

УДК 547.491'313'665.057

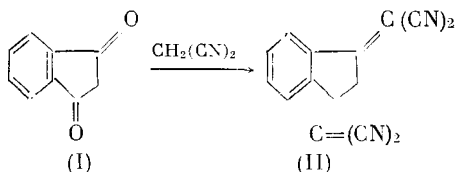
ХИМИЯ

Э. Ю. ГУДРИНИЕЦЕ, П. В. ПАСТОРС, академик АН ЛатвССР А. Ф. ИЕВИНЫШ

КОНДЕНСАЦИЯ ИНДАНДИОНА-1,3 С МАЛОНОНИТРИЛОМ

В последнее время большое внимание уделяется исследованию полицианосоединений, особенно полицианоолефинов, отличающихся рядом специфических свойств (¹⁻⁵). Нам удалось впервые получить полицианопроизводное инданового ряда — 1,1,3,3-тетрацианоиндандиметан (II).

Индандион-1,3 (I) в спиртовых растворах в присутствии оснований, подобно циклогександиону-1,4 (⁶), реагирует с двумя молекулами малононитрила (МН) с образованием 1,1,3,3-тетрацианоиндандиметана (II) (⁷). По-видимому, нуклеофильный аннион МН быстрее атакует атомы углерода карбонильных групп, чем протекает самоконденсация I. Соединение II — сине-фиолетовые кристаллы с зеленоватым блеском, хорошо растворимые в спиртах, ацетоне, тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде, диметилформамиде с ярко-синей окраской. II не растворяется в неполярных растворителях.



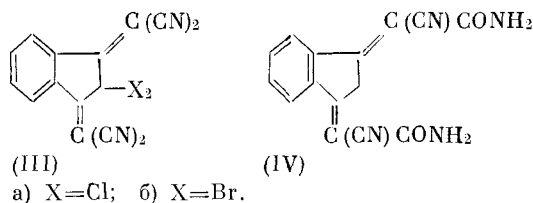
В и.-к. спектре II наблюдаются полосы поглощения $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1602 и 1580, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2236 cm^{-1} .

При применении в качестве конденсирующих агентов третичных аминов получены в воде растворимые четвертичные аммониевые соли II. Соли образуются также с ионами металлов, дающих малорастворимые галогениды. Серебряная соль представляет собой темно-фиолетовые мелкие кристаллы, не растворимые в воде. В и.-к. спектре триэтиламмониевой соли II наблюдается понижение полосы поглощения $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ до 2186 cm^{-1} .

II легко вступает в реакции хлорирования и бромирования, давая соответствующие 2,2-дигалоген-1,1,3,3-тетрацианоиндандиметаны (IIIа, б). И.-к. спектры III аналогичны спектру II.

При сульфировании II концентрированной серной кислотой, подобно другим полицианоолефинам (⁸), происходит гидролиз двух нитрильных групп, с образованием 1,3-бис-(цианкарбамидометилен)-индана (IV). В и.-к. спектре IV наблюдаются полосы поглощения ν_{NH} 3234 и 3202, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2245, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1684 и 1662, δ_{NH} 1584 и 1560 cm^{-1} .

а) X = Cl; б) X = Br.



Экспериментальная часть

1,1,3,3-тетрацианоиндандиметан (I). 4,4 г индандиона-1,3, 5,3 г МН и 2,3 г ацетата аммония в растворе 60 мл этанола кипятят 30 мин.

Охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой и подкисляют до pH ~ 3 HCl. Осадок перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты и получают 4,3 г (58,9%) II. Т. пл. 252—253° (разложение).

Найдено %: C 74,45; H 2,50; N 23,20
C₁₅H₆N₄. Вычислено %: C 74,38; H 2,48; N 23,14

Триэтиламмониевая соль II. 1,5 г индандиона-1,3, 1,3 г МН и 1 г триэтиламина в растворе 20 мл этанола кипятят 30 мин. Охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, промывают эфиром и получают 2,5 г (72,8%) фиолетовых кристаллов с металлическим блеском, растворимых в воде. Т. пл. 206 (разложение).

Найдено %: C 73,48; H 6,08; N 20,54
C₂₁H₂₁N₅. Вычислено %: C 73,46; H 6,12; N 20,40

Серебряная соль II. К раствору 1,2 г II в 50 мл этанола при перемешивании прибавляют 1 г нитрата серебра, растворенного в небольшом количестве дистиллированной воды и нагревают до кипения. Оставляют на 2 часа. Фильтруют, промывают дистиллированной водой, этанолом и диэтиловым эфиром. Высушивают при 100° и получают 1,5 г (85%) темно-фиолетовых кристаллов, не растворимых в воде.

Найдено %: N 16,16; Ag 30,50
C₁₅H₅N₄Ag. Вычислено %: N 16,33; Ag 30,94

2,2 - Дихлор-1,1,3,3-тетрацианоиндандиметан (IIIa). В суспензию из 1,2 г II в 30 мл ледяной уксусной кислоты пропускают хлор. По окончании реакции разбавляют реакционную смесь водой. Осадок перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты и получают 1,3 г (83%) светло-зеленого кристаллического вещества IIIa. Т. пл. 276° (разложение).

Найдено %: C 57,70; H 1,03; Cl 22,13; N 18,09
C₁₅H₄Cl₂N₄. Вычислено %: C 57,87; H 1,28; Cl 22,46; N 18,00

2,2 - Дибром-1,1,3,3-тетрацианоиндандиметан (IIIб). К суспензии 1,2 г II в 30 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют при перемешивании 0,7 мл брома. Перемешивание продолжают еще один час. Реакционную смесь разбавляют водой. Осадок перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты и получают 1,3 г (65%) светло-желтого кристаллического вещества IIIб. Т. пл. 205° (разложение).

Найдено %: Br 40,06; N 14,39
C₁₅H₄Br₂N₄. Вычислено %: Br 39,94; N 14,25

1,3-бис-(цианкарбамидометил)-индан (IV). 1,2 г II в 30 мл конц. H₂SO₄ при нагревании до 60° перемешивают 2 часа. Охлаждают и выливают в воду. Осадок перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты и получают 0,95 г (68%) светло-желтого кристаллического вещества II. Т. пл. 242° (разложение).

Найдено %: C 65,16; H 3,37; N 19,72
C₁₅H₁₀N₄O₂. Вычислено %: C 64,74; H 3,59; N 20,14

Рижский политехнический
институт

Поступило
6 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, J. Org. Chem., 25, 1470 (1960).
² T. L. Cairns, B. C. McKusick, Angew. Chem., 73, 520 (1961). ³ D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Am. Chem. Soc., 84, 3370 (1962). ⁴ S. Chatterjee, Science, 157, 314 (1967). ⁵ J. Juchnovski, Ch. Tsvetanov, I. Panayotov, Monatsh. Chem., 101, 1271 (1970). ⁶ D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Am. Chem. Soc., 84, 3370 (1962). ⁷ Э. Ю. Гудринице, А. В. Никитенко, П. В. Пасторс, Авт. свид. № 325839; Бюлл. изобр., № 3 (1972). ⁸ W. J. Middleton, R. E. Heckert et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 2783 (1958).