

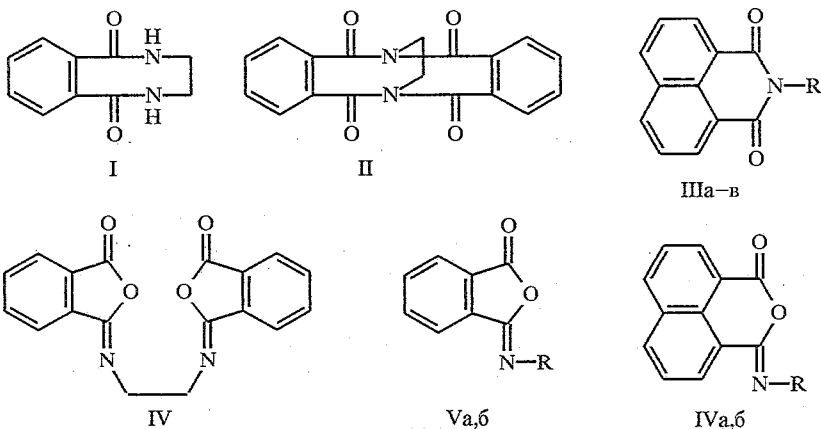
Э. В. Ганин

ИЗОИМИДЫ 1,2-БЕНЗОЛДИ- И 1,8-НАФТАЛИНДИКАР- БОНОВОЙ КИСЛОТ. ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

N-Арилизофталимиды образуются в апротонном растворителе при 20 °С из эквимольных количеств фталоилхлорида и ариламина в присутствии не менее 1 моль дегидрохлорирующего реагента. N-Нитрофенилизофталимиды получены взаимодействием эквимольной смеси нафталоилхлорида и нитроанилинов в кипящем толуоле.

В 1892 г. на основании синтеза 2-цианобензойной кислоты при взаимодействии *сим*-фталоилхлорида с аммиаком сформулирована гипотеза о возможном промежуточном образовании изофталимидного гетероцикла [1]. Позднее взаимодействием фталевого ангидрида с метиламином и дегидратацией выделенной метилфталамовой кислоты тионилхлоридом получен N-метилизофталимид [2]. Ряд алкилизофталимидов получен также взаимодействием эквимольных количеств *сим*-фталоилхлорида и первичных аминов в присутствии 4 моль триэтиламина, способствующего циклизации [3], что [2, 3] косвенно подтверждает гипотезу [1].

Попытки прямого доказательства образования изофталимидов взаимодействием фталоилхлорида исключительно с первичными аминами в мольном соотношении 1 : 3 [4], как показано в [5], оказались несостоятельными. Данные работы [5], прочтенные впоследствии как невозможность прямого синтеза изоимидов согласно гипотезе [1], и фрагментарные данные о термической, а также в присутствии основных реагентов нестабильности изоимидов [6], повлекли цепь неверных отнесений продуктов взаимодействия дихлорангидридов *орто*- и *пери*-дикарбоновых кислот с первичными диаминами к бенздиазацинам I [7], дибенздиазацинам II [8, 9], нафталимидам симметричного строения III [10].



III a R = C₆H₅, б R = 3-NO₂C₆H₄, в R = 4-NO₂C₆H₄; V a R = C₆H₅, б R = 4-BrC₆H₄;

VI a R = 3-NO₂C₆H₄, б R = 4-NO₂C₆H₄

Ошибочность структурных отнесений соединений I, II обсуждена в работе [11], а структуры IIIa — в работе [12] и подтверждена рентгеноструктурным анализом диизофталимидоэтана (IV) в работе [13].

Цель работы состоит в выявлении минимально необходимых условий синтеза изоимидов на примере изофталимидного и изонафталимидного гетероциклов.

Непосредственным взаимодействием *сим*- и *несим*-фталойлхлоридов с первичными ариламинами в мольном соотношении, 1 : 2 получены изофталимиды Va,б, что прямо подтверждает гипотезу работы [1]. Неочевидное, согласно данным работ [4, 5], соотношение реагентов, применение *сим*- и *несим*-фталойлхлоридов и учет возможности использования в этом взаимодействии стерически затрудненных первичных *трет*-алкиламинов [3, 7] позволяют сформулировать достаточные условия образования изофталимидов. Для их синтеза достаточно смешения при 20 °С в апротонном растворителе эквимольных количеств структурообразующих реагентов — фталойлхлорида и первичного амина в присутствии не менее 1 моль дегидрохлорирующего реагента — третичного или первичного амина, причем первичного амина не более 1 моль ввиду образования симметричных фталимидов и фталдизамидов, по данным работы [5]. Эти же условия пригодны в синтезе изонафталимидов, в частности N-фенилизонафталимид [12].

Для уточнения границ общности отмеченного в работе [6] свойства «нестабильности» изоимидов, связанного с их склонностью к изомеризации, и выяснения достаточных условий образования изонафталимидов, осуществив взаимодействие эквимольной смеси структурообразующих реагентов — нафталойлхлорида и нитроанилинов — в кипящем толуоле, идентично условиям, максимально благоприятствующим синтезу симметричных имидов [14], мы получили N-нитрофенилизонафталимиды VIa,б. Инвариантность результата в описываемом случае и по данным работы [12] уточняет представления о термической стабильности класса изоимидов [6], подчеркивая в качестве достаточного условия их образования лишь контакт в эквимольной смеси пары структурообразующих реагентов и является экстремальным примером условий образования этой функции.

Изложенное прямо подтверждает первичную кинетическую предпочтительность O-ацилирования аминов и вводит изоимиды в разряд обычных гетероциклических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе ИКС-29 в таблетках KBr. Молекулярные ионы (M^+) зафиксированы на приборе МАТ-112 при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник. ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254 в системе ацетон—гексан, 1 : 3...1 : 8 с проявлением в УФ свете и нингидрином.

N-Арилизофталимиды Va,б. К раствору 0,1 моль *сим*- или *несим*-фталойлхлорида в 100 мл бензола при 20 °С приливают раствор 0,2 моль анилина или 4-броманилина в 100 мл бензола. Смесь взбалтывают, выдерживают 15 мин, фильтруют, фильтрат промывают 100 мл 1% HCl, 2 × 100 мл воды, бензольный слой отделяют, фильтруют и упаривают при 60 мм рт. ст. до объема 60 мл, охлаждают до 20 °С; кристаллы изофталимидов отфильтровывают.

N-Фенилизонфталимид (Va), выход 75%, $T_{пл}$ 120 °С. Найдено, %: N 6,39. $C_{14}H_9NO_2$. Вычислено, %: N 6,28. ИК спектр: 1805 (C=O), 1760 (C=N), 1230, 940 cm^{-1} (COC). M^+ 223.

N-(4)-Бромфенилизонфталимид (Vб), выход 70%, $T_{пл}$ 165 °С. Найдено, %: N 6,50. $C_{14}H_8BrNO_2$. Вычислено, %: N 6,64. ИК спектр: 1805 (C=O), 1710 (C=N), 1235, 930 cm^{-1} (COC). M^+ 301 и 303.

N-Нитрофенилизонафталимиды (VIa,б). Смешивают по 0,5 ммоль нафталионхлорида и 3-нитро- или 4-нитроанилина, растворенных в 250 мл толуола каждый, смесь нагревают 5 ч при 110 °С, толуол отгоняют, изонафталимиды VIa,б кристаллизуют из ацетона.

N-(3)-Нитрофенилизонафталимид (VIa), выход 95%, $T_{пл}$ 220 °С. Найдено, %: N 8,92. $C_{18}H_{10}N_2O_4$. Вычислено, %: N 8,80. ИК спектр: 1760 (C=O), 1680 (C=N), 1050 cm^{-1} (COC). M^+ 318.

N-(4)-Нитрофенилизонафталимид (VIб), выход 97%, $T_{пл}$ 263 °С. Найдено, %: N 8,70. $C_{18}H_{10}N_2O_4$. Вычислено, %: N 8,80. ИК спектр: 1760 (C=O), 1665 (C=N), 1050 cm^{-1} (COC). M^+ 318. Эти же изонафталимиды VIa,б с выходом 43 и 49% соответственно получены также при 20 °С в условиях работы [12].

Необходимые для соотнесения симметричные N-нитрофенилнафталимиды получены взаимодействием нафталевого ангидрида и соответствующих нитроанилинов по данным работы [15]. N-(3)-Нитрофенилнафталимид (IIIб), выход 60%, $T_{пл}$ 275 °С. ИК спектр: 1725, 1690 cm^{-1} (C=O). M^+ 318; N-(4)-нитрофенилнафталимид (IIIв), выход 70%, $T_{пл}$ 310 °С. ИК спектр: 1725, 1695 cm^{-1} (C=O). M^+ 318.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoogewerff M. S., van Dorp W. A. // Rec. trav. chim. Pay-Bas. — 1892. — Vol. 11. — P. 84.
2. Hoogewerff M. S., van Dorp W. A. // Rec. trav. chim. Pay-Bas. — 1894. — Vol. 13. — P. 93.
3. Ганин Э. В., Аникин В. Ф., Розынов Б. В. // ХГС. — 1984. — № 9. — С. 1280.
4. Kihara M., Fukui M. // Amer. Chem. J. — 1901. — Vol. 26. — P. 454.
5. Cherill M. S., Shaeffer F. L., Shover E. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1928. — Vol. 50. — P. 474.
6. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Оллиса. — М.: Мир, 1983. — Т. 4. — С. 469.
7. Stetter H., Marx-Moll L., Rutzen H. // Chem. Ber. — 1958. — Bd 91. — S. 1775.
8. Wolf S., Hasan S. K. // Canad. J. Chem. — 1970. — Vol. 48. — P. 3566.
9. Gaozza C. H., Grinberg H., Lamdan S. // J. Heterocycl. Chem. — 1972. — Vol. 9. — P. 883.
10. Mason F. // J. Chem. Soc. — 1924. — Vol. 125. — P. 2116.
11. Ганин Э. В., Аникин В. Ф., Розынов Б. В. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 157.
12. Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Никитин В. И. // ХГС. — 1985. — № 8. — С. 1114.
13. Симонов Ю. А., Ганин Э. В., Заводник В. Е. // ХГС. — 1987. — № 10. — С. 1320.
14. Evans T. W., Dehn W. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1929. — Vol. 51. — P. 3652.
15. Порай-Кошиц Б. А. // ЖОХ. — 1937. — Т. 7. — С. 604.

Физико-химический институт защиты
окружающей среды и человека
Министерства образования и НАН Украины,
Одесса 270100

Поступило в редакцию 13.01.97