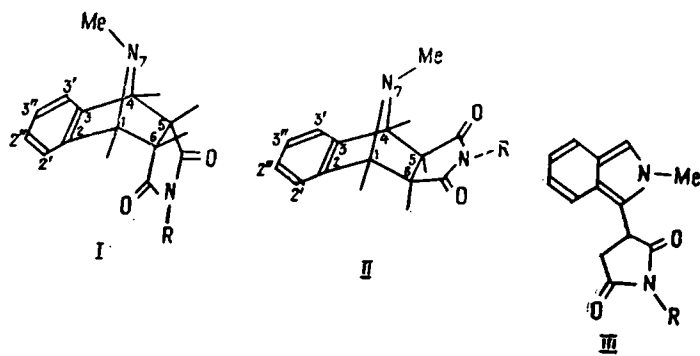


УДК 547.759.4

КРИТЕРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИИ АДДУКТОВ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА В РЕАКЦИИ N-МЕТИЛИЗОИНДОЛА С ПРОИЗВОДНЫМИ МАЛЕИНИМИДА

В. А. Ковтуненко, З. В. Войтенко, А. К. Тылтин, А. В. Туров, Ф. С. Бабичев

Циклоприсоединение производных малеинимида к изоиндолам — наиболее характерная реакция последних, весьма часто используется для их идентификации, хотя на практике может привести к трем различным изомерным соединениям (I—III). Литературные данные показывают [1], что процедура установления пространственного строения аддуктов I—III часто осложнена легкостью перехода менее стабильного изомера в термодинамически более стабильную форму либо их диссоциацией на исходные соединения. Если выбор структур между аддуктами Дильса — Альдера (соединения I и II) и Михаэля (соединение III) можно легко сделать на основании анализа УФ-спектров, то при определении конфигураций соединений I и II возникает ряд сложностей:



а — R=H; б — R=Ph; в — R=CH₂Ph; г — R=C₆H₄-OCH₃(p); д — R=C₅H₄-CH₃(p).

В литературе описан лишь один пример существования пары экзо- и эндо-изомеров, полученные из 2-(4'-толил)изоиндола [2], и в силу этого отсутствуют объективные критерии, по которым можно было бы быстро и однозначно установить конфигурацию получаемого в результате реакции Дильса — Альдера аддукта.

В настоящей работе мы исследовали реакцию 2-метилизоиндола с производными малеинимида. Полагая, что при кинетическом контроле реакции Дильса — Альдера в переходном состоянии реагенты должны ориентироваться так, чтобы плоскости их π -систем были максимально сближены, мы ожидали образования преимущественно эндо-аддуктов I. Более стабильные экзо-изомеры II рассчитывали получить, осуществляя термодинамический контроль реакции. Проведя реакцию эквивалентных количеств 2-метилизоиндола с N-(4'-анизил)малеинимидом, мы выделили два индивидуальных вещества (соединение А, с т. пл. 180—181° и Б с т. пл. 139—140°). Элементный анализ (С, Н, N) показал, что оба вещества отвечают составу аддукта 1 : 1. Рассмотрение электронных спектров соединений А и Б позволило исключить для них структуру аддуктов типа Михаэля, поскольку характеристичное изоиндолное поглощение в спектрах отсутствует [1]. Данные ИК-спектров полученных веществ подтверждают наличие колебаний ароматического кольца,

карбонильных групп, но не дают решающей информации об их строении. Спектры ПМР этих соединений весьма просты, отличаются друг от друга, но число линий в них превышает число неэквивалентных протонсодержащих группировок в предполагаемых структурах I и II. Чтобы убедиться в индивидуальности полученных соединений, мы сняли их спектры ЯМР — ^{13}C . Количество линий в спектрах ЯМР — ^{13}C соединений А и Б оказалось одинаковым, оно отвечает теоретически рассчитанному для структур I и II. Установив таким образом индивидуальность соединений А и Б, мы приступили к расшифровке их ПМР-спектров.

Рассмотрение теоретически рассчитанных спектров ПМР структур I и II позволяет предположить у них различия в химических сдвигах протонов $\text{H}_{1,4}$, $\text{H}_{5,6}$ и в константах спин-спинового взаимодействия (КССВ) вицинальных протонов. Поскольку молекулы I и II симметричны, протоны H_1 и H_4 , H_5 и H_6 эквивалентны. Поэтому определение конфигурации изомерных структур по их ПМР-спектрам сводится к определению зависимости величин КССВ вицинальных протонов H_1 — H_6 от величины двугранного угла φ . В результате анализа структур I и II, проведенного с помощью моделей Дрейдинга, мы получили для экзо-изомера $\varphi=80^\circ$, а для эндо-аддукта — $\varphi=40^\circ$. Расчет КССВ по формуле Карилуса либо по варианту Уильямсона — Джонсона [3] показал, что значения $J_{\text{H}-\text{H}}$, полученные для эндо-аддукта I, во много раз превышают значения $J_{\text{H}-\text{H}}$ для экзо-аддукта II. Во всех расчетах значение $J_{\text{H}_1-\text{H}_6}$ для структуры II весьма мало (0,05—0,3 Гц), поэтому сигналы указанных протонов должны проявляться в виде синглетов. В спектрах эндо-изомера сигналы протонов H_1 и H_6 должны иметь вид дублетов и согласно расчетам иметь КССВ порядка 4—5 Гц.

ПМР-спектр соединения А соответствует указанной теоретической картине спектра экзо-изомера, за исключением аномально сильного диамагнитного сдвига поглощения N—Me-группы, наблюдаемой при 1,94 м. д. Сигналы протонов $\text{H}_{1(4)}$ и $\text{H}_{5(6)}$ проявляются в виде синглетов при 4,44 и 2,82 м. д. соответственно. ПМР-спектр соединения Б оказался более сложным и в области 2,5—5,0 м. д. содержал вместо ожидаемых двух дублетов два дублета дублетов с интенсивностью в две протонные единицы каждый. Кроме того, в спектре оказалось два синглета при 2,08 и 2,10 м. д., суммарная интенсивность которых отвечает резонансу трех протонов. Наблюдаемые нами дублеты дублетов с $J_{\text{H}-\text{H}} \sim 2$ Гц — результат дальнего спин-спинового взаимодействия протонов через четыре σ -связи, имеющих так называемую W-конформацию. Такое дальнее взаимодействие отмечалось ранее в бицикло(2,1,1) гексановой системе [3]. А синглеты при 2,08 и 2,10 м. д. относятся к 7-Me-группе и принадлежат син- и анти-изомерам I. Следовательно, полученное нами соединение А имеет строение экзо-изомера II г, а соединение Б — строение эндо-аддукта I г.

Варьируя температурный режим реакции и подбирая растворители, мы получили четыре пары изомерных аддуктов Дильса — Альдера (табл. 1). На основании данных спектров ЯМР — ^{13}C и — ^1H (табл. 2 и 3) было установлено пространственное строение полученных веществ. Имея набор аддуктов и их полную спектральную характеристику, мы выработали методический подход для быстрого и однозначного определения их конфигурации.

Так, на основании данных тонкослойной хроматографии (ТСХ) можно утверждать, что в системе пропанол-2 — хлороформ (1 : 30) хроматографическая подвижность экзо-изомеров на силикагеле выше, чем у эндо-изомеров. Температура плавления эндо-изомеров исследуемого ряда всегда ниже, чем соответствующих экзо-изомеров. Причем, расплавившись, эндо-изомер кристаллизуется и затем снова плавится уже при $T_{\text{пл}}$ экзо-изомера. Близость температур плавления у соединений Ia и IIa, возможно, связана с тем, что $T_{\text{пл}}$ эндо-формы мы не наблюдаем, поскольку эндо-аддукт, не достигая такой температуры, трансформируется в экзо-аддукт. Кипячение раствора любого эндо-

Таблица 1
Константы и спектральные характеристики полученных веществ

Соединение	Выход, %	T _{пл.} , °C	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	УФ-спектры	ИК-спектры					R _f
							ν _{C=H}			ν _{C=O}	ν*	
							Ароматические ядра	-CH-, -CH ₂ -, -CH ₃	N-CH ₃ , -OCH ₃			
I а	26**	178—180	N 12,6	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂	N 12,3	208(4,3), 220(4,2)***	3100—3000	2890	3440****	1790 1731	1460	
I б	45	55—57 118—120 170—178	N 9,4	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂	N 9,2	204(4,2), 219(3,9)***	3100—3000	2890	2820	1770 1720	1600 1503 1460	0,02
I в	39	117—118 190—193	N 8,7	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	N 8,8	206(4,3)	3020	2980 2880	2800	1780 1710	1600 1500 1460	0,05
I г	18	139—140 180—181	N 8,4 C 62,4 H 5,5	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	N 8,4 C 62,8 H 5,4	206(4,4), 227(4,5)	3040	2950	2820 2780	1770 1700	1600 1580 1500 1450	
II а	74	180—183	N 12,1	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂	N 12,3	204(4,2)	3100—3000	2880 2800	3200***	1790 1710	1470	0,03
II б	26	120—122 168—170	N 9,3	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂	N 9,2	203(4,0), 222(3,7)***	3100—3000	2890	2820	1780 1720	1600 1500 1450	0,5
II в	42	194—195	N 8,6	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	N 8,8	205(4,4)	3020	2960 2880	2800	1770 1700	1600 1580 1500 1450	0,33
II г	40	180—181	N 8,2 C 62,2 H 5,6	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	N 8,4 C 62,8 H 5,4	205(4,5), 232(4,2)	3060	2960	2860 2780	1760 1700	1600 1580 1500 1450	0,2
II д	73	192—193	N 8,7	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	N 8,8	206(4,5), 222(4,2)***	3100—3000	2950 2870	2760	1780 1730	1520 1460	0,38

* Скелетные колебания ароматического ядра; ** очищенные продукты; *** полоса проявляется в виде перегиба; **** ν_{N-H}.

Таблица 2

Спектральные характеристики (ЯМР—¹³С) полученных веществ

Соединение	Химические сдвиги					
	C _{1,4}	C _{5,6}	C _{2,3}	NCH ₃	C=O	C _{2'3'}
Ia	49,04	35,51	140,19	69,47	176,06	124,23
Iг	49,26	34,99	139,94	69,01	176,55	123,45
IIб	48,15	35,76	140,70	69,85	175,17	124,23
IIв	49,25	33,92	142,58	69,41	176,22	122,58
IIг	47,17	34,16	142,61	69,90	176,43	122,64
IIд	49,22	34,16	142,61	69,92	176,29	122,64

* Атом углерода бензольного кольца, ближайший к имидному атому азота; Б—следующий

аддукта приводит с количественным выходом к экзо-изомеру. Принципиальных различий в ИК- и УФ-спектрах изомеров нет (см. табл. 1), но интенсивность длинноволновой полосы поглощения у соединений эндо-ряда несколько большая, чем у соответствующих экзо-аддуктов. Данные спектров ЯМР — ¹³С мало информативны для установления конфигурации экзо-, эндо-изомеров, но позволяют сделать однозначный выбор между аддуктами Михаэля и Дильса — Альдера и служат прямым доказательством «изомерной чистоты» исследуемых веществ. В спектрах ПМР химические сдвиги протонов Н₁₍₄₎ и Н₅₍₆₎ у изомерных пар аддуктов весьма различны: если у эндо-изомеров разность химических сдвигов δН₁₍₄₎—δН₅₍₆₎ составляет 0,7—0,8 м. д., то у экзо-изомеров она достигает 1,6 м. д. Важным критерием при определении конфигурации указанных изомеров служит мультиплетность сигналов протонов Н₁₍₄₎ и Н₅₍₆₎. В случае экзо-изомеров эти протоны проявляются как синглеты, а для эндо-аддуктов — как дублеты дублетов.

С целью выявления новых критериев для идентификации изомерных аддуктов нами исследовано их взаимодействие с лантаноидным сдвигающим реагентом (ЛСР) — трис-(1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октадионатом) европия Eu(fod)₃. При добавлении ЛСР к раствору всех изученных соединений наблюдаются значительные парамагнитные сдвиги сигналов (ПСС) в спектрах ПМР (см. табл. 3). Наибольшие индуцируемые ПСС испытывают протоны Н₅ и Н₆ системы, тогда как химические сдвиги сигнала N-метильной группы значительно меньше. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что местом координации ЛСР в комплексе являются атомы кислорода карбонильных групп. В отличие от ПМР-спектров оснований данные по индуцируемым ПСС N-метильной группы указывают, что во всех исследуемых примерах 7-Ме-группа в комплексе направлена в сторону бензольного кольца (см. формулу, соединение I). Объем заместителя R при имидном азоте сильно влияет на величины индуцированных ПСС. Так, если R=Ph, то отличие в индуцированных сдвигах протонов изомерных веществ мало и не позволяет делать достоверные выводы об их структуре. В остальных примерах при R=H, CH₂Ph (см. табл. 3) величины ПСС у экзо-изомеров достоверно большие, чем у эндо-форм.

При реакции N-(4'-толил)малеинимида с 2-метилизоиндолом в условиях кинетического контроля нами получено вещество В, строение которого нам расшифровать не удалось.

Действием сухого хлористого водорода на растворы экзо-аддуктов IIa получены водорастворимые гидрохлориды, конфигурация которых не претерпела изменений.

Температуры плавления исправлены и определялись в блоке при скорости нагрева 4° в минуту. ТСХ проводили в условиях Штала на пластинках «Silufol» в системе пропанол-2 — хлороформ (1 : 30). УФ-

C ₂ , ³ *	Атомы углерода заместителя R				
	A*	Б	В	Г	Остальные
128,32					
127,49	123,45**)	127,27	113,91	159,16	OCH ₃ 54,97
128,32	128,96	129,21	128,32***	126,91	—
128,11	135,36	127,06	127,49	127,14	CH ₂ 48,14
127,49	124,58	127,08	114,09	159,21	OCH ₃ 55,13
127,08	138,32	129,40	126,09	129,24	CH ₃ 20,84

д.; ** попадает в синглет от C_{2,3}; *** в синглет от C_{2,3}.

спектры зарегистрированы для 5×10^{-5} М растворов веществ в спирте на приборе «Spectord UV-VIS». Значения максимумов поглощения приведены в нм, а в скобках указаны величины $\lg \epsilon$. ИК-спектры веществ сняты на приборе «Spectord IR-71» в таблетках KBr, для соединений Ia и IIa — в хлороформе. Частоты указаны в см⁻¹. Спектры ЯМР—¹³C зарегистрированы на приборе «Bruker» с рабочей частотой 50,327 мГц. Величины химических сдвигов приведены в шкале δ относительно внешнего стандарта ГМДС. ПМР-спектры сняты на приборах ZKR-60, «Tesla-BS-80» и «Bruker» с рабочими частотами 60, 80 и 200 мГц в дейтерохлороформе, а в случае соединения Ia в ДМСО-*d*₆. Стандарт внутренний ГМДС, шкала δ , величины химических сдвигов приведены в м. д. Принятые сокращения: с — синглет, д — дублет, д. д. — дублет дублетов, м — мультиплет. При определении индуцированных ПСС к 0,2 М раствору субстрата добавляли порциями Eu(fod)₃ и после прибавления каждой порции регистрировали спектр ПМР. Предельное соотношение ЛСР: субстрат составляло 0,4. В табл. 3 приведены величины удельных химических сдвигов, полученных путем экстраполяции экспериментальных ППС на соотношение ЛСР: субстрат = 1 : 1.

2-Метилизондо́л получен по методике [4]. Т. пл. 90—91°, выход 57 % из N-амино-N-метилизондолиний бромида (т. пл. 178—179°) по [4] т. пл. 90°.

Стандартными методами получены маленимид (т. пл. 93° [5]), N-фенилмаленимид (т. пл. 90° [6]), N-бензилмаленимид (т. пл. 68° [6]), N-(4"-аназил)маленимид (т. пл. 148,5° [7]) и N-(4"-толил)маленимид (т. пл. 150° [6]).

Эндо-имид нафталин-1,4-метилимино-2,3-дикарбоновой кислоты (Ia). К раствору 7,6 ммоль маленимида в сухом бензоле присыпали 7,6 ммоль N-метилизондола. После выдерживания реакционной смеси на протяжении 50 ч в холодильнике растворитель удаляли в вакууме при комнатной температуре. Полученную смесь очищали пятикратной перекристаллизацией из пропанола-2.

Экзо-N-фенилимид нафталин-1,4-метилимино-2,3-дикарбоновой кислоты (Ib) получен аналогично соединению Ia.

Эндо-N-фенилимид нафталин-1,4-метилимино-2,3-дикарбоновой кислоты (Iб). К раствору N-метилизондола в метаноле при 0° прибавляли эквивалентное количество N-фенилмаленимида. Реакционную смесь выдерживали 75 ч в холодильнике и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Чистое вещество Iб получали после двукратной низкотемпературной кристаллизации из метанола.

Эндо-N-бензилимид нафталин-1,4-метилимино-2,3-дикарбоновой кислоты (Iв) получен аналогично соединению Iб.

Соединение В получено аналогично Iб. Т. пл. 159° (метанол). УФ-спектр: 209(4, 6), 250(4, 5). ИК-спектр, ν : 1620, 1660 (C=O); пульсационные колебания ароматического кольца 1450, 1500, 1550, 1600; 3080 (C—H), аром.; 2870, 2950 (C—H). ПМР-спектр: д 7,19(2H), $J=8$ Гц; д 6,88(2H), $J=8$ Гц; с 2,10(3H); м 1,90—1,95 (6H).

Найдено, %: N 8,74. C₂₀H₁₈N₂O₂. Вычислено, %: N 8,81, R_f 0,07.

Эндо-N-(4"-аназил)имид нафталин-1,4-метилимино-2,3-дикарбоновой кислоты (I г, соединение Б). К раствору 5,4 ммоль N-метилизондола в диоксане присыпали 5,7 ммоль N-(4"-аназил)маленимида и выдерживали смесь 25 ч при 20°. Выпавший после удаления растворителя при 20° в вакууме осадок трижды кристаллизовали из пропанола-2.

Таблица 3

Спектральные характеристики (ЯМР—¹H) полученных веществ

Соединение	Химические сдвиги					КССВ (J_{H-H})				
	H _{1,4}	H _{5,6}	NCH ₃	Протон	Ароматический протон	H _{1,6} (H _{4,5})	H _{1,5} (H _{4,6})	H _{2'-2''}	H _{2'-3''}	H _{ВВ*}
Iа	4,7—4,6 (д. д) [7,2]**	3,9—3,8 (д. д) [9,8]	2,2 2,3 [3,6]	N—H 10,5	7,4	4,00	2,00			
Iб	4,38—4,46 (д. д) [4,0]	3,65—3,73 (д. д) [6,5]	1,84 1,98 [2,1]		м 6,18—6,30 м 7,00—7,25	3,75	1,75			
Iв	4,23—4,30 (д. д) [4,6]	3,45—3,52 (д. д) [7,6]	1,88 1,95 [2,3]	CH ₂ 3,78 [7,8]	м 6,63—7,13	3,50	1,75			
Iг	4,54—4,50 (д. д)	3,80—3,76 (д. д)	2,10 2,08	OCH ₃ 3,66	H ₂ ' 7,18 (д) H ₂ '' 7,26 (д) H _В 6,66 (д) H _В 6,21 (д)	3,50	2,00	7	3,5	9,5
IIа	4,28 (с) [8,7]	2,65 (с) [13]	1,99 1,87 [2,8]	N—H 8,58	м 6,95—7,25					
IIб	4,34 (с) [3,7]	2,70 (с) [6,0]	1,98 1,84 [1,2]		7,19					
IIв	4,36 (с) [4,5]	2,70 (с) [10,2]	1,90 [2,2]	CH ₂ 4,65 [7,9]	м 7,33—7,08					
IIг	4,44 (с)	2,82 (с)	1,94	OCH ₃ 3,74	H ₂ ' 7,15 (д) H ₂ '' 7,30 (д) H _В 7,16 (д) H _В 6,91 (д)			5,4	3	9
IIд	4,33 (с)	2,72 (с)	1,82	CH ₃ 2,19	H ₂ ' 7,03 (д) H ₂ '' 7,18 (д) H _В 7,08 (д) H _В 6,99 (д)			6,7	2,8	8,75

* Нумерация протонов соответствует нумерации атомов углерода в табл. 2; ** в квадратных скобках приведены индуцированные ЛСР ПСС.

Экзо-имид нафталин-1,4-метилимино-2,3-дикарбоновой кислоты (IIа). Эквимолекулярную смесь N-метилизонндолы и маленимида кипятили в изопропиловом спирте 3 ч. Реакционную смесь оставляли на ночь при 20°. Выпавший осадок отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из пропанола-2.

Гидрохлорид IIа получен пропусканьем сухого хлористого водорода в раствор основания в смеси этанол—хлороформ при 20°. Т. пл. 218—222° (с разл., этанол). УФ-спектр (в воде): при 200 нм спуск от lg ε=4,4. ИК-спектр, ν: 3180 (N—H); 3080 (C—H), аром.; 2960, 2800 (C—H); ν⁺_{N—H}=2700—2250; 1780, 1720 (C=O); пульсационные аромат. кольца 1460. ПМР-спектр (D₂O): с 3,75 (H_{5,6}); с 5,75 (H_{1,4}); с 2,40 и 2,80 (N—Me); м 7,63—7,93 (аромат.).

Найдено, %: Cl 13,5. C₁₃H₁₃ClN₂O₂. Вычислено, %: Cl 13,4.

Экзо-2-бензилиминид нафталин-1,4-метилимино-2,3-дикарбоновой кислоты (IIв) получен аналогично соединению IIа.

Гидрохлорид IIв получен аналогично гидрохлориду IIа. Т. пл. 189—192° (с разл., из этанола).

ИК-спектр, ν: 3060 (C—H), аром.; 2990 (C—H); ν⁺_{N—H}=2700—2200; 1790, 1710 (C=O); пульсационные колебания ароматического кольца 1470, 1430.

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-метилимино-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