

Найдено, %: Cl 9,96; N 7,91. $C_{20}H_{19}ClN_2O_2$. Вычислено, %: Cl 10,0; N 7,90.
Экзо-*N*-(4'-анизил)-(IIg, соединение А) и экзо-*N*-(4'-толил)-(IIδ) имиды нафталин-1,4-метилимидо-2,3-дикарбоновой кислоты получены аналогично соединению IIв.

1. Бабичев Ф. С., Ковтуненко В. А., Тылтин А. К. Успехи химии изоиндола.— Успехи химии, 1981, 50, № 11, с. 2073—2105.
2. Kreher R., Seubert J. N-Arylisoindole.— Angew. Chem., 1966, 78, N 21, S. 984—985.
3. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений.— М.: Мир, 1977.—590 с.
4. Zeeh B., König K.-H. Eine einfache isoindol synthese.— Synthesis, 1972, N 1, S. 45—46.
5. The chemistry of maleimide and its derivatives / P. O. Tawney, R. H. Snyder, C. F. Bryan et al.— J. Org. Chem., 1960, 25, N 1, p. 56—58.
6. *N*-Замещенные имиды малеиновой кислоты / В. С. Иванов, В. К. Смирнова, Т. И. Сидорова и др.— Методы получения химических реактивов и препаратов. М., 1966, вып. 15, с. 85—89.
7. Roderick W. R. The «isomerism» of *N*-substituted maleimides.— J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, N 7, p. 1710—1712.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 10.02.83

УДК 541.12.038:547.525

НИТРОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРЕНОВ

Л. И. Величко, О. И. Качурин, Е. Ю. Балабанов

В литературе известны единичные случаи сильного влияния растворителя на позиционную реакционную способность полициклических ароматических соединений в реакции нитрования. В работе [1] показано, что при нитровании флуорантена концентрированной азотной кислотой в уксусном ангидриде и уксусной кислоте соотношение изомерных мононитрофлуорантенов существенно различается. Однако факт этот не объяснен. Полагая, что фактором, влияющим на позиционную реакционную способность ароматических полициклов, может быть неспецифическая сольватация, мы изучили начальную ориентацию и относительные скорости реакции в двух растворителях, существенно различающихся величиной диэлектрической проницаемости, а именно в уксусном ангидриде ($\epsilon=21$) и четыреххлористом углероде ($\epsilon=2,2$). В качестве объектов изучения выбран нафталин, фенантрен и пирен. Известно, что состав продуктов и скорость реакции нитрования зависят от методики приготовления реагента из азотной кислоты и уксусного ангидрида [2] и состав этого реагента трудноконтролируем [3]. Поэтому в основных опытах по определению позиционной реакционной способности в качестве реагента использовали ацетилнитрат, полученный и выделенный по прописи [4]. Для сравнения был определен изомерный состав нитропроизводных флуорантена и фенантрена, полученных нитрованием азотной кислотой в уксусном ангидриде и уксусной кислоте, как в работе [1].

В табл. 1 представлены наши и литературные данные ориентации при нитровании флуорантена азотной кислотой в среде уксусного ангидрида и уксусной кислоты с добавками небольшого количества серной кислоты. Приведенные результаты подтверждают наличие эффекта растворителя, отмеченного в работе [1]. Опыт нитрования флуорантена в уксусной кислоте без добавок серной кислоты показал, что наличие последней не является фактором, влияющим на ориентацию (см. табл. 1).

Подобный эффект растворителя обнаружен и при нитровании фенантрена (табл. 2). Для указанных субстратов наблюдаются существенные изменения изомерного состава при смене растворителя, причем

Таблица 1

Ориентация при нитровании флуорантена азотной кислотой

Среда	Т, К	Изомерный состав, %			
		1	7	3	8
As ₂ O	273—278	7±2	21±2	44±6	28±4
As ₂ O	273 [1]	11,1±3,3	18,4±3,9	43,5±5,8	27,0±5,8
AsOH	323	1,6±0,3	5±1	70±2	24±3
AsOH—H ₂ SO ₄	323	1,5±0,4	4±1	74±2	21±3
AsOH—H ₂ SO ₄	323 [1]	2,3±1,5	5,0±1,9	69,6±2,7	23,1±2,7

Таблица 2

Нитрование фенантрена азотной кислотой

Среда	Т, К	Содержание изомеров, %				
		4	9	1	3	2
As ₂ O	273 [5,6]	5,6	36,1	26,0	21,8	6,8
As ₂ O	273—278	10,0±0,4	42,5±1,6	16,6±2,1	25,1±0,4	5,8±0,3
AsOH	323	2,9	72,2	14,5	11,9	1,1

в уксусной кислоте реакция является более селективной: «подчеркивается» образование 9-нитрофенантрена и 3-нитрофлуорантена. Отметим превосходное согласие наших данных по ориентации при нитровании флуорантена и работы [1], где использован иной аналитический метод (см. табл. 1). Согласие наших и литературных [5, 6] данных по составу нитропроизводных фенантрена для нитрования в уксусном ангидриде несколько хуже, но может быть признано удовлетворительным (см. табл. 2).

Таблица 3

Относительные скорости нитрования ацетилнитратом при 298 К

Растворитель	$k_{\text{нафт}}/k_{\text{бенз}}$	$k_{\text{фен}}/k_{\text{нафт}}$	$k_{\text{ир}}/k_{\text{нафт}}$
As ₂ O	110±8	1,2±0,2	35±3
CCl ₄	120±17	1,3±0,1	37±3

Относительные скорости нитрования полициклических аренов ацетилнитратом в уксусном ангидриде и четыреххлористом углероде не отличаются в пределах экспериментальных погрешностей (табл. 3). Однако ориентация при нитровании определенно зависит от растворителя (табл. 4). Для фенантрена изомерный состав нитропроизводных зависит не только от выбора растворителя, но, вероятно, и от способа приготовления нитрующего агента — ацетил—нитрат из уксусного ангидрида и азотной кислоты *in situ* или предварительно выделенный (ср. табл. 2 и 4).

При нитровании нафталина отношение 1-/2-варьирует от 10,6 в уксусном ангидриде до 5,8 в четыреххлористом углероде. Подобная тенденция, хотя и менее ярко выраженная, отмечена и в работе [7] для температуры 313 К.

В табл. 5 приведены вычисленные значения факторов парциальных скоростей (ФПС) нитрования аренов ацетилнитратом в растворителях и для сравнения литературные данные [8, 9], относящиеся к нитрованию азотной кислотой в уксусном ангидриде. В двух указанных рас-

творителях ФПС значимо различаются для положения 2 нафталина, положений 2, 3 и 4 фенантрена*.

Анализ результатов проведен на основе многофакторного корреляционного подхода [10] с использованием уравнения

$$\lg f = A\Delta\pi_{rr} + B(\Delta k_r \text{ или } \Delta k_r) + C(-\Delta m_m) + D, \quad (1a, б)$$

где f — ФПС; π_{rr} — самополяризуемость атом—атом; k_r и k_r — индексы поляризуемости позиции ионным и полярным реагентами соответ-

Т а б л и ц а 4

Изомерный состав мононитропроизводных при нитровании ацетилнитратом в растворителях при 298 К

Субстрат	Положение	Содержание изомеров, %	
		в Ac_2O	в CCl_4
Фенантрен	1	14±2	11±2
	2	3,0±0,1	1,0±0,3
	3	19,8±0,6	27±2
	4	12,3±0,1	4,7±0,1
	9	51±3	56±3
Нафталин	2	8,6±0,1	14,8±0,2

венно [10]; m_m — коэффициент при β в выражении энергии ВЗМО (МОХ): он представляет в корреляции значение потенциала ионизации субстрата. Знак Δ символизирует разности соответствующих величин для данной позиции и позиции бензола.

В табл. 6 представлены коэффициенты и показатели корреляций (1 а) (индекс k_r) и (1 б) (индекс k_r) для трех наборов ФПС, приведенных в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Факторы парциальных скоростей нитрования

Субстрат	Положение	HNO_3-Ac_2O [8,9]	$O_2NOAc-Ac_2O$	$O_2NOAc-CCl_4$
Фенантрен	1	98	55±21	52±21
	2	25	12±3	4,7±2,4
	3	81	79±21	130±38
	4	21	48±12	22±5
	9	130	200±60	260±71
Нафталин	1	130	150±11	150±22
	2	14	14±1	27±4
Пирен	1	4570	5780±920	6580±1000

Отметим, что корреляции данных нитрования азотной кислотой в уксусном ангидриде имеют более высокие качественные показатели для уравнения (1 а). Вероятно, это обусловлено тем, что нитрующая система содержит определенное количество свободной азотной кислоты [3] и значимым является кинетический маршрут с заряженной активной

формой (NO_2^+ или O_2NO^+ $\begin{matrix} \text{Ac} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$). В противоположность этому нитрова-

ние в уксусном ангидриде ацетилнитратом лучше коррелируется по уравнению (1 б), соответствующему полярному реагенту [10].

* Для положения 3 это непосредственно не следует из табл. 5, однако для фенантрена большие стандартные отклонения ФПС обусловлены методом ступенчатого сравнения относительных скоростей. Общая для всех позиций фенантрена погрешность, вносимая отношением $k_{нафт} / k_{бенз}$, составляет 7—14 % (см. табл. 3).

Таблица 6

Параметры и показатели корреляций (1)

Система	Уравнение	A	B	C	D	R	S
HNO ₃ —Ac ₂ O [8,9]	(1a)	79,4	22,4	2,54	0,02	0,994	0,13
	(1б)	85,1	15,4	2,50	0,01	0,989	0,18
O ₂ NOAc—Ac ₂ O	(1a)	108	17,6	2,49	—0,01	0,976	0,28
	(1б)	111	13,9	2,31	0,00	0,982	0,24
O ₂ NOAc—CCl ₄	(1a)	97,6	24,0	2,20	0,02	0,942	0,46
	(1б)	100	19,6	1,90	0,05	0,958	0,40

Для корреляций серии ацетилнитратного нитрования в двух растворителях вариации коэффициентов A и C сравнительно невелики (10—20 %). Несколько сильнее меняется коэффициент B, причем в ожидаемом направлении: антибатно диэлектрической проницаемости [10]. Поскольку вклад второго члена уравнений (1 а, б) в значение логарифма ФПС для серий нитрования невелик (в противоположность, например, сериям сульфирования в растворителе [11], где он значителен [10]), в рассматриваемом случае нельзя ожидать сильного влияния диэлектрических свойств среды на реакционную способность полиядерных аренов.

Заметно последовательное ухудшение качества корреляций в ряду систем HNO₃—Ac₂O, NO₂OAc—Ac₂O, NO₂OAc—CCl₄. Поскольку в этом же ряду уменьшаются нуклеофильные свойства среды, можно предположить, что снижается и нуклеофильная сольватация активной формы и повышается ее активность. Одним из следствий этого может быть увеличение вклада кинетического потока с π-комплексным переходным состоянием (атака реагента на связь [12]).

Таким образом, влияние растворителя на позиционную реакционную способность полициклических аренов при нитровании связано, по-видимому, с эффектами специфической сольватации. Раскрытие конкретных механизмов такого влияния требует дополнительных исследований.

Для изучения начальной ориентации и относительных скоростей использовали известные методику постановки опытов [11] и способ обработки нитромасс [5, 6]. Относительную реакционную способность в конкурентных опытах рассчитывали по формуле

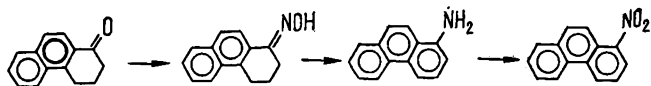
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\lg(a_0/a_\tau)_1}{\lg(a_0/a_\tau)_2}$$

где a_0 и a_τ — начальная и конечная концентрации участников реакции; последнюю определяли при помощи метода газожидкостной хроматографии с использованием набивной колонки 1 м/3 мм или 2 м/3 мм с 5 % силикона SE-30, нанесенного на хезасорб АW. Содержание каждого из углеводородов устанавливали методом внутреннего стандарта.

При нитровании пирена образуется один изомер [8]. Изомерный состав мононитропроизводных фенантрена, флуорантена, нафталина определяли на набивных колонках со смешанными фазами: 3 м/3 мм с 1,5 % полидиэтиленгликольглутарата и 1,5 % каучука СКТФВ-803 на хромосорбе G (колонка I), 2 м/3 мм с 1,0 % полидиэтиленгликольфталата и 0,5 % СКТФВ-803 на том же носителе (колонка II). Относительное время удерживания изомерных 4-, 9-, 1-, 3-, 2-нитрофенантронов составляло 1,0; 1,35; 1,42; 1,59; 1,88 соответственно (колонка I); 1- и 2-нитронафталинов — 1,0; 1,26 (та же колонка); 1-, 7-, 3-, 8-нитрофлуорантенов — 1,0; 1,07; 1,36; 1,66 (колонка II). Соотношение изомеров устанавливали с помощью метода нормализации произведений высоты

хроматографического пика на время его удерживания или же площадей пиков на хроматограмме — в пределах ошибки оба подхода равноценны. Отнесение хроматографических пиков моонитропроизводных флуорантена произведено по хроматографическим стандартам, полученным разделением смеси нитропродуктов препаративного опыта на колонке с силикагелем (silpearl, элюент четыреххлористый углерод).

Идентификация моонитропроизводных фенантрена и нафталина проведена по синтезированным продуктам: 1-нитронафталин (т. пл. 328,7 К) получен нитрованием нафталина [13]; 2-нитронафталин (т. пл. 349,4 К) — из 2-аминонафталина диазотированием с последующей обработкой гексанитрокобальтата диазония нитритом натрия в присутствии соединений меди [14]; 1-нитрофенантрен синтезирован из 1-кето-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена [15—17] по схеме



аналогично получен 4-нитрофенантрен из соответствующего тетралона [15]; 2- и 3-нитрофенантрены синтезированы из соответствующих сульфокислот фенантрена [18] превращением последних в окси- [19], амина- [13], а затем в нитрофенантрены [14]; 9-нитрофенантрен получен [14] из 9-аминофенантрена.

В опытах использовали бензол и нафталин марки «ч. д. а.». Фенантрен (т. пл. 373,5 К), флуорантен (т. пл. 383,5 К), пирен (т. пл. 424,1 К) очищали зонной плавкой. Все препараты хроматографически чистые. Ацетилнитрат получен по прописи [4], четыреххлористый углерод и уксусный ангидрид очищали известными способами [20].

1. *Streitwiser A., Fahey R. C.* Partial rate factors for nitration of fluoranthene.—*J. Org. Chem.*, 1962, 27, N 7, p. 2352—2355.
2. *Taylor R.* The ortho: para ratio in the nitration of biphenyl.—*J. Chem. Soc. (B)*, 1966, N 8, p. 727—733.
3. *Трушуле М. А., Венгер К. К., Мяги М. Я.* Исследования состава смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида методом ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{14}C .—*Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 1977, № 4, с. 465—470.
4. *Pictet A., Khotinsky E.* Über Acetylnitrat.—*Chem. Ber.*, 1907, Bd. 40, S. 1163—1166.
5. *Dewar M. J. S., Warford E. W. T.* Electrophilic substitution. Pt 3. The nitration of phenanthrene.—*J. Chem. Soc.*, 1956, N 9, p. 3570—3572.
6. *Dewar M. J. S., Warford E. W. T.* Nitration of phenanthrene.—*Chemistry and Industry*, 1956, N 4, p. 98—100.
7. *Isomer ratio in nitration of naphthalene/S. Sekiguchi, K. Kunii, N. Maeno, K. Matsui.*—*Chem. Abstrs.*, 73, N 3, p. 13807a.—*РЖ Химия*, 1970, № 21, Ж 49.
8. *Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T.* Elektrophilic substitution. Pt 6. The nitration of aromatic hydrocarbons; partial ratefaktors and their interpretation.—*J. Chem. Soc.*, 1956, N 9, p. 3581—3586.
9. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.—*М.: Мир*, 1965.—435 с.
10. *Качурин О. И., Высоцкий Ю. Б., Балабанов Е. Ю.* Индексы модифицированной статической модели для описания реакционной способности ароматических соединений. 1. Полциклические арены.—*Реакц. способность орган. соединений*, 1980, 17, вып. 3, с. 269—286.
11. *Величко Л. И., Качурин О. И.* Эффекты среды в реакциях электрофильного замещения. 2. Факторы парциальных скоростей некоторых многоядерных углеводородов в системе серная кислота — нитробензол.—*Там же*, 1977, 14, вып. 4, с. 443—459.
12. *Коптюг В. А., Бураев В. И.* Количественное описание изомерных превращений замещенных ароматических соединений под влиянием кислотных катализаторов. 1. Факторы, определяющие скорости внутримолекулярных процессов изомеризации.—*Журн. орган. химии*, 1978, 14, вып. 1, с. 18—26.
13. *Препаративная органическая химия* /Под ред. Н. С. Вульфсона.—*М.; Л.: Химия*, 1964.—908 с.
14. *Herbert H. H., Marsden E. J.* Replacement of the diazonium by the nitro group. A general method based on the decomposition of the aryldiazonium cobaltinitrites.—*J. Chem. Soc.*, 1944, N 1, p. 22—24.
15. *Haworth R. D., Mavin C. R., Cheldric G.* Synthesis of alkylphenanthrenes. Pt 6. Attempts to synthesis the hydrocarbons " $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ " derived from strophanthidin.—*J. Chem. Soc.*, 1934, N 2, p. 454—461.
16. *Langenbeck W., Weissenborn K.* Organic catalysts. 20. Artificial carboxylases.—*Chem. Ber.*, 1939, Bd. 72, S. 724—727.

17. *Schroeter G.* Oxim-Umlagerungen in der Tetralon-Reine (bearbeitet mit A. Gluschke, S. Götzky, J. Huang, G. Irmisch, E. Laves, O. Schroder, G. Stier.— *Ibid.*, 1930, Bd. 63, S. 1308—1329.
18. *Синтезы органических препаратов:* В 17-ти т./Под ред. Б. А. Казанского.— М.: ГОНТИ НКТП, 1938.— Т. 5. 132 с.
19. *A. c. 357193 (СССР).* Способ получения фенантролов/В. Г. Чехута, О. И. Качурин.— Оубл. в Б. И., 1972, № 33.
20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика.— М.: Мир, 1976.— 541 с.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Донецк

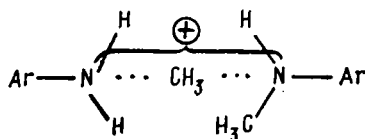
Поступила 02.02.83

УДК 547.551 21.024 [541.122+541.127]

ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЕ N-МЕТИЛ-*o*-ТОЛУИДИНА

Н. М. Матвиенко, О. И. Качурин, В. Г. Чехута

Предложенный ранее механизм реакции трансалкилирования N-метил-ариламинов в присутствии метансульфокислоты (МСК) [1] заключается в прямом бимолекулярном обмене метильной группой между катионом сопряженной кислоты ариламина и молекулой его основания через переходное состояние типа



Этот механизм позволяет предвидеть, что на скорость и равновесие реакции должны оказывать влияние структурные факторы, изменяющие стерическую доступность реакционного центра.

Отсутствие литературных данных, необходимых для количественных сопоставлений, побудило нас изучить реакцию трансалкилирования N-метил-*o*-толуидина. Опыты по трансалкилированию проводили при 473 К и мольном соотношении МСК:амин, равном 1:2, то есть в таких условиях, для которых имеются данные по другим объектам [2, 3].

Как видно из рис. 1, трансалкилирование N-метил-*o*-толуидина, как и ожидали, существенно отличается от аналогичных превращений N-метиланилина [2] и его *n*-замещенных [3]. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что N-метил-*o*-толуидин превращается значительно медленнее, чем *n*-изомер. Отличен также равновесный состав продуктов. И, самое существенное, мольное количество образующихся *o*-толуидина и N,N-диметил-*o*-толуидина явно неодинаково (кривые 3 и 4). Можно высказать два предположения о причинах различия мольного количества первичного и третичного аминов: третичный амин в условиях опытов ква-тернизуется; реакция переноса осуществляется частично по механизму дезалкилирования — N-алкилирования.

Чтобы проверить первое предположение методом УФ-спектроскопии («Spectrum UV—VIS»), был исследован щелочной водный раствор, оставшийся после экстракции смеси оснований аминов из реакционной массы опыта трансалкилирования. После исчерпывающей экстракции гексаном в области 220—300 нм исследуемый раствор оптически пуст.

Для проверки возможности переноса метильной группы через среду смеси N,N-диметил-*o*-толуидина и МСК (в мольном отношении 2:1) нагревали определенное время при 473 К. После обработки и анализа в них обнаружен N-метил-*o*-толуидин, количество которого возрастает с течением времени (рис. 2). Кроме того, в реакционной массе опыта трансалкилирования N-метил-*o*-толуидина методом ГЖХ по стандарту был идентифицирован метил-мезилат. Таким образом, в условиях трансалкилирования происходит отщепление метильной группы от тре-