

**N-(4-НИТРОФЕНИЛ)ИЗОНАФТАЛИМИД. СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ АЦИЛИРОВАНИЯ АНИЛИНОВ 1,8-НАФТАЛОИЛХЛОРИДОМ**

Установлено, что продуктом взаимодействия 1,8-нафталойлхлорида с 4-нитроанилином является N-(4-нитрофенил)изонафталиимид, а не соответствующий нафталиимид симметричного строения, как считалось ранее.

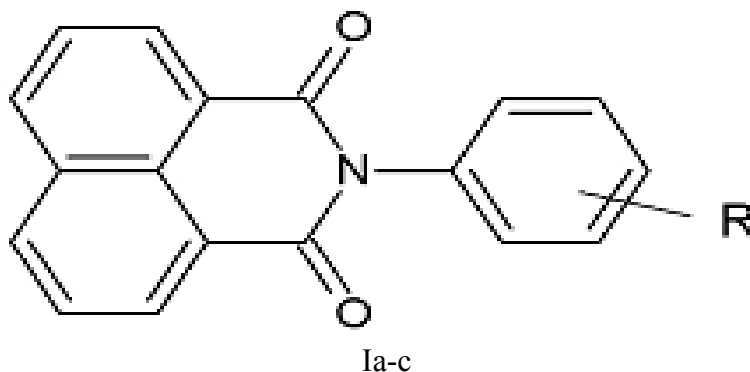
**Ключевые слова:** N-(4-нитрофенил)изонафталиимид, имиды, изоимиды, краун-эфир.

**Введение.**

Согласно современным представлениям, O-ацилимидаты, в том числе изоимиды (II), представляют собой высокоэнергетическую, кинетически выгодную промежуточную структуру при ацилировании аминов производными карбоновых кислот и являются предшественниками в синтезе термодинамически более стабильных имидов (I) [1,2]. Существование O-ацилимидатного интермедиата в обсуждаемой реакции обосновывается образованием нитрилов и триациламинов в качестве побочных продуктов.

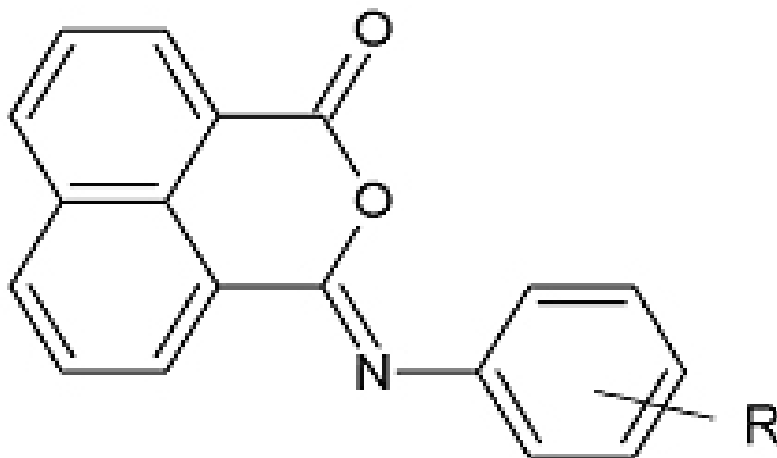
Проблема синтеза соединений (II) и тем самым прямого доказательства первичности O-ацилимидата сформулирована в руководстве [1] и обусловлена “легко происходящей O–N перегруппировкой”. Перегруппировка происходит самопроизвольно, либо под действием основных катализаторов, либо при нагревании. Отмечено также, что O-ацилимидат выделяют лишь “в исключительных случаях” [1].

По данным [3, 4], при взаимодействии 1,8-нафталойлхлорида с первичными аминами образуются N-замещенные нафталиимиды симметричного строения типа I. Позднее в работах [5, 6] показано, что при использовании 1,8-нафталойлхлорида и 1,8-нафталинового ангидрида в реакции с первичными алифатическими и ароматическими аминами образуются два различных ряда имидов, имеющих характерные для каждого ряда константы и физико-химические характеристики, в то время как при правильности выводов работ [3,4] продукты должны быть одинаковы. При этом соединения, полученные из 1,8-нафталойлхлорида, в работах [5,6] отнесены к N-замещенным изонафталиимидам типа II (рис. 2), а полученные из 1,8-нафталинового ангидрида N-замещенным нафталиимидам типа I (рис. 1). С учетом данных о строении продуктов взаимодействия аналога 1,8-нафталойлхлорида – фталойлхлорида с аминами [7-9], выводы работ [3,4] также не представляются бесспорными, поскольку в рассматриваемом случае возможно также ожидать образование изомерных N-фенил-изонафталиимидов (IIa-c) асимметричного строения.



где: a = H, b = 4-NO<sub>2</sub>, c = 3-NO<sub>2</sub>

Рис. 1 – Структура N-замещенных нафталиимидов (I).



Па-с

где: a = H, b = 4-NO<sub>2</sub>, c = 3-NO<sub>2</sub>

Рис. 2 – Структура N-замещенных изонафталимидов (II).

#### Материалы и методы их исследования.

Исходные соединения использовали в виде коммерческих образцов, (фирмы Acros) без дополнительной очистки. Контроль за протеканием реакции и индивидуальностью синтезированного соединения осуществляли ТСХ на пластинах “Silufol UV-254”; элюирование в системе ацетон:гексан = 1:10 с проявлением в УФ свете и нингидрином. ИК спектр получен на приборе “Perkin-Elmer 580B в таблетках с бромидом калия (KBr). Масс-спектр получен на приборе МАТ 112 при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник; температура испарения образца 20-70°С, температура ионизационной камеры 220-230°С. Термогравиграмма N-(4-нитрофенил)изонафталимида записана на приборе “Derivatograph Q-1500” в температурном интервале 20-250°С в платиновом тигле со скоростью нагрева 5 град/мин, ДТА – 500 мкВ, ДТГ – 2,5 мВ.

N-фенилнафталимид (Ia) получали по данным [2], взаимодействием 0,01 моль 1,8-нафталевого ангидрида с 0,06-0,07 моль анилина при 150°С в течение 2 часов. Выход 75 %, бесцветные кристаллы с Т. пл. 201-202°С (из метанола). Найдено = С(79.13%) Н(4.15%) N(5.18%). C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено = С (79.11%) Н (4.06%) N(5.13%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1705 (C=O - симм), 1665 (C=O - асимм). Молекулярный ион (M<sup>+</sup>): 273 а.е.м.

N-(4-нитрофенил)нафталимид (Ib) получали аналогично, взаимодействием 0,01 моль 1,8-нафталевого ангидрида с 0,01 моль 4-нитроанилина в 150 мл уксусной кислоты при 130°С в течение 4 часов. Выход 78 %, бесцветные кристаллы с Т. пл. 275-276°С (из уксусной кислоты). Найдено = С(67.87%) Н(3.10%) N(8.85%). C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено = С(67.92%) Н(3.17%) N(8.80%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1715 (C=O - симм), 1680 (C=O - асимм). Молекулярный ион (M<sup>+</sup>): 318 а.е.м.

N-(3-нитрофенил)нафталимид (Ic) получали по данным [2], взаимодействием 0,01 моль 1,8-нафталевого ангидрида с 0,01 моль 3-нитроанилина в 100 мл уксусной кислоты при 130°С в течение 4 часов. Выход 65 %, бесцветные кристаллы с Т. пл. 273-274°С (из укс. ангидрида). Найдено = С(67.87%) Н(3.10%) N(8.85%). C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено = С(67.92%) Н(3.17%) N(8.80%) . ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O - симм), 1690 (C=O - асимм). Молекулярный ион (M<sup>+</sup>): 318 а.е.м.

*N*-фенилизнафталимид (IIa) получали по данным [3], взаимодействием 1,8-нафтолоилхлорида с анилином в диэтиловом эфире. Выход 75 %, желтые кристаллы с Т. пл. 162-163°C (из бензола). Найдено = С(79.13%) Н(4.15%) N(5.18%).  $C_{18}H_{11}NO_2$ . Вычислено = С(79.11%) Н(4.06%) N(5.13%) . ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1770 (C=O), 1680 (C=N), 1080 (C-O-C). Молекулярный ион ( $M^+$ ): 273 а.е.м.

*N*-(4-нитрофенил)изонафталимид (IIb) получали как по данным [4], взаимодействием эквимольных количеств 1,8-нафтолоилхлорида с 4-нитроанилином в кипящем бензоле (выход 50%), так и по модифицированной методике.

К 0,01 моль 1,8-нафтолоилхлорида, растворенного в 100 мл бензола, при перемешивании приливали 1000 мл бензольного раствора 0,015 моль 4-нитроанилина и 0,03 моль пиридина. Реакционную смесь выдерживали 20 мин. и промывали 200 мл 3 %-ной соляной кислоты, 3 x 200 мл воды, бензол отгоняли, изонафталимид (IIb) выделяли кристаллизацией. Выход 95 %, желтые кристаллы с Т. пл. 262-263°C (из ацетона). Образец термостабилен до 280-285°C. Найдено = С(67.87%) Н(3.10%) N(8.85%).  $C_{18}H_{10}N_2O_4$ . Вычислено = С(67.92%) Н(3.17%) N(8.80%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1770 (C=O), 1665 (C=N), 1050 (C-O-C). Молекулярный ион ( $M^+$ ): 318 а.е.м.

*N*-(3-нитрофенил)изонафталимид (IIc) получали взаимодействием эквимольных количеств 1,8-нафтолоилхлорида с 3-нитроанилином в кипящем бензоле. Выход 45 %, желтые кристаллы с Т. пл. 220-221°C (из ацетона). Найдено = С(67.94%) Н(3.16%) N(8.81%).  $C_{18}H_{10}N_2O_4$ . Вычислено = С(67.92%) Н(3.17%) N(8.80%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1760 (C=O), 1680 (C=N), 1050 (C-O-C). Молекулярный ион ( $M^+$ ): 318 а.е.м.

#### **Результаты исследования и их анализ.**

Для выяснения вопроса строения продуктов ацилювания анилинов 1,8-нафтолоилхлоридом, мы воспроизвели эксперимент работ [3,4], а также получили имиды встречным синтезом из нафталевого ангидрида и анилинов согласно [2]. Вещества, полученные по методам [3,4] и [2], имеют одинаковую брутто-формулу, соответствующую как структурам (Ia-c), так и структурам (IIa-c), но разные физико-химические характеристики. Так, соединения, полученные согласно [2], белого цвета; в ИК спектрах присутствуют две полосы поглощения при 1705-1725 и 1665-1690  $cm^{-1}$ . Вещества, синтезированные по методам [3,4], желтого цвета, в ИК спектрах имеются две интенсивные полосы поглощения при 1760-1770 и 1665-1680  $cm^{-1}$ . Сдвиг полос поглощения в ИК спектрах желтых соединений в более коротковолновую область, согласно общему правилу [2], позволяет отнести их к изоимидной структуре (IIa-c), а соединения, полученные по [2] – к структуре (Ia-c). С предложенным отнесением, по аналогии с *N*-фенилизофталимидом и *N*-фенилфталимидом [2,7], согласуется различие в температурах плавления и окраске рассматриваемых соединений.

Для однозначного решения вопроса о строении продукта взаимодействия 1,8-нафтолоилхлорида с 4-нитроанилином была определена его молекулярная структура. Строение *N*-(4-нитрофенил)изонафталимид (IIb) и его упаковка в кристалле представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

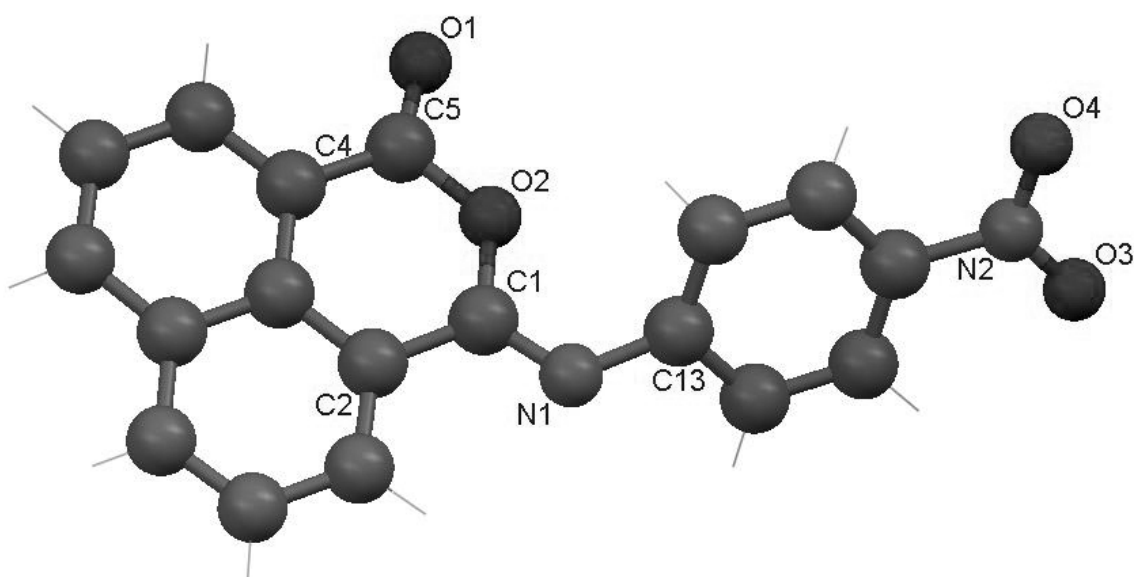


Рис. 3. – Пространственное строение N-(4-нитрофенил)изонафталимида (IIb)

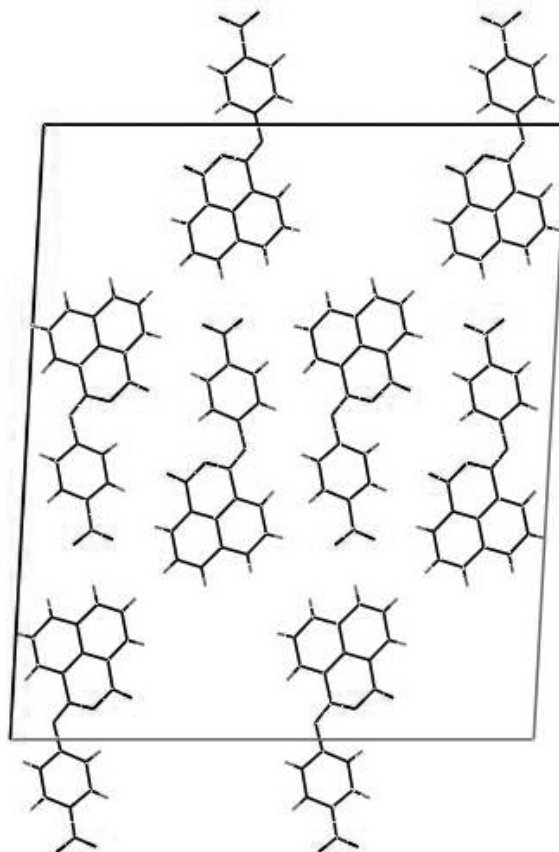


Рис. 4 – Упаковка N-(4-нитрофенил)изонафталимида (IIb) в кристалле

В гетероциклической изоимидной системе N-(4-нитрофенил)изонафталимида (IIb) расстояния  $O^2-C^5$  и  $C^4-C^5$  близки к одинарным связям  $k$  равны 1,37 и 1,46 А соответственно. Угол при  $O^2$  ( $C^5-O^2-C^1$ ) составляет  $125^\circ$ . Длина связи в карбонильной группе  $C^5-O^1$  составляет 1,20 А. Совокупность этих данных указывает на незначительную степень делокализации электронной плотности в гетероцикле.

Фрагмент  $C^{13}-N^1-C^1-C^2$  знаходиться в одній площині з основним остовом молекули. Відстані  $C^1-N^1$  і  $N^1-C^{13}$ , рівні 1,26 і 1,41 Å, вказують на подвійний і одинарний характер зв'язей відповідно. 4-Нитрофенільний заміситель і основний остов молекули ізофталиміда (IIb) знаходяться в анти-положенні відносно подвійної зв'язі  $C^1-N^1$ .

**Висновки.** Продукти ацилювання анілінів 1,8-нафталойлхлоридом мають будову *N*-замещених ізофталимідів, а не відповідних нафталімідів симетричного будови. *N*-(4-Нитрофеніл)ізофталимід є, по-видимому, одним з найбільш термостійких *O*-ацилімідатів. Дані про будову продуктів взаємодії 1,8-нафталойлхлориду з амінами можуть бути взяті при синтезі барвників і люмінофорів по [10], а також модифікованих краун-етерів.

### Список литературы

1. *Общая органическая химия* / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У.Д. – М.: Химия, 1983. – Т.4, – 728 с.
2. Hargreaves M.K., Pritchard J.G., Dave H.R. Cyclic carboxylic monoimides // *Chem. Rev.* – 1970. – V.70, N 4. – P.439-469.
3. Mason F. Derivatives of 1:8-naphthalic acid. Part I. The preparation and properties of 1:8-naphthalyl chloride // *J. Chem. Soc.* – 1924. – V.125, N 10. – P.2116-2119.
4. Хотинский Е.С., Мацкевич Р.М. Синтез аминифенилимидов нафталевой кислоты // Труды научн.-исслед. ин-та химии Харьк. ун-та. – 1951. – Т.9. – С.53-57.
5. Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Никитин В.И. *N*-Фенилизофталимид. О структуре продукта взаимодействия 1,8-нафталойлхлориду с анилином // Химия гетероцикл. соединений. – 1985. – № 8. – С.1114-1115.
6. Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Никитин В.И. *N*-Замещенные изофталимиды. Особенности образования и взаимодействия с аминами // Журн. органич. химии. – 1985. – Т.21, № 11. – С.2415-2423.
7. 1,2-Диизофталимидоэтан. Рентгеноструктурное доказательство строения продукта ацилювания 1,2-диаминоэтана фталоилхлоридом / Ю.А.Симонов, Э.В.Ганин, В.Е.Заводник, В.Ф.Макаров // Химия гетероцикл. соединений. – 1987. – № 10. – С.1320-1323.
8. Jones P.J. Crystal structure of 1,8-diphthalisoimidonaphthalene,  $C_{26}H_{14}N_2O_4$  // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1993. – Bd. 208 – S. 341-343.
9. Guirado A., Zapata A., Arellano C.R. The Reaction of Phthalidylidene Dichloride with Primary Amines. Synthesis and X-Ray Molecular Structure of *N*-Substituted Phthalisoimides // *Tetrahedron.* – 1997. – Vol. 53, No. 14. – PP. 5305-5324.
10. Дашевский М.М. Аценафтен. – М.: Химия. – 1966. – 460 с.

***N*-(4-нітрофеніл)ізофталімід. Будова продуктів ацилювання анілінів 1,8-нафталойлхлоридом**  
Ганін Е.В., Горліченко М.Г., Васильєва М.Г., Шевченко С.В.

*Продуктом взаємодії 1,8-нафталойлхлориду з 4-нітроаніліном є N-(4-нітрофеніл)ізофталімід, а не відповідний нафталімід симетричної будови, як вважалося раніше.*

**Ключові слова:** *N*-(4-нітрофеніл)ізофталімід, іміди, ізоіміди, краун-етери.

***N*-(4-nitrophenyl)isonaphthalimide. The structure of products of acylation of anilines by 1,8-naphthaloylchloride.** Ganin E.V., Gorlichenko M.G., Vasileva M.G., Shevchenko S.V.

*The product of interaction 1,8-naphthaloylchloride with 4-nitroaniline is N-(4-nitrophenyl)isonaphthalimide, but not similar naphthalimide of a symmetric structure, as was assumed earlier.*

**Key words:** *N*-(4-nitrophenyl)isonaphthalimide, imides, isoimides, crown-ethers.