

ACENAFTENON-1 I JEGO POCHODNE. I. O SELEKTYWNYM UTLENIANIU ACENAFTENU I JEGO NITROWYCH POCHODNYCH

Tadeusz URBĄŃSKI i Mieczysław WOLFF

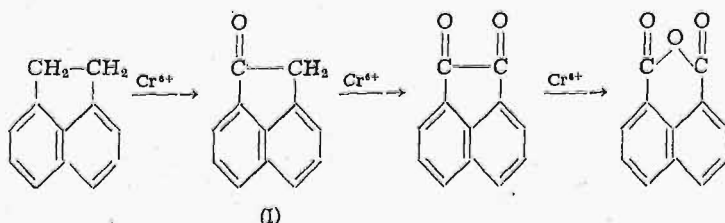
*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Laboratorium Badawcze Zakładów Chemicznych, Bydgoszcz*

Znaleziono metodę selektywnego utleniania tylko jednej grupy metylenowej w acenaftenie i jego pochodnych.

Найден метод селективного окисления одной из двух метиленовых групп аценафтена и его производных.

A selective method for oxidation of only one methylene group in acenaphthene and its derivatives was found.

Utlenianie acenaftenu i jego pochodnych kwasem chromowym było przedmiotem badań licznych autorów¹⁻⁴⁾. Ogólny pogląd zakładał dwuetapowy przebieg tej reakcji. W stadium pierwszym tworzył się acenaftenochinon, a w stadium drugim — kwas naftalowy. Mechanizm tego utleniania nie był znany. W toku naszych prac stwierdziliśmy, że można uzyskać acenaftenon-1 przez utlenianie acenaftenu w łagodnych warunkach bezwodnikiem kwasu chromowego i mechanizm utleniania acenaftenu można wyrazić następującym równaniem:

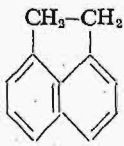
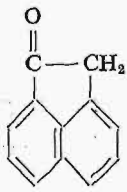
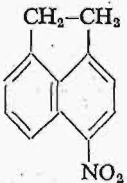
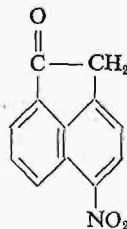


W podobny sposób zachowują się wszystkie pochodne acenaftenu podstawione w pierścieniach aromatycznych. Jeden z nas stwierdził już poprzednio, że utlenianie acenaftenu nadmanganianem potasowym w środowisku pirydynowo-wodnym jest procesem jednoetapowym i prowadzi do wytworzenia wyłącznie kwasu naftalowego⁵⁾.

Nowa metoda otrzymywania acenaftenonu-1 przez selektywne utlenianie acenaftenu ze stosunkowo dużą wydajnością umożliwia dokładniejsze zbadanie własności tego ketonu, który dotychczas był jednym z trudniej dostępnych związków acenaftenu^{6,7)}.

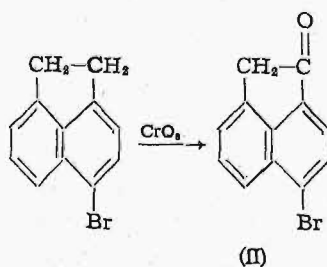
W naszych badaniach utlenialiśmy selektywnie acenaften, 5-bromoacenaften, 5-nitroacenaften, 3-nitroacenaften, 5,6-dwunitroacenaften.

Tab

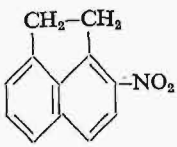
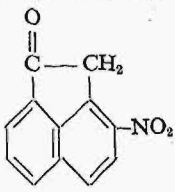
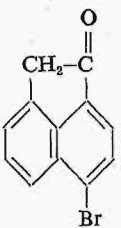
			
3047 (s)	3429 (vw)	—	—
2920 (s)	—	—	—
2874 (m)	2926 (s)	2926 (vs)	2924 (m)
2830 (m) ^c	—	—	—
2283 (vw) ^I	2314 (vw)	2321 (vw)	2314 (vw)
—	1779 (vw)	—	1774 (vw)
—	1705 (vs)	—	1717 (vs)
1600 (vs)	1605 (m)	1617 (m)	1619 (m)
—	—	1588 (m)	1586 (w)
—	—	1508 (s)	1510 (s)
1500 (w)	—	—	—
1448 (m)	—	—	—
1420 (m)	—	—	—
1367 (vs)	1379 (m)	—	—
—	—	1325 (vs)	1324 (vs)
		—	—
		—	—

* Drgania w zakresie 1500—1350 podano tylko dla acenaftenu, którego widmo otrzymano metodą filmu kryst. ze

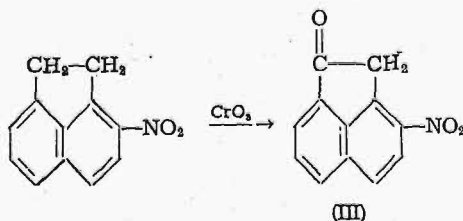
Stwierdziliśmy wyraźny wpływ podstawnika w pierścieniu aromatycznym na kierunek selektywnego utleniania mostka etylenowego —CH₂—CH₂— w pochodnych acenaftenu. Okazało się, że z 5-bromoacenaftenu uzyskuje się 5-bromo-acenaftenon-2, natomiast z 3-nitroacenaftenu — 3-nitroacenaftenon-1.



lica

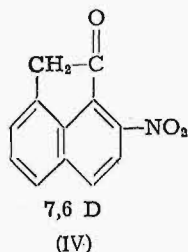
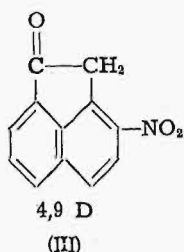
			Drgania
—	—	—	2 × $\text{C}=\text{O}$
3088 (w)	3057 (vw)	3024 (vw)	-C—Harom. rozciągające
2924 (s)	2917 (s)	2910 (s)	} CH w grupie -CH ₂ -
—	—	—	
—	—	—	} CH arom.
2312 (vw)	2317 (vw)	—	
1783 (vw)	1780 (vw)	—	nadtany atomów wodoru w pierścieniach arom.
—	1719 (vs)	1717 (vs)	} C = O rozciągające.
1610 (vs)	1624 (m)	—	
1593 (m)	1590 (m)	1581 (m)	} draganie szkielet, pierścieni aromat.
1515 (vs)	1529 (vs)	—	
—	—	—	} NO ₂ asymetryczne
—	—	1481 (m)	
—	—	—	} gr. CH_2^*
—	—	1329 (w)	
1326 (vs)	1338 (vs)	—	} NO ₂ symetryczne
—	—	826 (m)	
—	—	762 (s)	} Br arom.

stopu, dla pozostałych związków drgania w tym zakresie były zniekształcone przez olej parafinowy.



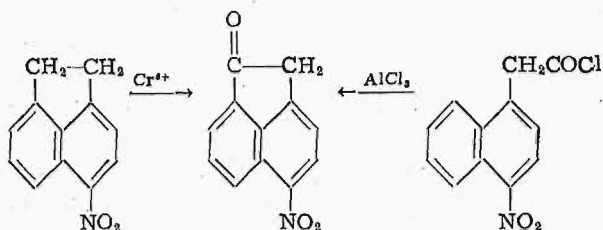
Związek (II) okazał się identyczny z 5-bromoacenaftenonem-2, który otrzymał Kalopissis⁸⁾ przez utlenianie 5-bromoacenaftenu cztero-octanem ołowiu do 5-bromo-2-acetoksyacenaftenu, hydrolizę roztworem NaOH i utlenianie 5-bromoacenaftenolu-2 za pomocą kwasu chromowego. Identyfikację wykonaliśmy w oparciu o temperaturę topnienia (brak depresji) oraz widma w podczerwieni (tablica).

Budowę 3-nitroacetonafteonu-1 ustaliliśmy oznaczając jego moment dipolowy. Z obliczeń wynika, że dwa możliwe 3-nitroacenaftenony mają następujące momenty dipolowe:



W obu obliczeniach oparliśmy się na doświadczalnym wyznaczeniu momentu dipolowego acenaftenonu-1, który wynosi 3,52 D i został zmierzony w benzenie w temp. 20°, w takich samych warunkach w jakich mierzyliśmy moment dipolowy 3-nitroacenaftenonu. Dla grupy nitrowej przyjęliśmy wartość 3,95 D⁹⁾, natomiast dla acenaftenu wzór podany przez Kitajgorodskiego¹⁰⁾. Pomiar momentu dipolowego 3-nitroacenaftenonu dał wartość 4,85 D, co całkowicie potwierdziło wzór (III).

5-Nitroacenaften można utlenić również do 5-nitroacenaftenonu-1. Budowę tego związku udało nam się potwierdzić za pomocą reakcji Friedla i Craftsa:



Kwas 4-nitro-1-naftylooctowy uzyskaliśmy z wyd. 42%¹¹⁾.

5,6-Dwunitroacenaften utleniliśmy do 5,6-dwunitroacenaftenonu-1.

Wszystkie wymienione pochodne acenaftenonu-1 można również uzyskać na drodze reakcji Etarda z zastosowaniem chlorku chromylu. Reakcja Etarda w szeregu acenaftenu była dotychczas nieznana¹²⁾. Widma w podczerwieni potwierdziły w całej rozciągłości obecność grupy ketonowej w uzyskanych nitroacenaftenonach.

W tablicy podano czystości uzyskane dla 3-nitroacenaftenonu-1, 5-nitroacenaftenonu-1 oraz 5-bromoacenaftenonu-2 w zestawieniu z acenaftenem, acenaftenonem-1, 5-nitroacenaftenem i 3-nitroacenaftenem.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Acenaftenon-1 (I)

(przez utlenianie CrO₃)

15,4 g (0,1 mola) acenaftenu rozpuszczono w temp. 50° w 200 ml kwasu octowego (pozbawionego śladów kwasu mrówkowego). Mieszając wkraplano w tej temp. roztwór 30 g (0,3 mola) bezwodnika chromowego w 30 ml wody, uzupełniając 80 ml kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewano 2 godz. w temp. 50°, stężono pod zm. ciśn. i wlało do 1,5 l zimnej wody. Otrzymano 15,8 g produktu o t.t. 115–122°, który krystalizuje z benzyny ekstrakcyjnej.

Acenaftenochinon nierozpuszczalny w benzynie (3 g, 16,5%) odsączono, a z przesączu w temp. do -10° krystalizował acenaftenon-1 (7,1 g). Po krystalizacji z etanolu t.t. 120,5—121,5°.

Po częściowym oddestylowaniu benzyny można uzyskać jeszcze 2,5 g acenaftenonu-1, po oddestylowaniu do sucha — 1 g niezmiennego acenaftenonu. Całkowita wydajność acenaftenonu-1 57,2%. Wyodrębniony ubocznie acenaftenochinon po krystalizacji z etanolu ma t.t. 259—261°.

5-Bromoacenaftenon-2 (II)

(przez utlenianie CrO_3)

2,34 g (0,01 mola) 5-bromoacenaftenonu o t.t. 53—54° rozpuszczono w 30 ml kwasu octowego (pozbawionego śladów kwasu mrówkowego) i w temp. 50—60° wkropiono roztwór 2 g CrO_3 w 2 ml wody uzupełniony 15 ml kw. octowego. Po 2 godz. ogrzewania w temp. 60° roztwór wiano do 200 ml zimnej wody. Po krystalizacji z mieszaniny aceton—woda otrzymano 2,1 g (84,5%) produktu o t.t. 132—134° (lit. 134°¹⁰).

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{21}\text{H}_7\text{OBr}$ — Obliczono: 32,3% Br;
otrzymano: 32,2% Br.

O k s y m — t.t. 198—200°.

3-Nitroacenaftenon-1 (III)

(reakcja Etarda)

13,8 g (0,07 mola) 3-nitroacenaftenonu (uzyskanego wg Morgana¹³) o t.t. 150—151° rozpuszczono w 1500 ml CCl_4 i następnie dozowano w temp. do 60° roztwór 0,1 mola chlorku chromyłu (CrO_2Cl_2) w 100 ml CCl_4 . W czasie wkraplania wytrącał się stopniowo zielony kompleks chromowy. Następnie ogrzewano jeszcze 1 godz. w temp. 60°, odsączono, przemyto ciepłym CCl_4 i suszono. Zmieszano z 200 ml 10%-owego roztworu podsiarczyny sodowej ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) i otrzymano żółty osad, który odsączono i przemyto wodą. Otrzymano 11 g surowego 3-nitroacenaftenonu-1 o t.t. 156,5—160°. Po dwukrotnej krystalizacji naprzemian z kwasu octowego i CCl_4 uzyskano 4,5 g (30,5%) o t.t. 181,5—183°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ — Obliczono: 6,6% N;
otrzymano: 6,6% N.

O k s y m — t.t. 204—205°.

5-Nitroacenaftenon-1

(reakcja Etarda)

15 g (0,075 mola) 5-nitroacenaftenonu o t.t. 102° rozpuszczono w temp. 50° w 150 ml CCl_4 . Następnie wkropiono w temp. 50° w ciągu 1 godz. 40 ml CCl_4 zawierającego 0,1 mola chlorku chromyłu. Ogrzewano 1 godz. w temp. 50°, pozostawiono do następnego dnia i dalej postępowano z kompleksem chromowym jak w przypadku 3-nitroacenaftenonu-1.

Produkt (żółty osad) poddano krystalizacji frakcyjnej. Wyodrębniono I frakcję z kwasu octowego, frakcje II—IV z mieszaniny kwasu octowego z wodą. Każdą z czterech frakcji krystalizowano z CCl_4 . Wyodrębniono 6,15 g (38,5%) 5-nitroacenaftenonu-1 o t.t. 156—157°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ — Obliczono: 6,6% N;
otrzymano: 6,7% N.

O k s y m — t.t. 185—186°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ — Obliczono: 62,2% C, 3,5% H, 12,3% N;
otrzymano: 62,4% C, 3,3% H, 12,0% N.

Kwas 4-nitro-1-naftylooctowy

22,9 g (0,1 mola) kwasu 1-naftylooctowego rozpuszczono w 200 ml chlorku etylenu, wdroplono 9,5 g (0,15 mola) dymiącego kwasu azotowego (1,52) i pozostawiono 1 dobę w temp. pokojowej. Przemyczo wodą, osuszono i stężono. Uzyskane żółte kryształy (14,2 g) krystalizowano z wody. Wydajność 42%. T.t. 155—156⁰¹¹.

5-Nitroacenaftenon-1

(reakcje Friedela i Craftsa)

4,6 g (0,02 mola) kwasu 4-nitro-1-naftylooctowego rozpuszczono w nitrobenzenie, wdroplono 4,7 g (0,04 mola) chlorku tionylu, ogrzewano 4 godz. w temp. 60°, 1 godz. w temp. 90° i oddestylowano całkowicie chlorek tionylu, ogrzewając do temp. 145°. Pozostałość rozcieńczono nitrobenzenem i wdroplono chlorek kwasowy do zawiesiny 8 g (0,06 mola) drobno sproszkowanego chlorku glinowego w 50 ml nitrobenzeniu. Ogrzewano 11 godz. w temp. 60—70°, aż do ustania wydzielania chlorowodoru. Przemyczo zakwaszoną wodą, zwykłą wodą i oddestylowano rozpuszczalnik z parą wodną.

Odsączono na gorąco 1,5 g 5-nitroacenaftenonu-1, który krystalizowano z benzyny lekkiej. Z przesączu wodnego odzyskano 2,2 g niezmienionego kwasu 4-nitro-1-naftylooctowego. Po kilku krystalizacjach 5-nitroacenaftenon-1 ma t.t. 154—155,5°, nie daje depresji z produktem otrzymanym w reakcji Etarda.

O k s y m ma t.t. 185—186°.

5,6-Dwunitroacenaftenon-1

(przez utlenianie bezwodnikiem chromowym)

2,5 g (0,01 mola) 5,6-dwunitroacenaftenonu o t.t. 214—215° rozpuszczono w 100 ml bezwodnika octowego, wdroplono roztwór 2,0 g (0,02 mola) bezwodnika chromowego w kwasie octowym w temp. 60—70°, mieszano 1 godz. i pozostawiono do następnego dnia. Po ostrożnym wlewniu do wody uzyskano 2 g produktu, który po krystalizacji z mieszaniny aceton—woda ma t.t. 234—236°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}N_6O_5N_2$ — Obliczono: 10,8% N;
otrzymano: 10,5% N.

Widma w podczerwieni wykonano w Instytucie Chemii Organicznej PAN na aparacie Hilgera H-800 z pryzmatem z chlorku sodowego. Pomiarów momentów dipolowych wykonano w Instytucie Chemii Organicznej PAN, w benzenie metodą dudnieniową w temp. 20° na aparacie typu DMO1, Wiss. Techn.-Werkstätten, Weilheim Obb.

Autorzy składają podziękowanie mgr P. Gluzińskiemu za wykonanie widm w podczerwieni, dr H. Piotrowskiej za wykonanie pomiarów momentów dipolowych oraz Zakładom Chemicznym w Bydgoszczy za dostarczenie odczynników i umożliwienie wykonania części badań w ich laboratorium badawczym.

Otrzymano 26.III.1965.

LITERATURA CYTOWANA

1. Graebe C., Gfeller E., *Ber.*, 25, 652 (1892); *Ann.*, 276, 3 (1873); *ibid.*, 276, 17 (1873).
2. Порай-Кошиц, *ЖОХ*, 17, 1750 (1947).
3. Карищин А. П., Федоренко Т. П., *ЖПХ*, 29, 955 (1956).
4. *Org. Syntheses*, Coll. Vol. III, New York 1955, str. 1.
5. Wolff M., *Przemysł chem.*, 41, 389 (1962); *Chem. Abs.*, 58, 2413 (1963).
6. Fieser L. F., Cason J., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 434 (1940).
7. Woliński J., *Roczniki Chem.*, 38, 47 (1964).
8. Kalopissis G., *J. Rech. Centre Nat. Rech. Sci., Centre d'Etudes et de Rech. de Chim. Org. Appl.* [1] 18 Marz 1953; *Chem. Zentr.*, 1954, 2390.

9. Fuchs O., Würstlin F., w Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV Aufl. Stuttgart 1955, 3/2 (Physikalische Forschungsmethoden II) str. 377.
10. Китайгородский А. И., ЖОХ, 23, 1036 (1949).
11. Masaya Okano, Yasho Kitamura, J. Org. Chem., 16, 1588 (1951).
12. Bayer O., w Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV Aufl. Stuttgart 1954, 7/1 (Sauerstoffverbindungen II) str. 143.
13. Morgan G. T., J. Soc. Chem. Ind. (London), 50, 413 T (1930).

ACENAPHTHENONE-1 AND ITS DERIVATIVES. PART I. A SELECTIVE OXIDATION OF ACENAPHTHENE AND ITS NITRO COMPOUNDS

by T. URBAŃSKI and M. WOLFF

*Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa
Chemical Plant Research Laboratory, Bydgoszcz*

Acenaphthenone-1 and its derivatives may be prepared by oxidation under mild conditions of acenaphthenes and the corresponding derivatives with a solution of chromic anhydride in glacial acetic acid or with chromyl chloride in carbon tetrachloride (Etard reaction).

In this way acenaphthenone, 5-bromoacenaphthenone-2, 5-nitroacenaphthenone-1, 3-nitroacenaphthenone-1, and 5,6-dinitroacenaphthenone-1 may be prepared.

