20 мл диоксана. Реакционную смесь размешивали 1 ч при комнатной температуре. Продукт выделяли при разбавлении реакционной массы водой. Выход 88 %; т. пл. 177—178°.

Найдено, %: N 7,02. $C_{21}H_{16}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: N 7,14.

9-Бром-10-бензолсульфониламидо-9,10-дигидрофенантрен (Iв). Растворяли при нагревании 0,1 г·моль II и 2 г бромистого натрия в 50 мл ацетона, затем добавляли 1,2 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 1 ч, продукт реакции выделяли разбавлением водой. Выход 76 %; т. пл. 149—150°.

Найдено, %: N 3,22. $C_{20}H_{16}BrNO_2S$. Вычислено, %: N 3,38.

9-Иод-10-бензолсульфониламидо-9,10-дигидрофенантрен (Iг). Получен аналогично с выходом 80 %; т. пл. 155—156°.

Найдено, %: N 2,98. $C_{20}H_{16}INO_2S$. Вычислено, %: N 3,04.

9-Хлор-10-бензолсульфониламидо-9,10-дигидрофенантрен (Iа). Получен аналогично с выходом 83 %.

1. *Лихошерстов М. В., Архангельская Р. А., Шалаева Т. В.* Синтезы β-бромэфиров бромамидным методом // Журн. общ. химии.— 1939.— 9, № 22.— С. 2058—2061.
2. *Присоединение* N,N-дихлоранренсульфамидов к непредельным соединениям / Н. А. Рыбакова, П. В. Петровский, П. О. Окулевич, Р. Х. Фрейдлина // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1970.— № 7.— С. 1577—1582.
3. *Seden T. P., Turner R. W.* The relations of styrene and related compounds with N,N-dichlorosulphonamides // J. Chem. Soc.— 1968.— 6, N 7.— P. 876—878.
4. *1-Аренсульфонилазиридины.* 7. Способы синтеза / В. И. Марков, С. И. Бурмистров, Д. А. Данилейко и др. // Журн. орган. химии.— 1971.— 7, № 3.— С. 602—607.
5. *Кремлев М. М., Барановская В. Ф.* Исследования в области аренсульфониламидов. 3. Реакция бензолсульфониламидирования и бензолсульфонилиминирования фенантрена // Там же.— 1970.— 6, № 8.— С. 1707—1711.
6. *Кремлев М. М., Барановская В. Ф.* Исследования в области аренсульфониламидов. 28. 9,10-Бис(фенилсульфонилимино)-фенантрен // Химическая технология.— Харьков.— 1971.— Вып. 21.— С. 11—14.
7. *А. с. 335242 СССР,* МКИ³ С 07 С 143/72. Способ получения 9,10-аренсульфимидо-9,10-дигидрофенантрена / В. И. Марков, М. М. Кремлев, Д. А. Данилейко и др. // Открытия. Изобретения.— 1972.— № 13.— С. 87.
8. *Марков В. И., Дорошенко В. А.* Новый инициатор присоединения N,N-дихлор-*п*-хлорбензолсульфамида к алкенам с электроакцепторными группами // Журн. орган. химии.— 1972.— 8, № 6.— С. 1251—1252.
9. *А. с. 399504 СССР,* МКИ³ С 07 С 143/78. Способ получения 9-аренсульфамидофенантрена / В. И. Марков, М. М. Кремлев, Д. А. Данилейко и др. // Открытия. Изобретения.— 1973.— № 39.— С. 63.
10. *Марков В. И., Данилейко Д. А.* 1-Аренсульфонил-2,2-диметилазиридины // Укр. хим. журн.— 1981.— 47, № 1.— С. 80—84.

Днепропетр. химико-техн. ин-т

Поступила 19.03.85

УДК 547.551.54+781.1+792.1+822.3+898.057

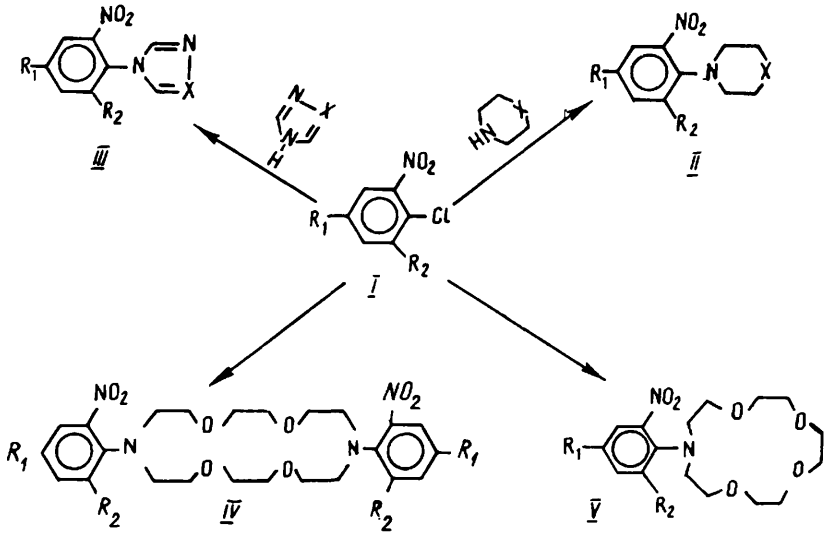
НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,4- И 2,6-ДИНИТРОАНИЛИНОВ

Э. И. Иванов, Г. В. Федорова

Производные 2,4- и 2,6-динитроанилинов широко применяются в качестве пестицидов [1]. В последнее время показано, что при добавлении некоторых макроциклических эфиров к пестицидам пестицидная активность значительно увеличивается [2]. В связи с этим интересно было синтезировать новые производные 2,4- и 2,6-динитроанилинов, фрагментарно включающие ядра различных гетероциклов, в том числе и макрогетероциклов. Исходными веществами в синтезе соединений II—V являлись 2,4- и 2,6-динитрохлорбензолы Iа—г. В качестве аминной компоненты использовали производные азолов, азинов и макроциклы диаза-18-краун-6 (ДА-18-К-6) и моноаза-15-краун-5 (МА-15-К-5) [3, 4].

Реакция легко и с хорошим выходом протекает в среде бензола или диметилформамида (ДМФА) в присутствии триэтиламина. Теоретически при взаимодействии ДА-18-К-6 с 2-хлор-3,5-динитробензофеноном (Iа) возможно образование двух изомеров, подобных атропоизомерам в 6,6-динитродифеновой кислоте, с той лишь разницей, что в структуре IVа бензольные кольца разделены макроциклическим ядром и должны находиться примерно в одной плоскости. Анализ моделей Стюарта — Бриглеба подтверждает правомочность высказанного выше

предположения, однако, по данным ТСХ, из реакционной смеси нами выделено только одно индивидуальное соединение, *цис-* или *транс-* строение которого не доказывалось. Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом: либо физические свойства ожидаемых изомеров очень близки, либо образуется преимущественно один изомер. Синтез протекал по схеме



где Iа: $R_1 = -NO_2$, $R_2 = -COPh$; Iб: $R_1 = -COOMe$, $R_2 = -NO_2$; Iв: $R_1 = -COOH$, $R_2 = -NO_2$; Iг: $R_1 = -NO_2$, $R_2 = -COOMe$.

Строение соединений II—V подтверждено данными ИК- и масс-спектров. В колебательных спектрах этих веществ имеются полосы валентных колебаний $>C=O$ связей кетонной и соответственно сложноэфирной части молекул при 1665, 1725 см$^{-1}$. Полосы при 1690—1630 см$^{-1}$

Таблица 1

Условия синтеза и данные ИК-спектров соединений II—V

Соединение	R_1	R_2	X	Время реакции, ч	Выход, %	ИК-спектр, см$^{-1}$
II а	NO_2	PhCO	$>CH_2$	6	81	1660, 1590, 1518, 1310
II б	CH_3COO	NO_2	$>CH_2$	4	87	1710, 1510, 1410, 1270
II в	NO_2	PhCO	$=O$	3	80	1510, 1600, 1670, 1430
II г	CH_3COO	NO_2	$=O$	3	95	1710, 1620, 1510, 1440
II д	NO_2	PhCO	$>NH$	3	89	3000, 1670, 1600, 1595
II е	CH_3COO	NO_2	$>NH$	7	83	1710, 1540, 1530, 1390
III а	NO_2	PhCO	$=N-$	5	81	1660, 1590, 1500, 1430
III б	CH_3COO	NO_2	$=N-$	5	92	3100, 1720, 1660, 1440
III в	NO_2	PhCO	$=CH-$	2	70	1660, 1530, 1450, 1350
III е	CH_3COO	NO_2	$=CH-$	4	72	1720, 3100, 1610, 1530
IV а	NO_2	PhCO	—	7	76	1665, 1590, 1510, 1330
IV б	CH_3COO	NO_2	—	7	92	1725, 1610, 1525, 1430
IV в	—COOH	NO_2	—	7	80	2900, 1640, 1450, 1530
IV г	NO_2	CH_3COO	—	7	88	1670, 1590, 1310
V а	NO_2	PhCO	—	7	84	1670, 1590, 1520, 1350
V б	CH_3COO	NO_2	—	7	77	1690, 1570, 1460, 1370

Примечание. Растворителем служил бензол, для соединений IIд, IIе и IIIв — ДМФА.

Таблица 2

Физико-химические характеристики соединений II—V

Соединение	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
		C	H	N		C	H	N
II а	130	60,07	4,16	12,02	$C_{18}H_{17}O_5N_3$	60,85	4,79	11,83
II б	98	50,95	4,74	13,91	$C_{13}H_{15}O_6N_3$	50,49	4,85	13,59
II в	143	57,75	4,16	12,02	$C_{17}H_{15}O_6N_3$	57,11	4,20	11,80
II г	162	46,31	4,73	13,71	$C_{12}H_{13}O_7N_3$	46,30	4,18	13,50
II д	295	55,52	3,76	12,92	$C_{30}H_{22}O_{10}N_6$	57,49	3,51	13,41
II е	315	44,69	3,44	15,90	$C_{20}H_{18}O_{12}N_6$	44,94	3,37	15,73
III а	140	53,56	2,93	20,00	$C_{15}H_9O_5N_5$	53,10	2,65	20,65
III б	191	40,94	2,01	23,36	$C_{10}H_7O_6N_5$	40,96	2,39	23,89
III в	165	56,41	2,75	16,90	$C_{16}H_{10}O_5N_4$	56,64	2,96	16.56
III е	102	45,53	2,85	19,64	$C_{11}H_8O_6N_4$	45,21	2,74	19,18
IV а	251	56,40	5,02	10,78	$C_{38}H_{38}O_{14}N_6$	56,86	4,73	10,47
IV б	190	47,94	5,01	12,02	$C_{28}H_{34}O_{16}N_6$	47,32	4,79	11.83
IV в	170	45,83	4,40	12,62	$C_{26}H_{30}O_{16}N_6$	45,75	4,40	12,32
IV г	169	47,00	4,57	11,00	$C_{28}H_{34}O_{16}N_6$	47,32	4,79	11,83
V а	116	56,34	5,22	8,01	$C_{23}H_{27}O_9N_3$	56,44	5,52	8.59
V б	160	49,00	6,08	10,00	$C_{18}H_{25}O_{10}N_3$	48,76	5,64	9,48

характеризуют связи $>C=N$-азольных ядер (III), а полосы в области 1590—1610 см$^{-1}$ — валентные колебания $>C=C<$ бензольных колец, имеются полосы валентных колебаний нитрогрупп при 1550, 1370 см$^{-1}$. Молекулярные массы синтезированных соединений, измеренные масс-спектрометрически, соответствуют рассчитанным. Состав подтвержден данными элементного анализа, индивидуальность контролировалась методом ТСХ. ИК-спектры записаны на спектрофотометре «Perkin—Elmer 580 B» в таблетках KBr. Масс-спектры получены на приборе «Varian MATCH-5» при ионизирующем напряжении 70 эВ и температуре, несколько превышающей температуру плавления. Для ТСХ использовали пластины «Silufol UV-254» и системы растворителей метанол : аммиак = 5 : 1 и ацетон : гексан = 1 : 3 либо 1 : 2.

Общая методика синтеза соединений II—V была следующей. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и холодильником, растворяли 2-хлор-3,5-динитробензофенон либо метиловый эфир 4-хлор-3,5-динитробензойной кислоты в сухом бензоле или ДМФА (табл. 1), добавляли эквимолярное количество азола или краун-эфира и рассчитанное количество триэтиламина, нагревали на водяной бане от двух до семи часов. В том случае, если растворителем служил ДМФА, реакционную смесь выливали в воду со льдом и отделяли выпавший осадок. Бензол отгоняли в вакууме, осадок многократно промывали водой и перекристаллизовывали. При синтезе соединений IVа—г и Vа, б выпавший из реакционной смеси осадок промывали водой и при необходимости перекристаллизовывали. Некоторые характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 1, 2.

1. *Шамшурин А. А., Кример Н. З.* Физико-химические свойства пестицидов.— М. : Химия, 1976.— 328 с.
2. *А. с. 936861 СССР.* Регулятор роста растений / Н. С. Кравченко, В. В. Милый, Ю. А. Рыбакова, А. В. Богатский, Н. Г. Лукьяненко, Е. Ю. Кулыгина.— Опубл. 23.06.82, Бюл. № 23.
3. *1,7,10,16-тетраокса-4,13-диазациклооктадекан* // С. С. Басок, Л. К. Островская, В. С. Орфеев и др. // Реактивы и особо чистые вещества.— М. : НИИТЭХИМ, 1983.— С. 58—60.
4. *1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан* / В. Н. Пастушок, С. С. Басок, Е. Ю. Кулыгина и др. // Реактивы и особо чистые вещества.— М. : НИИТЭХИМ, 1983.—С. 3—4.

Физико-хим. ин-т АН УССР, Одесса

Поступила 21.05.85