало при этом равномерность подачи. Конец капилляра 4, введенный в каталитическую трубку 1, был оттянут в виде волоска (однако без сужения внутреннего диаметра капилляра). Это позволило уменьшить вес капель 1-хлорнафталина-1- C^{14} , подаваемого в зону испарения, до 6—7 мг. Скорость подачи хлористого водорода контролировали по реометру 6.

Для удаления содержащейся в катализаторе воды трубку 1, заполненную катализатором, нагревали, пропуская через нее ток воздуха, до 250° . Затем ток воздуха заменяли током хлористого водорода, температуру за 1 час поднимали до 360° и начинали прибавление 1-хлорнафталина-1- C^{14} .

Катализатор собирался в охлаждаемой льдом колбе 7.

Опыт 1. Количество катализатора—9.45 г. Температура внутри трубки 1 $355\text{—}360^{\circ}$ (помещенная под слой асбеста термопара 5 была предварительно прокалибрована по показаниям термометра, помещенного в трубку 1). 2.25 г 1-хлорнафталина-1- C^{14} пропустили через катализатор за 55 минут при скорости подачи хлористого водорода 18—20 мл/мин. (молярное соотношение 1- $C_{10}H_7Cl$ -1- C^{14} : HCl = 1 : 3.4). При этом было получено 2.00 г (89%) светло-желтого катализата с т. заст. 24.7° . Этой

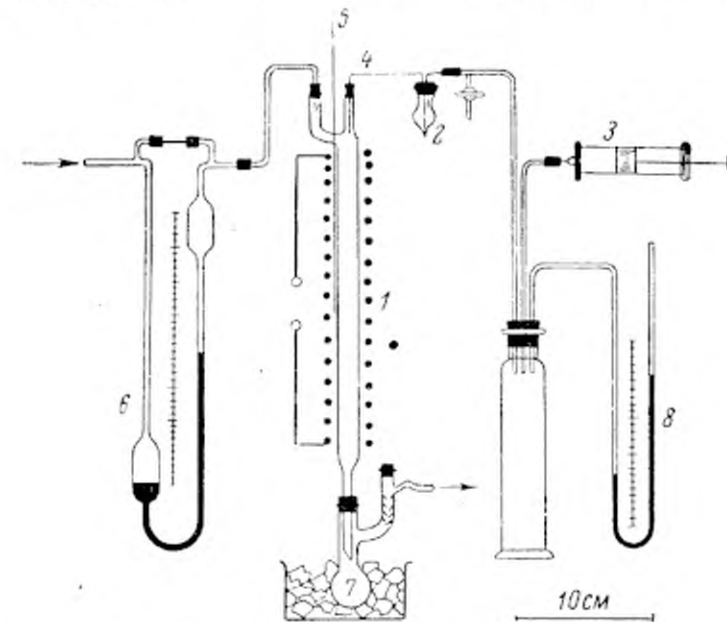


Рис. 2. Установка для изомеризации 1-хлорнафталина-1- C^{14} .

1 — трубка с катализатором, 2 — емкость для 1-хлорнафталина-1- C^{14} , 3 — цилиндр с борнелем, 4 — капилляр, 5 — термопара, 6 — реометр, 7 — приемник катализата, 8 — манометрическая трубка.

температуре застывания соответствует содержание 2-хлорнафталина $56\% [6]$.

Опыт 2. Через 9.00 г катализатора при $360\text{—}365^{\circ}$ пропустили за 85 минут 3.68 г 1-хлорнафталина-1- C^{14} . Скорость подачи хлористого водорода 20 мл/мин. (молярное соотношение 1- $C_{10}H_7Cl$ -1- C^{14} : HCl = 1 : 3.4). Выход катализата 3.46 г (94%), т. заст. 23.7° (55% 2-хлорнафталина).

Полученные в опытах 1 и 2 катализаты охладили до 0° и кристаллический 2-хлорнафталин отфильтровали. Отфильтрованную жидкую смесь хлорнафталинов растворили в 7.5 мл безводного спирта и охладили до -40° . Выпавший при этом 2-хлорнафталин отфильтровали и промыли 0.7 мл безводного спирта, охлажденного до -40° . Эту операцию проделали еще 5 раз, постепенно понижая температуру охлаждения до -70° . Всего выделено 2.58 г 2-хлорнафталина. После перекристаллизации из смеси 12 мл метилового спирта и 1 мл воды 2-хлорнафталин получен в виде блестящих бесцветных чешуек; выход 1.78 г, т. пл. $53\text{—}54^{\circ}$. По литературным данным, температура плавления 2-хлорнафталина $61^{\circ} [27]$.

2-Нафтoл. В герметически закрывающуюся трубку из нержавеющей стали, емкостью 26.5 мл, загрузили 0.68 г (4.2 ммоль) 2-хлорнафталина и 16.2 мл (12.9 ммоль) 0.8011 н. раствора едкого натра. Трубку поместили во вращающийся автоклав, заполненный на 1/3 водой, нагрели за 1 час до 365° и выдержали при этой температуре 40 минут. После охлаждения содержимое трубки отфильтровали и подкислили 5 мл концентрирован-

ной соляной кислоты. При этом было получено 0.48 г (79.5%) 2-нафтола, т. пл. 106—110°.

Аналогично из оставшихся 1.10 г 2-хлорнафталина было получено 0.72 г (73.8%) 2-нафтола.

Модельные опыты показали, что нитрозирование 2-нафтола такого качества сопровождается сильным осмолением. Поэтому полученный радиоактивный 2-нафтол был перекристаллизован из 140 мл воды. Бесцветные блестящие чешуйки; выход 0.74 г, т. пл. 119.5—120.5°. В литературе [25] приводится т. пл. 122—123°.

1-Нитрозо-2-нафтол. К охлажденному раствору 0.74 г (5.13 ммоль) 2-нафтола в 9.0 мл 0.5740 н. раствора едкого натра (5.16 ммоль) прибавили раствор 0.370 г 95.5% нитрита натрия (5.13 ммоль) в 4.55 мл воды. Поддерживая температуру от -0.5 до -1.0° , к интенсивно размешиваемой смеси прибавили за 2.5 часа 3.35 мл 2 н. раствора серной кислоты, после чего размешивание продолжили еще 1 час. Полученный 1-нитрозо-2-нафтол был отфильтрован, промыт водой до нейтральной реакции по конго и высушен в вакууме. Выход 0.85 г (96%), т. пл. 101—104°. По данным литературы для 1-нитрозо-2-нафтола, т. пл. 106° [8].

Цис-о-цианкоричная кислота. К нагретому до 70° раствору 0.85 г (4.9 ммоль) 1-нитрозо-2-нафтола и 1.86 г (9.8 ммоль) *п*-толуолсульфохлорида в 16 мл толуола прибавили раствор 0.735 г (18.4 ммоль) едкого натра в 7.6 мл воды. Температура при этом поднялась до 90°, и реакционная масса закипела. Поддерживая кипение, выдержали еще 15 минут, после чего темно-коричневую реакционную массу быстро охладили. Щелочной слой отделили и органический слой трижды извлекли 10% раствором едкого натра (по 3 мл). При подкислении профильтрованного щелочного раствора было получено 0.56 г (66%) цис-о-цианкоричной кислоты с т. пл. 132—134°. После перекристаллизации с углем из 10 мл воды получено 0.47 г кислоты с т. пл. 135—136°. По литературным данным для цис-о-цианкоричной кислоты, т. пл. 137° [9].

Транс-о-карбамидокоричная кислота. Смесь 0.47 г цис-о-цианкоричной кислоты, 0.44 мл концентрированной соляной кислоты и 4.8 мл воды нагревали с обратным холодильником 35 часов при температуре бани 94—96°. В течение этого времени из раствора постепенно выкристаллизовывается транс-о-карбамидокоричная кислота, которая после окончания реакции была отфильтрована через обогреваемую паром воронку. Выход 0.33 г (63.5%), т. пл. 231—232° (с выделением газа). После переосаждения из 5% раствора соды (с углем) получен бесцветный кристаллический продукт с т. пл. 236—237°, выход 0.31 г. По литературным данным, т. пл. 239° [10].

Найдено %: С 62.18, 62.14. $C_{10}H_9O_3N$. Вычислено %: С 62.81.

Активность: 1987, 2025 $\mu\text{Ci}/\text{моль}$.

Транс-о-аминокоричная кислота. К раствору 259 мг (1.355 ммоль) транс-о-карбамидокоричной кислоты в 2.38 мл не содержащего карбонатов 2.165 н. раствора едкого натра (5.16 ммоль) и 3 мл воды, приготовленному в колбе 1 (рис. 3), прибавили за 10 минут при охлаждении льдом раствор гипобромита натрия, приготовленного из 0.243 г (1.52 ммоль) брома и 1.50 мл 2.165 н. раствора едкого натра (3.24 ммоль).

Для размешивания через раствор барботировался воздух, очищенный от CO_2 пропусканием через две ловушки с аскаритом. (Отсутствие CO_2 контролировалось по прозрачности раствора гидроксида бария в склянке 2). После выдержки 10 минут при 0° реакционную массу нагрели за 3 часа до кипения и кипятили 15 минут. Не прекращая

пропускания воздуха, ловушки 6—9 заполнили соответственно 15, 10, 10 и 10 мл 0.2570н. раствора гидроокиси бария, содержащего в 1 л 20 г хлористого бария. К охлажденному льдом темно-оранжевому раствору в колбе 1 постепенно прибавили из воронки 3 3.7 мл 2.165н. соляной кислоты. Выделяющаяся при этом углекислота увлекалась током воздуха и улавливалась в ловушках 6—9. U-образная трубка 5, заполненная кусочками пемзы, пропитанной безводным сульфатом меди, служила для улавливания хлористого водорода, увлекаемого воздухом из колбы 1 [29].

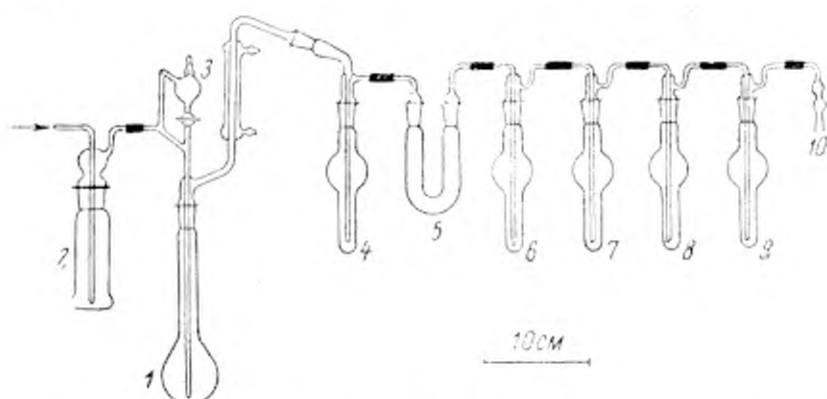


Рис. 3. Установка для расщепления транс-о-карбаминокоричной кислоты.

1 — реакционная колба, 2 — контрольная промывалка с раствором гидроокиси бария, 3 — капельная воронка, 4 — промывалка, содержащая концентрированную серную кислоту, 5 — U-образная трубка, заполненная кусочками пемзы, пропитанной безводным сульфатом меди, 6, 7, 8, 9 — ловушки с раствором гидроокиси бария, 10 — трубка с аскаритом.

За 3 часа было пропущено 5.5 л воздуха. Полнота улавливания CO_2 подтверждалась полной прозрачностью раствора в ловушке 9. Количество углекислоты, поглощенной в первых трех ловушках, было определено оттитровыванием избытка гидроокиси бария 0.1н. раствором соляной кислоты. Расход ее 62.80 мл, что отвечает 1.357 ммоль (100.2%) CO_2 . Активность полученного углекислого бария 1855 $\mu\text{Cu}/\text{моль}$. Раствор в колбе 1 нейтрализовали добавлением раствора едкого натра до слабокислой реакции по конго и извлекли 8 раз эфиром. При пропускании в высушенной прокаленным сульфатом натрия эфирный экстракт сухого хлористого водорода было выделено 196 мг (72.5%) бесцветного хлоргидрата транс-о-аминокоричной кислоты, при точной нейтрализации которого 0.5н. раствором едкого натра получили 120 мг лимонно-желтой транс-о-аминокоричной кислоты, т. пл. 151.5—152°. По литературным данным [10], т. пл. 158°.

Найдено %: С 65.70. $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Вычислено %: С 66.23.
Активность 124.5 $\mu\text{Cu}/\text{моль}$.

После перекристаллизации из 4 мл воды транс-о-аминокоричная кислота имела т. пл. 153.5—154.5°.

Найдено %: С 65.62. Активность 125.5 $\mu\text{Cu}/\text{моль}$.

В ы в о д ы

1. Разработан метод расщепления 2-хлорнафталина, позволяющий удалять в виде CO_2 атом углерода, находящийся в положении 1. Метод применим и к другим 2-замещенным нафталинам, которые могут быть превращены в 2-нафтол.

2. Синтезированы ранее не описанные 1-нафтиламин-1- C^{14} и 1-хлорнафталин-1- C^{14} .

3. При каталитической изомеризации 1-хлорнафталина-1-С¹⁴ при 355—365° хлор перемещается главным образом (на 93.8%) в положение 2. Это исключает (для данных условий) межмолекулярный механизм изомеризации моноклорнафталинов с промежуточным образованием нафталина.

4. Предложен механизм внутримолекулярной изомеризации моноклорнафталинов, допускающий промежуточное образование галогенониевых ионов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. P. Wibaut, F. L. J. Sixma, J. F. Suuver, *Rec. trav. chim.*, **68**, 525 (1949). — [2] Н. Н. Ворожцов мл., А. М. Бескин, *ЖОХ*, **24**, 657 (1954). — [3] Н. Н. Ворожцов мл., Н. М. Пржиялговская, *ЖОХ*, **24**, 1787, 1961 (1954). — [4] W. S. Johnson, H. J. Glenn, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1092 (1949). — [5] G. Schroeter, *Ber.*, **63 B**, 1308 (1930). — [6] Г. В. Зильберман, С. Т. Рашевская, С. С. Мартынцева, *ЖПХ*, **9**, 1832 (1936). — [7] H. F. Bassilios, *Bull. Soc. Chim.*, **1951**, 652; **1952**, 1023. — [8] Синт. орг. преп., *ИЛ*, **7**, 300 (1949). — [9] Герм. пат. 411955 (1923); Friedl., **75**, 263. — [10] Герм. пат. 440052 (1924); Friedl., **75**, 262. — [11] E. A. Braude, F. C. Nachod, *Determination of organic structures by physical methods*. N. G., 705 (1955). — [12] J. Roberts, G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 947 (1937). — [13] R. B. Sandin, A. S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 274 (1952). — [14] А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, *ДАН СССР*, **104**, 872 (1955); А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, *ДАН СССР*, **105**, 94 (1955). — [15] R. Huisgen, H. Kist, *Lieb. Ann.*, **594**, 137 (1955). — [16] G. Wittig, L. Pohmer, *Ber.*, **89**, 1334 (1956). — [17] J. D. Roberts, D. A. Semenov, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 601 (1956). — [18] А. Королев, А. Шатенштейн, Е. Юрьгина, В. Калиначенко, П. Алиханов, *ЖОХ*, **26**, 1666 (1956). — [19] A. Lindenbaum, J. Schubert, W. D. Armstrong, *Anal. chem.*, **20**, 1120 (1948). — [20] D. D. Van Slyke, J. Plazin, J. R. Weisiger, *J. Biol. Ch.*, **191**, 299 (1951). — [21] В. Г. Васильев, *ЖАХ*, **10**, 368 (1955). — [22] Берль-Лунге. *Химико-технические методы исследования*, т. III, вып. 2, Госхимиздат, 32 (1941). — [23] Э. А. Мортон. *Лабораторная техника в органической химии*. Госхимиздат, 189 (рис. 107) (1941). — [24] В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан, Р. А. Рид. *Органические реактивы для органического анализа*. ИЛ, 159 (1948). — [25] Н. Д. Прянишников. *Практикум по органической химии*. Госхимиздат, 131 (1956). — [26] Д. Р. Стэлл. *Таблицы давления паров индивидуальных веществ*. ИЛ (1949). — [27] *Beilst.*, **5**, 541. — [28] *Справочник химика*. Госхимиздат, 2 (1951). — [29] И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл. *Количественный анализ*. Госхимиздат, 420 (1948). — [30] Н. Е. Брежнева, С. З. Рогинский, *Усп. хим.*, **7**, 1567 (1938).

Поступило в Редакцию
22 января 1957 г.

Московский химико-технологический
институт имени Д. И. Менделеева.