

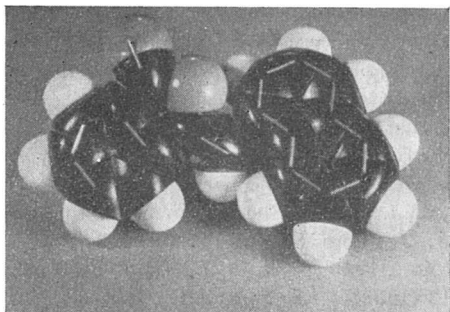
O FTALIDOCH A INDANDIÓNOCH-(1,3) (VI)
ŠTÚDIUM PÍRPRAVY HALOGÉNDERIVÁTOV A NITRODERIVÁTOV
 β -NAFTALFTALIDU A 2-(β -NAFTYL)-INDANDIÓNU-(1,3)
PRÍSPEVOK K CHEMIZMU NAFTALÉNOVÉHO JADRA
A INDANDIÓNU-(1,3)

M. FURDÍK, P. HRNČIAR

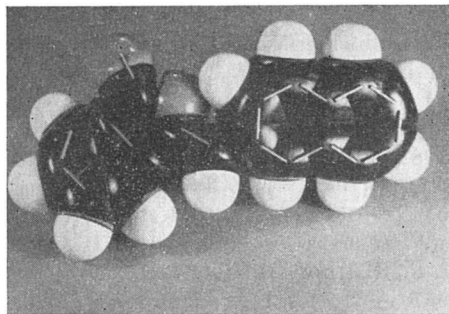
Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského
v Bratislave

Táto práca, nadväzujúc na doterajšie práce zamerané na skúmanie vzťahov štruktúry derivátov indandiónov-(1,3) k ich antikoagulačnej účinnosti, poskytla nám príležitosť študovať vplyv priestorových činiteľov na prípravu 1'-halogénderivátov a nitroderivátov β -naftalftalidu a sledovať ich vplyv na vlastnosti odpovedajúcich 2-[1'-X-naftyl-(2')]-indandiónov-(1,3). Núkalo sa tu zaujímavé porovnanie so 4'-halogénderivátmi a nitroderivátmi α -naftalftalidu a odpovedajúcimi 2-[4'-X-naftyl-(1')]-indandiónmi-(1,3), ktoré boli predmetom predchádzajúcej práce [1].

Východiskový β -naftalftalid sme pripravili Perkinovou syntézou z anhydridu kyseliny ftalovej a z kyseliny β -naftyloctovej podobným postupom ako α -naftalftalid [2]. Možno predpokladať, že pri β -naftalftalide je sklon k vzniku *trans*-izoméru podobne ako pri α -naftalftalide, pretože pri *cis*-izoméroch obidvoch ftalidov, ako vidieť na obr. 1—4, uplatní sa priestorová zábrana, pravda, pri β -naftalftalide nie natoľko výrazne ako pri α -naftalftalide.

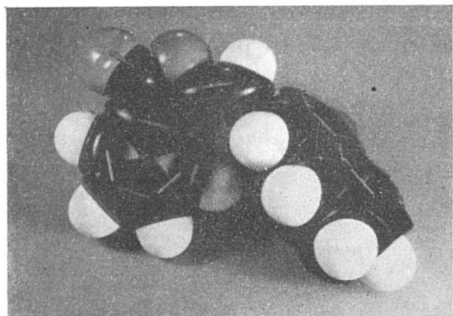


Obr. 1.

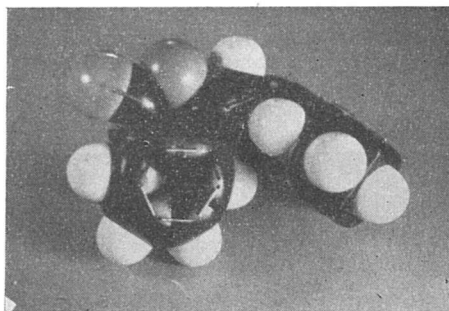


Obr. 2.

Halogenizáciu a nitráciu β -naftalftalidu sme vykonali metódami, ktoré sme použili pri príprave analogických derivátov α -naftalftalidu; podobne sme uskutočnili aj prešmyk ftalidu v indandión [1, 2], ako to naznačuje schéma 1.

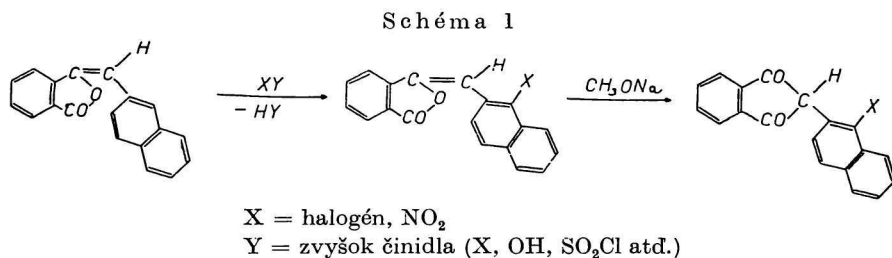


Obr. 3.



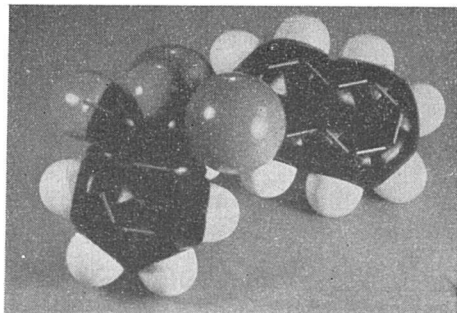
Obr. 4.

Vstup halogénu, resp. nitroskupiny sme predpokladali do polohy 1' na naftalénovom jadre, o čom príslušný dôkaz podáme nižšie.

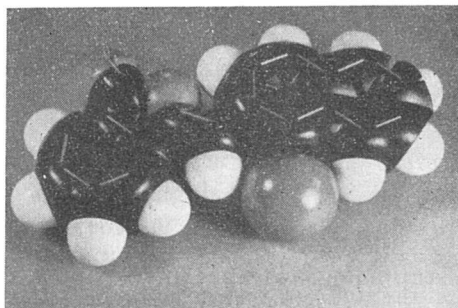


Chlorácia sulfurylchloridom v prostredí chloroformu prebehla bez ťažkostí podobne ako pri α -naftalftalide, zatiaľ čo pri bromácii β -naftalftalidu sme narazili na odlišné chovanie, keďže za podmienok, za ktorých sme vykonali substitučnú bromáciu α -naftalftalidu (mólekvalentom elementárneho brómu v chloroforme za refluxovania), prebehla prevažne adícia na ftalidickej dvojitej väzbe. Až vo vyššie vrúcom prostredí chlórbenzenu sa nám podarilo vyhnúť sa spomenutej adícii a uskutočniť substitučnú bromáciu na naftalénovom jadre. Vzhľadom na to, že chlorácia prebehla bez ťažkostí; je zrejmé, že reaktivita polohy 1' na naftalénovom jadre je priaznivá a len stérická nevýhodnosť tejto polohy sťažuje vstup objemnejšieho brómu. Z hľadiska priestorovej zábrany treba upozorniť na tieto okolnosti: Ak v prostredí chloroformu došlo najprv k adícii elementárneho brómu na dvojitú väzbu β -naftalftalidu a vznikol ftaliddibromid, ďalším pôsobením elementárneho brómu už neprebhla substitúcia brómom v polohe 1' (ani v inej polohe) pre zníženú reaktivitu tejto polohy (pre stratu dvojitej väzby, ktorá prenášala aktivačný účinok ftalidického systému na naftalénové jadro) a čiastočne z priestorových príčin. Naopak zasa pri 1'-bróm- β -naftalftalide vzniknutom v chlórbenzénovom

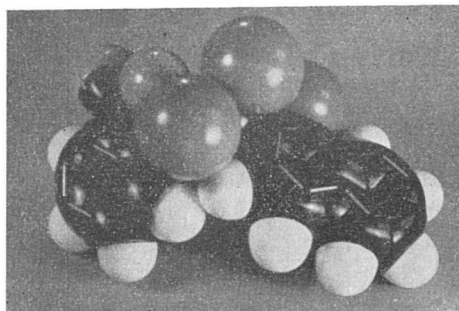
prostredí sa nepodarila adícia brómu na dvojité väzbu pravdepodobne pre priestorovú zábranu (pozri obr. 5—7), ba dokonca ani pri 1'-chlór- β -naftal-



Obr. 5.



Obr. 6.

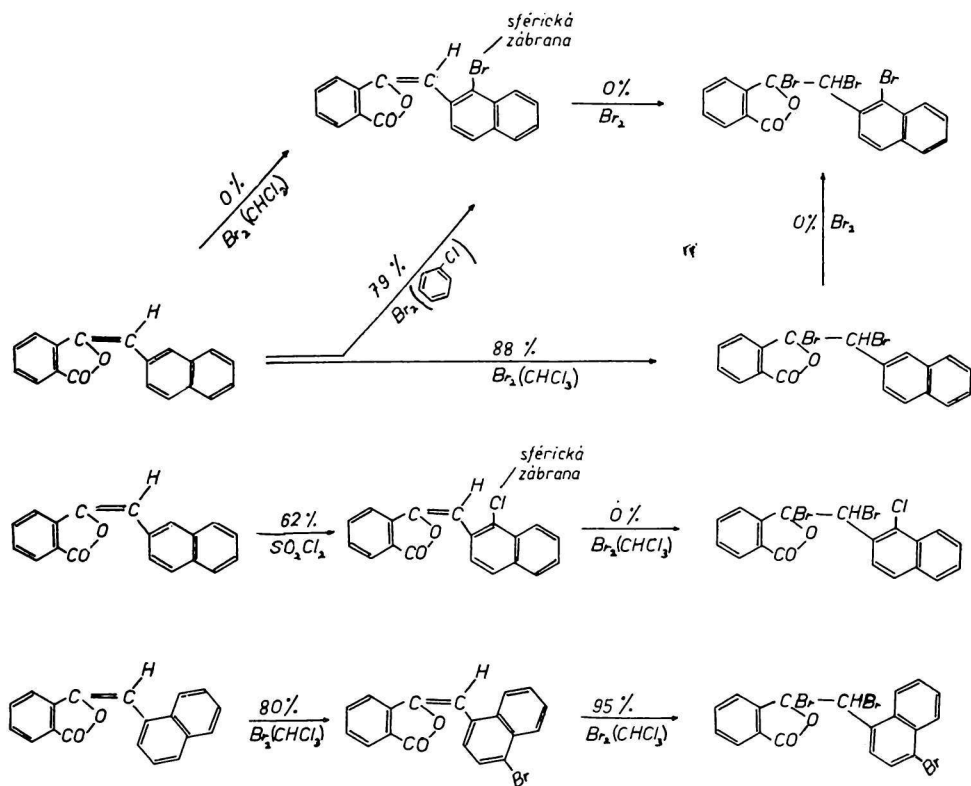


Obr. 7.

ftalide, ako aj 1'-nitro- β -naftalftalide nebolo možné dosiahnuť adíciu brómu na uvedenú dvojité väzbu. Pre porovnanie uvádzame, že pri α -naftalftalide môže prebehnúť adícia i substitúcia brómom súčasne za vzniku 4'-bróm- α -naftalftaliddibromidu [2].

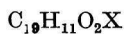
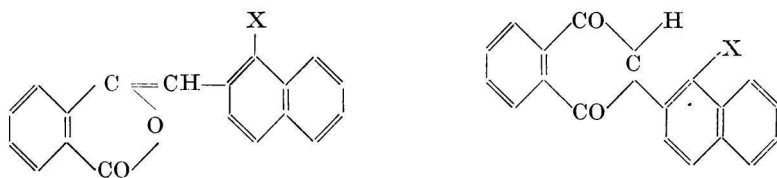
Jodáciou elementárnym jódom a kysličníkom ortuťnatým v prostredí tetrachloridu uhličitého, vykonanou podobným spôsobom ako pri α -naftalftalide, získali sme pri β -naftalftalide len stopové množstvá jódderivátu na dôkaz sťaženého vstupu objemného jódu do aktivovanej polohy 1'. K príprave 1'-jód- β -naftalftalidu, resp. príslušného indandiónu a jeho derivátov sa vrátíme v inej našej práci.

Schéma 2



Nitráciu v polohe 1' sme podobne ako pri α -naftalftalide vykonali kyselinou dusičnou o hustote 1,45 v prostredí chloroformu [1]; pozri tab. 1.

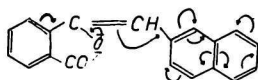
Tabuľka 1



X	M	B. t. °C (Kofler) (ftalid)	B. t. °C (indandión)	X %		
				vypočítané	zistené (ftalid)	zistené (indandión)
Cl	306,74	227	221—222	11,58	11,70	11,60
Br	351,19	229	208—209	22,75	22,73	22,56
NO ₂	317,29	264	278—279	(N) 4,42	4,71	4,60

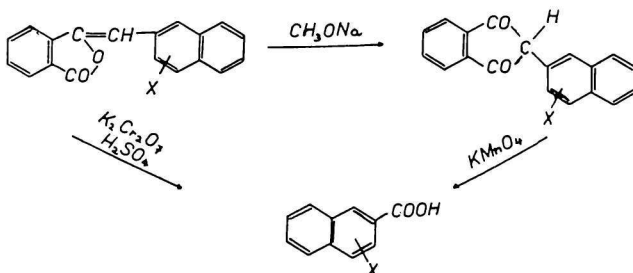
V predchádzajúcej práci [1] sme podali dôkaz o prevažujúcom aktivačnom efekte ftalidového systému, prejavujúcom sa tlakom elektrónov na pripojený arylsubstituent, v danom prípade na naftalénové jadro, pripojené v β -polohe. Pre kationoidnú substitúciu na naftalénovom jadre β -naftalftalidu prichádzajú do úvahy tie α -polohy, ktorých reaktivnosť (t. j. negativizácia) je zosilňovaná spomínaným aktivačným efektom ftalidového zvyšku. Ako vidieť zo schémy 3, je to poloha 1', zatiaľ čo pre polohu 8' naftylskupiny možno predpokladať len nepatrnú aktiváciu ftalidovým zvyškom. Keďže aktivácia príslušnej β -polohy na prvom benzénovom jadre naftylskupiny ftalidovým zvyškom prakticky je veľmi malá, nie je možné očakávať v porovnaní s α -polohami prebehnutie kationoidnej substitúcie v β -polohe.

Schéma 3



Experimentálny dôkaz o polohe vstupu halogénu, resp. nitroskupiny do naftalénového jadra sme uskutočnili podobným postupom ako pri analogických derivátoch α -naftalftalidu, uvedeným v našej predchádzajúcej práci [1], a okrem toho aj podľa L. Zalukajeva a E. Vanaga [3] oxidáciou dvojchrómanom draselným a kyselinou sírovou v prostredí ľadovej kyseliny octovej na príslušné substituované naftoové kyseliny.

Schéma 4



Identifikáciu získaných substituovaných naftoových kyselín sme zistili, že ide o 1-halogénderiváty, resp. 1-nitroderiváty kyseliny 2-naftoovej, z čoho vyplýva, že kationoidná substitúcia naftylskupiny β -naftalftalidu prebehla v polohe 1' v súlade s našimi vyššie uvedenými vývodmi. V polohe 8', ktorá by z α -polôh len v druhom rade prichádzala do úvahy pre kationoidnú substitúciu, stráca sa aktivačný vplyv ftalidového zvyšku. Body topenia získaných substituovaných naftoových kyselín súhlasili s údajmi uvádzanými v literatúre, vzťahujúcimi sa na 1-halogén-, resp. 1-nitro-2-naftoové kyseliny. Body topenia

8-substituovaných 2-naftoových kyselín, ako vidieť z nasledujúceho porovnania, sú značne odchylné od odpovedajúcich 1-substituovaných 2-naftoových kyselín.

1-X-2-Naftoové kyseliny:

X = Cl

B. t. 195—196 °C (Kofler), zistený v zhode s literatúrou [4].

(Kyselina 8-chlór-2-naftoová, b. t. podľa literatúry [5] je 260 °C.)

X = Br

B. t. 191 °C (Kofler), zistený v zhode s literatúrou [6].

X = NO₂

B. t. 237—239 °C (Kofler), zistený v zhode s literatúrou [7].

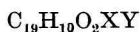
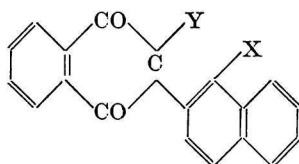
(Kyselina 8-nitro-2-naftoová, b. t. podľa literatúry [8] je 291 °C.)

Príprava derivátov 2-(β -naftyl)-indandiónu-(1,3) halogenizovaných, resp. nitrovaných v polohe 2 bola ďalšou časťou tejto práce, podobne ako v predchádzajúcej práci, zameranej na deriváty 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) [1]. Naskytla sa nám tu možnosť porovnávať tepelnú stabilitu analogických derivátov na jednej strane 2-Y-2-[1'-X-naftyl-(2')] -indandiónu-(1,3) (β -rad) a na druhej strane 2-Y-2-[4'-X-naftyl-(1')] -indandiónu-(1,3) (α -rad) (X = Cl, Br, NO₂; Y = Cl, Br, J, NO₂) a hľadať príčinnú súvislosť rozdielneho chovania v odlišnom uplatnení indukčných, resp. mezomérnych efektov substituentov umiestených v uvedených polohách α -naftylskupiny, resp. β -naftylskupiny. Kationoidné substitúcie, t. j. halogenizácie a nitrácie na indandiónovom skelete v polohe 2 sme uskutočnili rovnakými metódami ako v práci [1]. Pripravené deriváty uvádzame v tab. 2.

Pri porovnávaní tepelnej stability 2-jódderivátov α -radu a β -radu sme dospeli k týmto záverom (pozri tab. 3).

2-Jódderivát 2-(β -naftyl)-indandiónu-(1,3) je oveľa menej stálejší než 2-jódderivát 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3), hoci je priestorove menej tiesnený konfiguráciou substituentov na uhlíku v polohe 2 než analogický 2-jód-2-(α -naftyl)-indandión-(1,3) (porovnaj kalotové modely na obr. 8 a 9). Príčinu tohto javu možno vysvetliť tým, že α -naftylskupina zavesená v polohe 2 na indandiónovom skelete viac odčerpáva elektróny než β -naftylskupina. Toto pozorovanie je v súlade so skutočnosťou, že napr. β -naftylamín je silnejšou bázou než α -naftylamín [9], ako aj s tým, že β, β' -azonaftalén sa kyselinou perbenzovou ľahšie oxyduje na príslušnú azoxyzlúčeninu než α, α' -azonaftalén [10]. Vysledky našej experimentálnej práce sú ďalším potvrdením toho, že pri α -naftylskupine je väčšia pohyblivosť π -elektrónov, prejavujúca sa ich ľahšou delokalizáciou, väčšou mierou konjugácie, resp. väčším sklonom k odčerpávaniu elektrónov, než pri β -naftylskupine. Na väzbe C—J v polohe 2 indandiónového skeletu dochádza k „meraniu síl“ na jednej strane —I efektu atómu jódu, kým na druhej strane elektróny odčerpávacieho efektu karbo-

Tabuľka 2

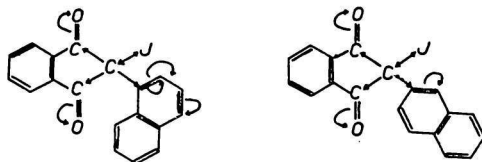


Substituent		M	B. t. °C (Kofler)	X %		Y %	
X	Y			vypočít.	zistené	vypočít.	zistené
Cl	Cl	341,18	190---193	10,39	10,16	10,39	10,16
Cl	Br	385,64	220 rozkl.	9,19	9,24	20,72	20,82
Cl	J	432,65	189 rozkl.	8,19	8,06	29,33	28,87
Cl	NO ₂	351,74	163 rozkl.	10,08	10,06		
Br	Cl	385,64	220 rozkl.	20,72	20,70	9,19	9,18
Br	Br	430,10	230---235 rozkl.	18,58	18,35	18,58	18,35
Br	J	477,11	225 rozkl.	16,75	16,93	26,60	26,90
Br	NO ₂	396,19	169—170	20,17	20,65		
NO ₂	Cl	351,74	195 rozkl.			10,08	10,44
NO ₂	Br	396,19	182 rozkl.			20,17	20,34
NO ₂	J	443,20	148 rozkl.			28,64	28,58
NO ₂	NO ₂	362,29	177	(N) 3,87	3,88	(N) 3,87	3,88
H	Cl	306,74	115—116			11,56	11,67
H	Br	351,19	113—114			22,75	23,05
H	J	398,20	15 rozkl.			31,87	—
H	NO ₂	317,29	157 rozkl.			(N) 4,42	4,99

nylových skupín, ako aj *R*-substituenta (napr. α -naftyľskupina alebo β -naftyľskupina), v dôsledku čoho dochádza k rozštípeniu uvedenej väzby za vzniku voľných radikálov pri rôznej teplote v závislosti od *R*-substituenta. Na „prekonanie“ väčšieho elektróny odčerpávacieho efektu α -naftyľskupiny je po-

trebná vyššia teplota než pri indandióne s β -naftylskupinou, aby sa väzba C—J roztrhla radikálove.

Schéma 5



2-Jódderivát pripravovaný zo základného indandiónu-(1,3) je ešte nestálejší než 2-jódderivát 2-(β -naftyl)-indandiónu-(1,3), pretože sa rozkladá už pod 10°C . Poradie 2-jódindandiónov podľa stúpajúcej tepelnej stability v závislosti od substituenta v polohe 2 možno ustáliť takto:

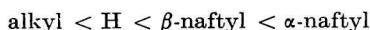
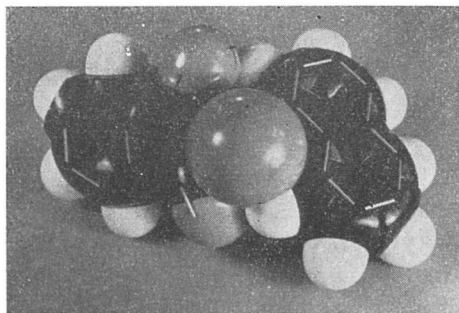
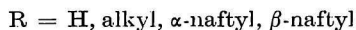
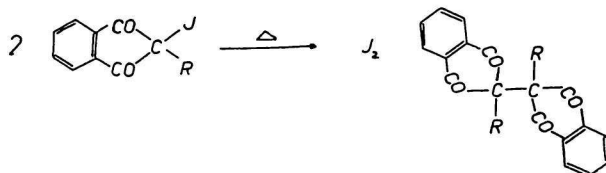
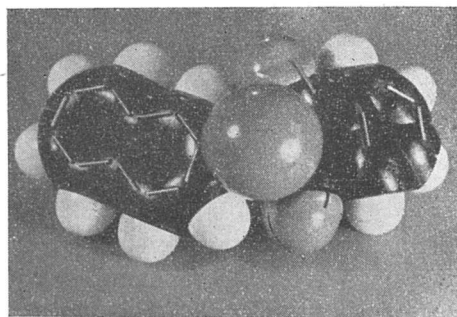


Schéma 6



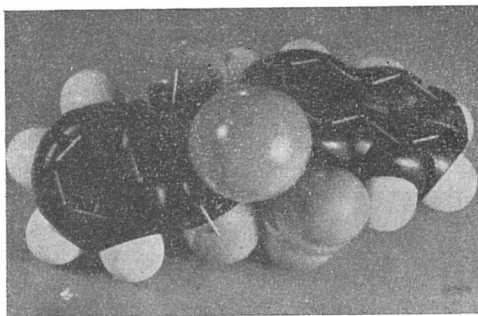
Obr. 8.



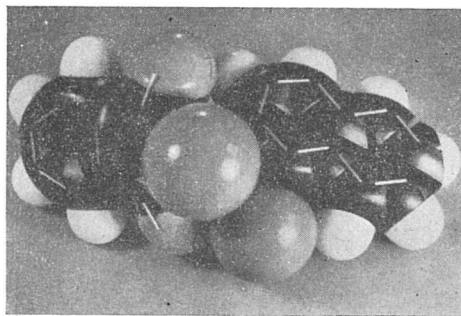
Obr. 9.

Tepelná stabilita 2-jódderivátu β -radu však stúpne, ak do polohy 1' na naftylovej skupine zavedieme elektrofilný substituent, a to absolútne i relatívne vo väčšej miere (okrem nitroderivátu), než sme to videli pri α -rade s elektrofilnými substituentmi v polohe 4' na α -naftylskupine. Tento rozdiel sa dá vysvetliť silnejšie sa prejavujúcim $-I$ efektom elektronegatívneho substituenta umiesteného v *orto*-polohe vzhľadom na β -polohu naftylskupiny,

ktorou je indandión-(1,3) substituovaný (β -rad), než je tomu pri α -rade, substituovanom elektrofilným substituentom v *para*-polohe vzhľadom na α -položu naftyľskupiny, ktorou je indandión-(1,3) substituovaný. Silnejší *orto*-I-efekt elektronegatívneho substituenta značne preváži inak slabší odťah elektrónov samotnou β -naftyľskupinou v porovnaní s α -naftyľskupinou. Pri 2-jódderiváte β -radu, substituovanom nitroskupinou v polohe 1', čakali by sme analogicky s α -radom najvýraznejšie stúpnutie tepelnej stability. V skutočnosti však stabilita tohto nitroderivátu pomerne zaostáva oproti derivátom s halogénom tiež v polohe 1'. Vysvetlenie tejto anomálie možno hľadať v zníženej schopnosti nitroskupiny odťahovať elektróny zo systému, na ktorý je zavesená. V danom prípade väzí to v eliminovaní alebo v značnejšom zmenšení —M efektu nitroskupiny nachádzajúcej sa v *orto*-polohe k β -uhlíku, ktorým sa naftyľskupina napája na indandiónový systém, v dôsledku čoho dochádza k sterickej zábrane, spôsobujúcej vychýlenie nitroskupiny z roviny naftalénového jadra, a tým k porušeniu mezomérskej vodivosti (strata koplarity). Takáto sterickej zábrana sa neprejavuje do takej miery pri *orto*-substituentoch



Obr. 10.

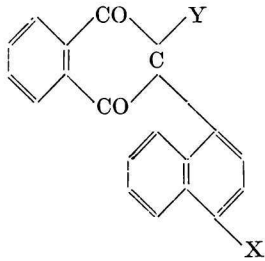
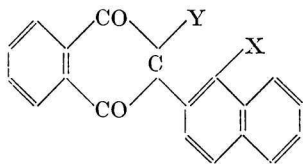


Obr. 11.

i keď objemných, avšak sféricky symetrických. Z merania dipólových momentov niektorých brómderivátov je známe, že napríklad metylskupiny nachádzajúce sa v *orto*-polohe k brómsubstituentu nespôsobujú jeho podstatné vychýlenie z roviny mezomérskeho systému, zatiaľ čo pri analogických derivátoch so sféricky nesymetrickou nitroskupinou nastáva porušenie spomenutej koplarity [11, 12, 13]. Pohľad na kalotové modely 2-jód-2-[1'-brómnaftyľ-(2')]-indandiónu-(1,3) a 2-jód-2-[1'-nitronaftyľ-(2')]-indandiónu-(1,3) presvedčuje, že sféricky nie úplne symetrická nitroskupina (negulatá) pri diskutovanom štruktúrnom zoskupení v porovnaní s analogickým 1'-brómderivátom môže spôsobiť predpokladanú dosť značnú sterickej zábranu (pozri obr. 10 a 11). Pravda, ak by sa čo i len v malej miere prejavovala sterickej zábrana

halogénsubstituentov pri 2-jód-2-[1'-halogénnaftyl-(2')]-indandiónoch-(1,3), v danom prípade bolo by to práve v prospech silnejšieho odťahovania elektrónov z uhlíka v polohe 2 indandiónového systému, pretože —I efekt halogénu by bol menej zoslabovaný jeho +M efektom, zmenšeným porušením koplarnarity. Na základe tohto rozboru je teda evidentné, že sebamenšia stérická zábrana pri zlúčeninách vyššie uvedených je v prospech väčšej tepelnej stability 1'-halogénderivátov, zatiaľ čo pri 1'-nitroderiváte vyvoláva opak, t. j. zmenšenie tepelnej stability. Bilancia —I efektu a +M efektu jednotlivých halogénov v zmienovaných zlúčeninách β -radu sa prejavila podobným poradím halogénov podľa výslednej dezaktivácie, ako sme to videli pri α -rade, t. j. Br > Cl [1].

Tabuľka 3

Substituent		
	X	Teplota rozkladu °C (Kofler)
H	94—95	15
Cl	114	189
Br	124	225
NO ₂	149	148

Experimentálna časť

1'-Chlór- β -naftalftalid

K 10 g (0,037 mólu) β -naftalftalidu rozpusteného v 100 ml chloroformu pridáme postupne cez chladič 5,5 g (0,041 mólu) sulfurylchloridu (čerstvo predestilovaného) v 20 ml chloroformu. Reakčnú zmes zahrejeme do varu a necháme 1/2 hod. reagovať. Pridáme 200 ml etylalkoholu. Z roztoku sa vyzrážajú ihličky kryštálov. Zahustením roztoku sa vylúči ďalšia časť. Surový produkt prekryštalujeme zo zmesi etylalkohol—chloroform (2 : 1). Výťažok je 7,0 g, t. j. 62 % teórie. Produkt po prekryštalovaní zo zmesi etylalkohol—chloroform tvorí slabo žltkavé ihličky o b. t. 227 °C (Kofler).

1'-Bróm- β -naftalftalid

10 g (0,037 mólu) β -naftalftalidu rozpustíme v 120 ml chlórbenzénu za varu, načo do takto zahriateho roztoku pridáme mólekviivalent brómu (5,95 g). Po vychladnutí sa z roztoku vylúči 1'-bróm- β -naftalftalid vo forme ihličiek. Pridaním 150 ml etylalkoholu sa vylúči ďalší podiel brómderivátu. Prekryštalovaním z chlórbenzénu alebo zo zmesi etylalkohol—chloroform (2 : 1) získame slabo žltkavé ihličky o b. t. 229 °C (Kofler). Výťažok je 9,5 g, t. j. 79 % teórie.

 β -Naftalftaliddibromid

10 g (0,037 mólu) β -naftalftalidu rozpustíme v 120 ml chloroformu a do vzniknutého roztoku za izbovej teploty pridáme mólekviivalent brómu (5,95 g), rozpusteného v 30 ml chloroformu. V priebehu 20—30 minút sa z roztoku vylúči malé množstvo žltých ihličiek nezreagovaného β -naftalftalidu, ktoré odsajeme a do roztoku pridáme 200 ml etylalkoholu. Vyzráža sa lístkovitý produkt, ktorý prekryštalujeme zo zmesi etylalkohol—chloroform. β -Naftalftaliddibromid tvorí biele lístočky o b. t. 180—182 °C (Kofler). Výťažok je 14,1 g, t. j. 88 % teórie.

Analýza

Pre $C_{19}H_{12}O_2Br_2$ ($M = 432,12$)

vypočítané Br = 36,99 %
zistené Br = 36,83 %

1'-Nitro- β -naftalftalid

Prípravu sme uskutočnili rovnakým spôsobom ako pri 4'-nitro- α -naftalftalide [1].

2-[1'-X-Naftyl-(2')]-indandión-(1,3); ($X = Cl, Br, NO_2$)

Prípravu sme uskutočnili podobným spôsobom ako pri 2-[4'-X-naftyl-(1')]-indandiónoch-(1,3) [1].

2-Y-2-[1'-X-Naftyl-(2')]-indandión-(1,3);
($X = Cl, Br, NO_2$), ($Y = Cl, Br, J, NO_2$)

Uvedené deriváty sme pripravili rovnakým spôsobom ako pri 2-Y-2-[4'-X-naftyl-(1')]-indandiónoch-(1,3); ($X = Cl, Br, NO_2$), ($Y = Cl, Br, J, NO_2$) [1].

Kyselina 1-X-2-naftoová; ($X = Cl, Br, NO_2$)

Postup a)

Na 0,01 mólu príslušného 1'-X- β -naftalftalidu použijeme 7 g dvojchrómanu draselného ako oxidačného činidla. Do zmesi obidvoch látok pridáme 100 ml ľadovej kyseliny octovej a za silného pretrepávania postupne zvolna pridáme 10 ml koncentrovanej kyseliny sírovej. Zmes zahrievame dovtedy, kým kvapalina nenadobudne zelenú farbu. Horúci roztok potom prefiltrujeme a filtrát zriedime vodou. Vylúčenú zrazeninu oddelíme a rozpustíme v hydrokarbonáte. Po okyslení kyselinou solnou sa vylúči zrazenina, ktorú prekryštalujeme z benzénu. Výťažky sú 25—30 % teórie.

Kyselina 1'-chlór-2-naftoová tvorí belavé ihličky o b. t. 195—196 °C v zhode s literatúrou [4].

Kyselina 1-bróm-2-naftoová tvorí belavé ihličky o b. t. 191 °C v zhode s literatúrou [6]. Kyselina 1-nitro-2-naftoová tvorí slabo žltkasté ihličky o b. t. 237—239 °C v zhode s literatúrou [7].

Postup b)

Pri oxydácii 1'-X- β -naftalftalidu (X = Cl, Br, NO₂) manganistanom draselným sme postupovali rovnakým spôsobom ako pri oxydácii 4'-X- α -naftalftalidu (X = Cl, Br, NO₂) [1]. Bod topenia naftoových kyselín sme stanovili na Koflerovom bloku.

Analytické údaje a body topenia syntetizovaných derivátov ftalidových a indandiónových uvádzame v tab. 1 a 2.

Ďakujeme prof. dr. W. Świętosławskému, riaditeľovi Inštitútu fyzikálnej chémie Polskej akadémie vied vo Varšave, prof. dr. R. Szczepanikovi z Katedry tovaroznaectva SGPS vo Varšave, ako aj prof. dr. L. Krasnecovi, vedúcemu Katedry chémie farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave, za láskavé poskytnutie väčších vzoriek 2-metylnaftalénu, potrebného pre prípravu kyseliny β -najtyloctovej.

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz.

Súhrn

Opisuje sa syntéza nových derivátov 2-[naftyl-(2')]-indandiónu-(1,3), halogenizovaných, resp. nitrovaných v polohe 1' na naftalénovom jadre, ako aj príslušných východiskových halogenderivátov, resp. nitroderivátu β -naftalftalidu. Podáva sa experimentálny dôkaz o vstupe kationoidných substituentov do polohy 1' β -naftylskupiny ftalidu. V súhlase s prácou [1], zameranou na deriváty α -naftalftalidu, potvrdil sa aktivačný vplyv ftalidového zvyšku pre kationoidné substitúcie na naftalénovom jadre východiskového β -naftalftalidu. Študoval sa vplyv sterickej zábrany na priebeh uvedených halogenizačných reakcií pri β -naftalftalide, najmä jeho bromácie, pričom podľa podmienok reakcie vzniká buď β -naftalftaliddibromid, alebo 1'-bróm- β -naftalftalid. V nijakom prípade však nevzniká 1'-bróm- β -naftalftaliddibromid (zatiaľ čo pri bromácii α -naftalftalidu, ako sme to opísali v práci [1], nebola prekážka pre vznik 4'-bróm- α -naftalftaliddibromidu).

V práci sa ďalej opisuje syntéza derivátov 2-[1'-X-naftyl-(2')]-indandiónu-(1,3) (X = H, Cl, Br, NO₂), halogenizovaných, resp. nitrovaných aj v polohe 2 na indandiónovom skelete. Porovnáva sa tepelná stabilita derivátov jódovaných v polohe 2 s analogickými 2-jódderivátmi 2-[4'-X-naftyl-(1')]-indandiónu-(1,3) a odôvodňuje sa jej závislosť od substituentov v polohe 2 indandiónového systému a od substituentov v polohe 1' na β -naftylskupine. Experimentálne sa potvrdilo, že sama β -naftylskupina znižuje tepelnú stabilitu 2-jódderivátov (odštiepenie elementárneho jódu, vznik bis-(1,3-diketoindanylu)) v porovnaní s 2-jódderivátmi s α -naftylskupinou ako substituentom na indandiónovom skelete. Vysvetľuje sa, že nitroskupina pri 2-jód-2-[1'-nitronaftyl-

-(2')]-индандионе-(1,3) nezvyšuje tepelnú stabilitu derivátu v takej miere, ako by sa očakávalo podľa jednoduchého porovnania na základe indukčných a mezomérnych efektov so stabilitou analogických 1'-halogénderivátov. Príčina tohto javu je sterická (porušenie koplanarity).

О ФТАЛИДАХ И ИНДАНДИОНАХ-(1,3) (VI)
 ИЗУЧЕНИЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНДЕРИВАТОВ
 И НИТРОДЕРИВАТОВ β -НАФТАЛФТАЛИДА И 2-(β -НАФТИЛ)-
 ИНДАНДИОНА-(1,3)
 ЗАМЕТКА К ХИМИЗМУ НАФТАЛИНОВОГО ЯДРА
 И ИНДАНДИОНА-(1,3)

М. ФУРДИК, П. ГРНЧИАР

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета Университета имени Коменского в Братиславе

Выводы

Описывается синтез новых дериватов 2-[(нафтил-(2'))]-индандиона-(1,3), галогенизированных или же нитрированных в местоположении 1' на нафталиновом ядре а также и соответствующих исходных галогендериватов или же нитродериватов β -нафталфталида. Было подано экспериментальное доказательство о вступлении катионоидных субституентов в местоположение 1' β -нафтилгруппы фталида. В согласии с работой [1], касающейся дериватов α -нафталфталида, было подтверждено активирующее влияние фталидного остатка на катионоидные замещения на нафталиновом ядре исходного β -нафталфталида. Было изучено влияние стерических препятствий на ход приведенных галогенозационных реакций при α -нафталфталиде, особенно его бромирования, причем получается в зависимости от условий реакции будь β -нафталфталиддибромид или 1'-бром- β -нафталфталид, во всяком случае не получается 1'-бром- β -нафталфталиддибромид (между тем как при бромировании α -нафталфталида, как это было описано в работе [1], не было препятствий для возникновения 4'-бром- α -нафталфталиддибромид).

В работе далее описывается синтез дериватов 2-[1'-X-нафтил-(2')]-индандиона-(1,3) (X = H, Cl, Br, NO₂), галогенизированных или же нитрированных и в местоположении 2 на индандионовом скелете. Было проведено сравнение тепловой стабильности дериватов иодированных в положении 2 с аналогическими 2-иоддериватами 2-[4'-X-нафтил-(1')]-индандиона-(1,3) и объяснена ее зависимость на субституентах в местоположении 2 индандионовой системы и на субституентах в положении 1' на β -нафтилгруппе. Экспериментально было подтверждено, что сама β -нафтилгруппа понижает тепловую стабильность 2-иоддериватов (отщепление элемент. иода, возникновение бис-(1,3-дикетонинданила) в сравнении с 2-иоддериватами с α -нафтилгруппой, как субституентом на индандионовом скелете. Было объяснено, что нитрогруппа на 2-под-2-[1'-нитронафтил-(2')]-индандионе-(1,3) не увеличивает тепловую стабильность деривата в такой степени, как это было можно ожидать на основании простого сравнения индукционных и мезомерных эффектов со стабильностью аналогических 1'-галогендериватов. Причиной этого явления есть стерическое препятствие (нарушение кoplanarity).

Поступило в редакцию 2. 7. 1959 г.

ÜBER PHATALIDE UND INDANDIONE-(1,3) (VI)
STUDIUM DER HERSTELLUNG VON HALOGEN- UND NITRODERIVATEN DES β -NAPHTALPHTALIDS UND DES 2-(β -NAPHTYL)-INDANDIONS-(1,3)
BEITRAG ZUM CHEMISMUS DES NAPHTALINKERNS UND DES INDANDIONS-(1,3)

M. FURDÍK, P. HRNČIAR

Lehrstuhl für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komensky-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben die Synthese neuer Derivate des 2-[Naphthyl-(2')]-indandions-(1,3), welche in der Stellung 1' am Naphthalinkern halogeniert resp. nitriert sind, ebenso auch der entsprechenden Ausgangs-Halogenderivate resp. -Nitroderivate des β -Naphthalphtalids. Es wurde der experimentelle Nachweis des Eintritts der kationoiden Substituenten in die Stellung 1' der β -Naphthylgruppe des Phtalids erbracht. In Übereinstimmung mit einer auf die Derivate des α -Naphthalphtalids gerichteten Arbeit [1] wurde der aktivierende Einfluss des Phtalid-Restes für kationoide Substitutionen am Naphthalinkern des Ausgangs- β -Naphthalphtalids bestätigt. Ferner wurde der Einfluss der sterischen Hinderung auf den Verlauf der angeführten Halogenierreaktionen beim β -Naphthalphtalid untersucht, namentlich dessen Bromierung, wobei gemäss den Reaktionsbedingungen entweder β -Naphthalphtaliddibromid oder 1'-Brom- β -naphthalphtalid entsteht, in keinem Falle jedoch bildet sich das 1'-Brom- β -naphthalphtaliddibromid (wogegen bei der Bromierung des α -Naphthalphtalids — wie dies in einer früheren Arbeit [1] beschrieben wurde — kein Hindernis für die Entstehung des 4'-Brom- α -naphthalphtaliddibromids bestand).

In dieser Arbeit wird weiter die Synthese der Derivate von 2-[1'-X-Naphthyl-(2')]-indandions-(1,3), wobei X = H, Cl, Br oder NO₂, beschrieben, welche auch in der Stellung 2 des Indandion-Skeletts halogeniert bzw. nitriert wurden. Es wird die Wärmestabilität der in Stellung 2 jodierten Derivate mit den analogen 2-Jodderivaten des 2-[4'-X-Naphthyl-(1')]-indandions-(1,3) verglichen und deren Abhängigkeit von den Substituenten in Stellung 2 des Indandion-Systems und von den Substituenten in Stellung 1' an der β -Naphthylgruppe begründet. Es wurde experimentell bestätigt, dass die β -Naphthylgruppe als solche die Wärmestabilität der 2-Jodderivate herabsetzt (Abspaltung elementaren Jods, Bildung von Bis-(1,3-diketoindanyl)), im Vergleich zu den 2-Jodderivaten mit der α -Naphthylgruppe als Substituent am Indandion-Skelett. Es wurde aufgeklärt, dass die Nitrogruppe beim 2-Jod-2-[1'-nitronaphthyl-(2')]-indandion-(1,3) die Wärmestabilität der Derivate nicht in einem solchen Masse erhöht, wie dies nach einem einfachen Vergleich auf der Grundlage der Induktions- und Mesomerie-Effekte mit der Stabilität analoger 1'-Halogenderivate zu erwarten wäre. Die Ursache hierfür ist eine sterische (Störung der Koplanarität).

In die Redaktion eingelangt den 2. 7. 1959

LITERATÚRA

1. Furdík, Hrnčiar, Chem. zvesti 12, 464 (1958). — 2. Hrnčiar, Krasnec, Furdík, Chem. zvesti 10, 12 (1956). — 3. Zalukajev, Vanag, Ž. obšč. chim. 26, 611 (1956). — 4. Wolfenstein, Ber. 21, 1186 (1888); *Elsevier's Encyklopaedia of Organic Chemistry*, 12 B, Amsterdam 1953, 4131. — 5. Heilpern, Spielfogel, Mitl. technolog. Gewerbe-Mus. Wien (2), 8, 316; Chem. Zbl. 1, 288 (1899); *Elsevier's Encyklopaedia of Organic Chemistry*, 12 B, Amsterdam 1953, 4141. — 6. Mayer, Sieglitz, Ber. 55, 1835 (1922); *Elsevier's Encyklopaedia of Organic Chemistry*, 12 B, Amsterdam 1953, 4130. — 7. Mayer, Oppenheimer, Ber. 51, 1239 (1918); *Elsevier's Encyklopaedia of Organic Chemistry*, 12 B, Amsterdam 1953, 4167. — 8. Harrison, Royle, J. Chem. Soc. 1926, 84, 86, 89; *Elsevier's Encyklopaedia of Organic Chemistry*, 12 B, Amsterdam 1953, 4170. — 9. Albert, Chem. Ind. 1947, 51. — 10. Badger, Lewis, Nature (London) 167, 403 (1951).
11. Birtles, Hampson, J. Chem. Soc. 1937, 10. — 12. Ingham, Hampson, J. Chem. Soc. 1939, 982. — 13. Kofod, Sutton, De Jong, Verkade, Wepster, Rec. trav. chim. 71, 521 (1952).

Do redakcie došlo 2. 7. 1959

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, prom. chemik Pavol Hrnčiar, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského.