

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. *А. с. 357193 (СССР).* Способ получения фенантролов / В. Г. Чехута, О. И. Качурин.— Оpubл. 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

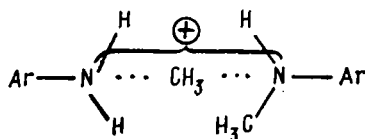
Поступила 02.02.83

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.

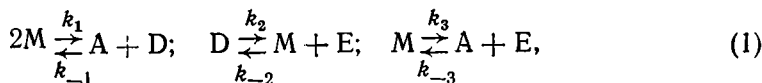
Отсутствие литературных данных, необходимых для количественных сопоставлений, побудило нас изучить реакцию трансалкилирования N-метил-*o*-толуидина. Опыты по трансалкилированию проводили при 473 К и мольном соотношении МСК : амин, равном 1 : 2, то есть в таких условиях, для которых имеются данные по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

тичного амина. Поскольку нет оснований априорно отрицать возможность отщепления метильной группы и от N-метил-*o*-толуидина, совокупность реакций, возможных в изучаемой системе, можно представить следующей формальной схемой*:



где А, М, D — соответственно первичный, вторичный и третичный амины. Е — метиловый эфир метансульфокислоты.

Для верификации системы (1) необходимы дополнительные кинетические данные. С этой целью изучен процесс переноса метильной

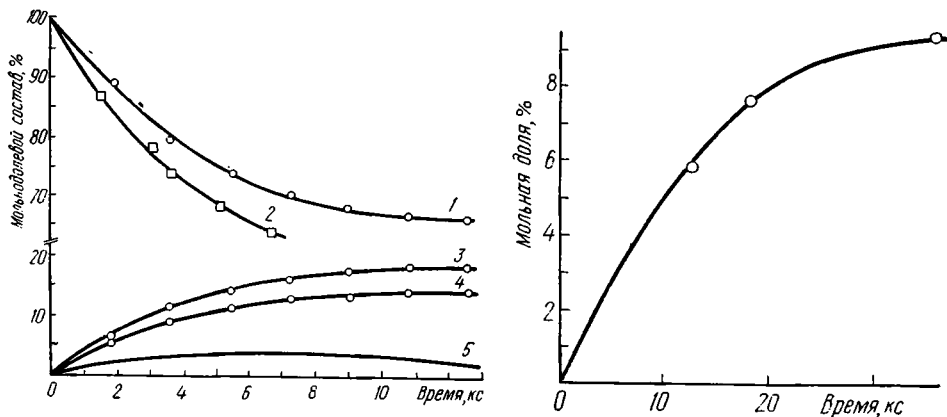


Рис. 1. Диспропорционирование N-метил-*o*-толуидина (1, 3–5) и N-метил-*n*-толуидина (2): 1 — N-метил-*o*-толуидин; 2 — N-метил-*n*-толуидин; 3 — *o*-толуидин; 4 — N, N-диметил-*o*-толуидин; 5 — метилметакрилат. Точки — эксперимент, линии — расчет.

Рис. 2. Диспропорционирование N, N-диметил-*o*-толуидина в присутствии МСК (мольное соотношение 2 : 1; 473 К). Кривая соответствует N-метил-*o*-толуидину.

группы в системе, где исходными аминами является равномолекулярная смесь N,N-диметил-*o*-толуидина и *o*-толуидина (рис. 3). Для математической обработки совокупности полученных экспериментальных данных привлечена аналоговая вычислительная техника (МН-10М). Схеме (1) соответствует система дифференциальных уравнений и уравнений материального баланса:

$$\dot{a} = k_1 m^2 - k_{-1} a d + k_3 m - k_{-3} a e; \quad m = 1 - a - d; \quad (2)$$

$$\dot{d} = k_1 m^2 - k_{-1} a d + k_{-2} m e - k_2 d; \quad e = a - d + i - 1.$$

Здесь концентрации химических форм, представленных на схеме (1), обозначены соответствующими строчными буквами; *i* — среднее число мигрирующих метильных групп на моль амина. Структурная схема решения системы (2) представлена на рис. 4. Решение системы (2) с использованием экспериментальных данных показывает, что может быть достигнуто хорошее соответствие вычисленных и экспериментальных значений (см. рис. 1 и 3), причем значимыми оказываются все шесть реакций схемы (1). Решению соответствует следующий набор констант (с⁻¹):

$$k_1 = 3,3 \cdot 10^{-5}; \quad k_2 = 5,5 \cdot 10^{-6}; \quad k_3 = 1,5 \cdot 10^{-5}; \\ k_{-1} = 4,5 \cdot 10^{-4}; \quad k_{-2} \approx 9,6 \cdot 10^{-5}; \quad k_{-3} \approx 1,1 \cdot 10^{-3}.$$

* Не учитываются равновесия протонирования; фактически в первой реакции участвуют катион сопряженной кислоты амина и молекула основания, а в левой части второй и третьей реакций — ионная пара катион — протвион.

Точность констант k_1 , k_2 и k_{-1} около 10 %, k_3 вероятно до 15—20 %, значения k_{-2} и k_{-3} лишь ориентировочны. Скорость диспропорционирования *N*-метил-*o*-толуидина значительно ниже, чем *N*-метил-*p*-толуидина ($k_1 = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ [2]), тогда как для обратной реакции скорости находятся в противоположном отношении (k_{-1} для *p*-толуидина $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$). Очевидно, введение метильной группы в *o*-положение к диметиламиногруппе ограничивает ее конформационную свободу (возможность свободного вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$) в большей сте-

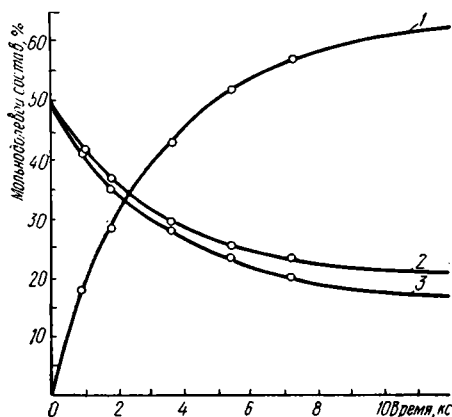


Рис. 3. Трансалькилирование в системе *o*-толуидин — *N*, *N*-диметил-*o*-толуидин — метансульфокислота (1 : 1 : 1): 1 — *N*-метил-*o*-толуидин; 2 — *o*-толуидин; 3 — *N*, *N*-диметил-*o*-толуидин. Точки — эксперимент, линии — расчет.

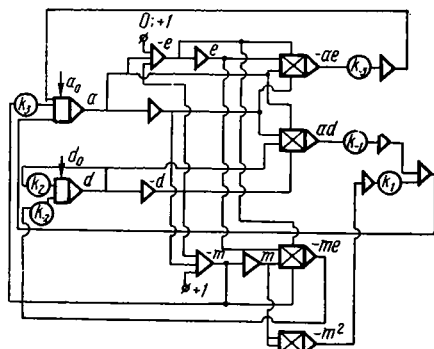
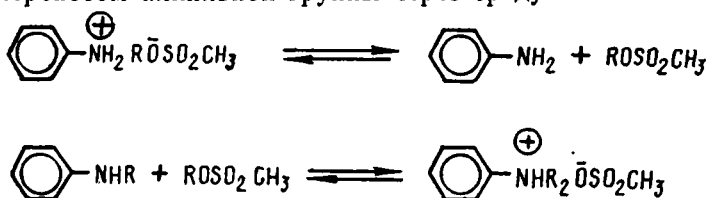


Рис. 4. Структурная схема решения системы (1).

пени, чем монометильной группы. Это также ведет к повышению свободной энергии системы и в основном, и, в меньшей степени, в переходном состоянии. Это и объясняет отмеченные закономерности.

Таким образом, механизм реакции трансалькилирования *N*-метилариламинов сложен; варьирование структуры субстрата приводит к изменению соотношения потоков бимолекулярного и стадийного механизмов. Для *N*-метилариламинов с пространственно не затрудненным реакционным центром осуществляется прямой бимолекулярный обмен метильной группой, а при наличии *o*-заместителя становится заметным также стадийный механизм по схеме: дезалькилирование — *N*-алькилирование с переносом алкильной группы через среду:



N-Метил-*o*-толуидин синтезирован метилированием *N*-ацетил-*o*-толуидина нодистым метилом в ацетоне в присутствии КОН с последующим сернокислотным гидролизом и очисткой от примесей первичного амина водным раствором ZnCl_2 . Т. кип. 343 К/140 Па (ср. [4]).

N, *N*-Диметил-*o*-толуидин получен ступенчатым метилированием диметилсульфатом *o*-толуидина с последующей очисткой кипячением с уксусным ангидридом и фракционированием в вакууме. Т. кип. 319 К/130 Па, что соответствует литературным данным [4].

Методика постановки опытов по трансалькилированию не отличалась от описанной ранее [1, 2]. Анализ продуктов реакции проведен методом ГЖХ. Условия анализа: ЛХМ-72, ДИП, колонки 3 м/4 мм с Целитом 545 (45—60 меш) и нанесенными на него 15 % полипропиленгликоля 1025 и 5 % КОН. Температура анализа 405 К, газ-носитель — гелий.

Для обнаружения метилмезилата реакционная масса опыта трансалькилирования *N*-метил-*o*-толуидина (время реакции 7,2 кс) экстрагировалась CCl_4 без нейтрализации. Экстракт анализировали методом ГЖХ. Условия анализа: ЛХМ-72; ДИП, колонка $l=1$ м, заполненная хезасорбом AW-HMDS с 15 % апиезона L. Температура анализа 383 К, газ-носитель — гелий. Время удерживания метилмезилата 0,17 кс.

1. Качурин О. И., Матвиенко Н. М., Чехута В. Г. N-Метилированные *p*-толуидины.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 174—177.
2. Качурин О. И., Матвиенко Н. М., Чехута В. Г. Диспропорционирование N-метиланилина.— Там же, 1979, 45, № 2, с. 139—144.
3. Матвиенко Н. М., Качурин О. И., Чехута В. Г. Кинетика и равновесия реакции трансалкилирования N-метилариламинов.— Там же, 1982, 48, № 10, с. 1046—1049.
4. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хейльброн и Г. М. Бэнбери.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— Т. 1. 1072 с.

Институт физико-органической химии
и углекислотной АН УССР, Донецк

Поступила 16.02.83

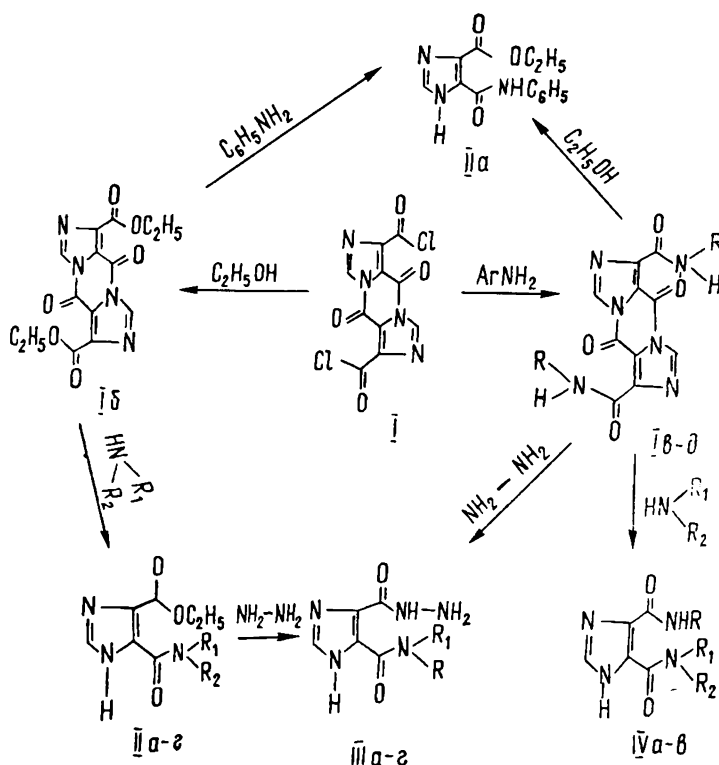
УДК 547.784'861.04:547.233:547.28

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. И. Иванов, А. В. Богатский, Р. Ю. Иванова

Интересом к диэфирам и диамидам имидазол-4,5-дикарбоневой кислоты как полупродуктам органического синтеза и биологически активным соединениям [1—5] вызван синтез новых производных указанной дикислоты: эфираамидов (II), амидогидразидов (III) и смешанных диамидов (IV).

Соединения II—IV получены на основе производных I, которые в свою очередь выделены при обработке дихлорангидрида Ia [6] спиртами либо эквимолекулярными количествами ариламинов на холоду:



При взаимодействии соединения Ib с аминами в соотношении 1 : 2 легко образуются эфираамиды IIa—г. В зависимости от характера применяемых аминов реакция быстро протекает уже при комнатной температуре либо при непродолжительном нагревании исходных реагентов в сухом хлористом метиле.