

В. Р. СКВАРЧЕНКО, В. К. ШАЛАЕВ

**АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. НОВЫЙ АРИН —  
2,3-ДЕГИДРОТРИПТИЦЕН В РЕАКЦИИ С АНТРАЦЕНОМ**

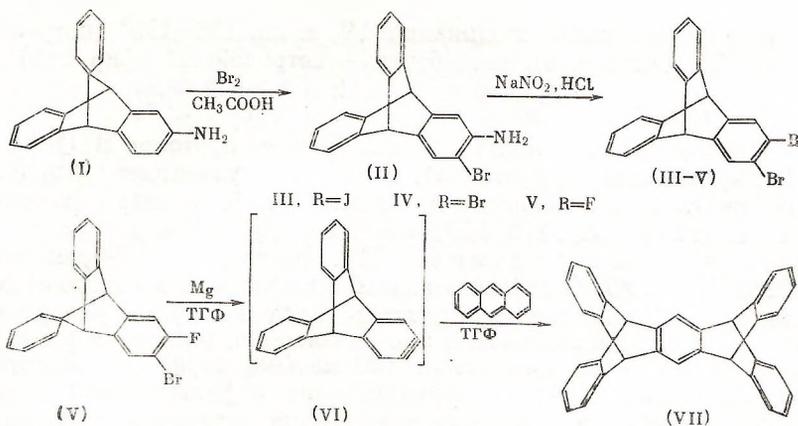
*(Представлено академиком О. А. Реутовым 4 II 1974)*

Реакции диенового синтеза арпнов с антраценом приводят к соединениям ряда триптицена. Для получения триптицена и его производных использовался дегидробензол<sup>(1)</sup>, 2,3-дегидронафталин<sup>(2)</sup>, 9,10-дегидрофенантрен<sup>(3)</sup> и 2,3-дегидро-9,10-антрахинон<sup>(4)</sup>. Применение в этой реакции дегидротриптицена должно привести к полициклическим соединениям своеобразного строения.

Известно, что 2-галогидротриптицены в условиях нуклеофильного замещения промежуточно образуют только 1,2-дегидротриптицен<sup>(5)</sup>. Этот факт следует объяснять повышенной кислотностью атома водорода, расположенного в  $\alpha$ -положении ароматического кольца, по сравнению с атомом водорода, находящимся в  $\beta$ -положении<sup>(6)</sup>, а не более высоким порядком связи С(1)—С(2) триптицена по сравнению со связью С(2)—С(3) (как считают авторы<sup>(5)</sup>). 1,2-Дегидротриптицен образуется также из 1-хлортриптицена<sup>(5)</sup>. Вместе с тем образование 2,3-арина ряда триптицена имело место в том случае, когда  $\alpha$ -положения ароматического кольца были замещены<sup>(7)</sup>.

Таким образом, образование 2,3-дегидротриптицена из монозамещенных триптицена, по-видимому, невозможно и его следует генерировать из подходящих 2,3-дизамещенных. До настоящего времени удобный метод получения таких дизамещенных не был разработан. В продолжение наших исследований в области химии триптицена<sup>(8)</sup> мы синтезировали несколько 2,3-дизамещенных триптицена, осуществив с этой целью бромирование 2-аминотриптицена (I), и с высоким выходом (95%) получили 2-бром-3-аминотриптицен (II). Образование соединения II в качестве единственного продукта реакции подтверждает то обстоятельство, что электрофильное замещение в ряду триптицена всегда направлено только в  $\beta$ -положение ароматического кольца; если одно из  $\beta$ -положений уже занято электронодонорным заместителем, то замещение происходит во второе  $\beta$ -положение (при наличии электроноакцепторного заместителя вступающая группа направляется в  $\beta$ -положение незамещенного кольца<sup>(8)</sup>).

Дiazотирование суспензии 2-бром-3-аминотриптицена (II) в смеси ацетона и соляной кислоты в присутствии иодистого калия привело к 2-бром-3-идотриптицену (III) с выходом 57% (при проведении реакции в отсутствие ацетона выход снижался до 28%), а diaзотирование амина (II) в присутствии бромной меди или борфтористоводородной кислоты позволило получить 2,3-дибром- (IV) и 2-фтор-3-бромтриптицен (V) соответственно. Из соединения V оказалось возможным генерировать 2,3-дегидротриптицен (VI) по методике, предложенной для генерирования дегидробензола<sup>(1)</sup>. Образование этого нового арина VI доказано реакцией с антраценом, в результате которой был выделен симметричный полициклический углеводород — 5,7; 12,14-ди-(орто-бензо)-5,7,12,14-тетрагидропентацен (или 2,3-(9',10'-дигидроантрилен-9',10')-(триптицен) (VII).



Углеводород VII является высокоплавким, трудно растворимым веществом. Его строение подтверждено спектром п.м.р. и масс-спектром. У.-ф. спектр соединения VII отличается от спектра триптицена (который напоминает спектр орто-ксилола) (4) и от спектра дуурола (9); он похож на у.-ф. спектры 2,3-дигалоидтриптиценов III-V.

2-Бром-3-аминотриптицен (II). Раствор 5,76 г брома в 20 мл ледяной уксусной кислоты медленно прибавляли при перемешивании к раствору 9,6 г 2-аминотриптицена (I) (5) в 385 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивали 2 часа при 40–50° и выливали в разбавленный раствор ацетата натрия. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Получено 11,8 г (95% от теоретического) соединения II, т. пл. 220–222° (бензол), *R<sub>f</sub>* 0,72 (окись алюминия, хлористый метилен).

Найдено %: С 69,04; Н 3,95; Br 22,94; N 3,67  
 С<sub>22</sub>H<sub>14</sub>BrN. Вычислено %: С 68,98; Н 4,05; Br 22,96; N 4,01

Спектр п.м.р. (ацетон, δ, м.д.): 7,65–6,95 (10 Н, мультиплет ароматических протонов), 5,55 (2 Н, синглет мостиковых протонов); у.-ф. спектр (хлороформ, λ<sub>max</sub> (lg ε), нм): 254 (3,95), 263 (3,85), 271 (3,78), 279 (3,76), 308 (3,76); и.-к. спектр (вазелиновое масло, см<sup>-1</sup>): 3450, 3350 (NH<sub>2</sub>).

2-Бром-3-подтриптицен (III). Раствор 1 г 2-бром-3-аминотриптицена (II) в 5 мл горячего ацетона прибавляли по каплям при перемешивании к 50 мл соляной кислоты (1:1) и полученную суспензию хлоргидрата амина диазотировали при охлаждении раствором 0,2 г нитрита натрия в 5 мл воды, прибавляли 1 г иодистого калия в 10 мл воды и нагревали 1 час при 80–90°. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали сульфитом натрия, водой, высушивали, растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и очищали пропусканием через колонку с окисью алюминия (~150 г) в петролейном эфире. Получено 0,77 г (57% от теоретического) соединения III, т. пл. 180–182° (пропанол), *R<sub>f</sub>* 0,49 (окись алюминия, бензол – петролейный эфир 1:9).

Найдено %: С 52,80; Н 2,89  
 С<sub>22</sub>H<sub>13</sub>BrJ. Вычислено %: С 52,32; Н 2,63

Спектр п.м.р. (CCl<sub>4</sub>, δ, м.д.): 7,82 (1 Н, синглет протона Н(4)), 7,60 (1 Н, синглет протона Н(1)), 7,28 (4 Н, мультиплет α-протонов), 6,93 (4 Н, мультиплет β-протонов), 5,24 (2 Н, синглет мостиковых протонов); у.-ф. спектр (хлороформ, λ<sub>max</sub> (lg ε), нм): 272 (3,58), 279 (3,64), 286 (3,56), 294 (3,41).

2,3-Дибромтриптицен (IV). Бромид IV получен аналогично галогениду (III) диазотированием амина (II, 1 г) в присутствии бромной меди (1 г в 20 мл конц. бромистоводородной кислоты). Получено 0,54 г

(47% от теоретического) соединения IV, т. пл. 188–190° (петролейный эфир),  $R_f$  0,52 (окись алюминия, бензол — петролейный эфир 1 : 9)

Найдено %: С 58,14; Н 2,78; Вг 38,84  
 $C_{20}H_{12}Br_2$ . Вычислено %: С 58,29; Н 2,93; Вг 38,78

Спектр п.м.р. ( $CCl_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 7,63 (2Н, синглет протонов Н(1) и Н(4)), 7,36 (4Н, мультиплет  $\alpha$ -протонов), 7,04 (4Н, мультиплет  $\beta$ -протонов), 5,35 (2Н, синглет мостиковых протонов); у.-ф. спектр (хлороформ,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ), нм): 272 (3,52), 278 (3,58), 284 (3,58), 292 (3,58).

2-Фтор-3-бромтриптицен (V). Раствор 5 г 2-бром-3-аминотриптицена (II) в 25 мл горячего ацетона прибавляли по каплям при перемешивании к 220 мл соляной кислоты (1 : 1) и полученную суспензию хлоргидрата амина диазотировали при охлаждении раствором 1 г нитрита натрия в 10 мл воды, прибавляли 100 мл 40% борфтористоводородной кислоты, выпавший борфторид арилдиазония отфильтровывали, промывали водой, высушивали в вакууме и разлагали медленным прибавлением к 100 мл кипящего ксилола. Ксилольный раствор фильтровали, отгоняли растворитель, остаток растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и очищали пропусканьем через колонку с окисью алюминия (~200 г) в петролейном эфире. Получено 1,4 г (28% от теоретического) соединения V, т. пл. 187–189° (пропанол),  $R_f$  0,56 (окись алюминия, бензол — петролейный эфир 1 : 9).

Найдено %: С 68,83; Н 3,59  
 $C_{21}H_{12}Br$ . Вычислено %: С 68,48; Н 3,44

Спектр п.м.р. (диметилсульфоксид,  $\delta$ , м.д.): 8,12, 8,01 (1Н, дублет протона Н(1),  $|J_{HF}| = 7$  гц), 7,95–7,20 (5Н, мультиплет  $\alpha$ -протонов), 7,31 (4Н, мультиплет  $\beta$ -протонов), 6,01 (2Н, синглет мостиковых протонов); у.-ф. спектр (хлороформ,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ), нм): 274 (3,70), 282 (3,83), 290 (3,81).

5,7;12, 14-Ди- (орто-бензо)-5,7,12,14-тетрагидропентацен (VII). К смеси 1,17 г 2-фтор-3-бромтриптицена (V), 0,16 г магния (в виде стружки, активирован подом) и 1,2 г антрацена в 15 мл абс. тетрагидрофурана при кипении и перемешивании прибавляли за 2 часа раствор 0,3 мл 1,2-дибромэтана в 5 мл абс. тетрагидрофурана, кипятили еще 2 часа и отгоняли растворитель, к остатку прибавляли 0,7 г малеинового ангидрида и 150 мл ксилола (для удаления непрореагировавшего антрацена), кипятили 1 час, промывали 15% едким кали, высушивали хлористым кальцием и отгоняли растворитель в вакууме. Остаток растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и очищали пропусканьем через колонку с окисью алюминия (500 г) в петролейном эфире. Получено 0,14 г (10% от теоретического) соединения VII, т. пл. 413–416° (хлороформ — петролейный эфир),  $R_f$  0,53 (окись алюминия, бензол — петролейный эфир 1 : 1).

Найдено %: С 94,37; Н 5,20  
 $C_{34}H_{22}$ . Вычислено %: С 94,85; Н 5,15

Спектр п.м.р. (треххлористый фосфор,  $\delta$ , м.д.): 7,76 (2Н, синглет протонов Н(6) и Н(13)), 7,63 (8Н, мультиплет  $\alpha$ -протонов), 7,22 (8Н, мультиплет  $\beta$ -протонов), 5,62 (4Н, синглет мостиковых протонов); у.-ф. спектр (хлористый метилен,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ), нм): 251 (3,77, плечо), 275 (3,87), 283 (3,98), 293 (4,00). Масс-спектр ( $m/e$ , %): 430 (19), 252 (12), 178 (100).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 I 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Wittig, E. Benz, Chem. Ber., B. 91, 873 (1958). <sup>2</sup> L. Fridman, F. M. Logullo, J. Org. Chem., v. 34, 3089 (1969). <sup>3</sup> G. Wittig, W. Uhlenbrock, P. Weinhold, Chem. Ber., B. 95, 1692 (1962). <sup>4</sup> M. Sugihashi, R. Kawagita et al., Bull. Chem. Soc. Japan, v. 45, 2836 (1972). <sup>5</sup> C. E. Lund-Petersen, A. Berg, Acta chem. scand., v. 35, 375 (1971). <sup>6</sup> A. Streitwieser, G. R. Ziegler et al., J. Am. Chem. Soc., v. 90, 1357 (1968). <sup>7</sup> J. I. C. Cadogan, M. J. P. Harger, J. T. Sharp, J. Chem. Soc., B. 1971, 602. <sup>8</sup> В. К. Шалаев, Е. В. Гелманова, В. Р. Скеарченко, Вест. Московск. ун-в., хим., т. 14, 740 (1973). <sup>9</sup> Organic Electronic Spectral Data, v. 2, Intersci. Publ. Inc., N. Y., 1960, p. 239.