*ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 59, № 7, с. 956–960*

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

*УДК 547.38; 547.333.1*

# *пара*-ЗАМЕЩЕННЫЕ АНИЛИНЫ В РЕАКЦИЯХ С СОЛЯМИ ТРОПИЛИЯ И ДИБЕНЗОСУБЕРЕНОЛОМ

**© 2023 г. Т. А. Акентьева*, С. Н. Жакова**

*ФГБОУ ВО «Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова», Россия, 614990 Пермь, ул. Петропавловская, 23*
**e-mail: akentjeva-perm@yandex.ru*

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.
После доработки 11.06.2022 г.
Принята к публикации 12.06.2022 г.

Изучены особенности взаимодействия *пара*-замещенных анилинов с солями тропилия и дибензосуберенолом. Взаимодействием *пара*-замещенных анилинов с солями тропилия (перхлоратом или тетрафторборатом) в среде этанола или тетрагидрофурана вместо ожидаемых *орто*-тропилированных анилинов были получены соответствующие азометины. Цикл тропилидена (1,3,5-циклогептариеновый цикл) подвергся бензилиденовому сужению по причине повышения температуры в ходе химической реакции. Структурно-родственный цикл тропилидена – дибензосуберен – можно ввести в *орто*-положение *пара*-замещенных анилинов с образованием устойчивых *орто*-продуктов. Дибензосуберенол в кислой среде способен взаимодействовать с этанолом с образованием простого эфира.

**Ключевые слова:** соли тропилия, тетрафторборат тропилия, перхлорат тропилия, *пара*-замещенные анилины, бензилиденовое сужение 1,3,5-циклогептариенового цикла, дибензосуберенол, имидазол

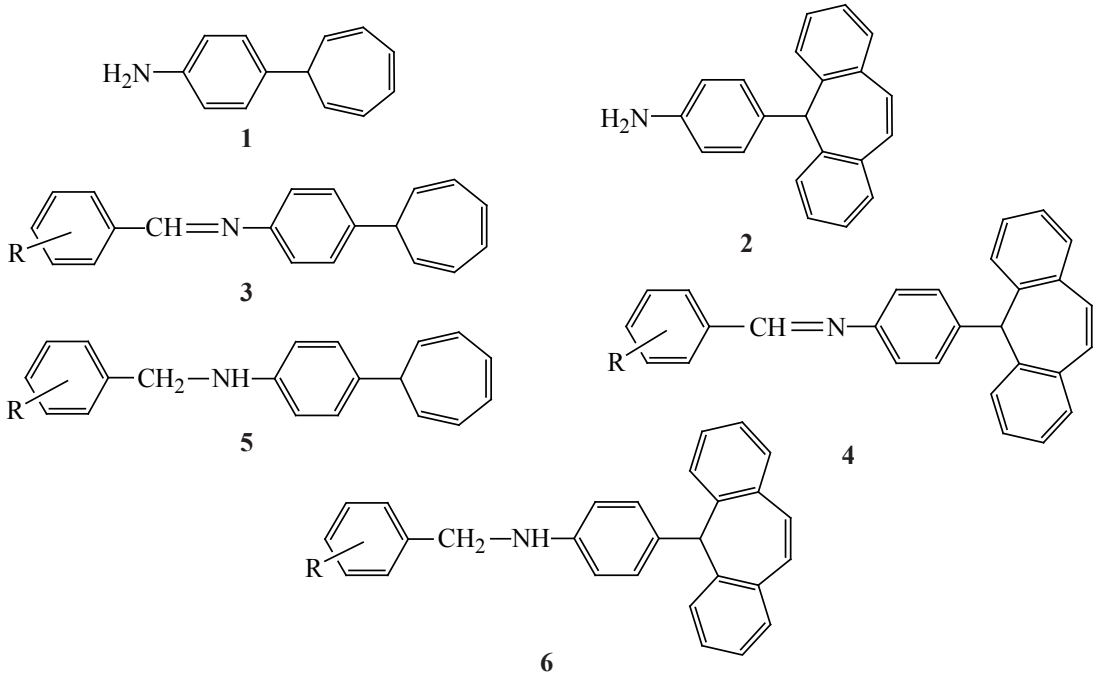
**DOI:** 10.31857/S0514749223070108, **EDN:** HTSEXS

В проведенных ранее исследованиях [1–6] показано, что структурные аналоги 1,3,5-циклогептатриен (тропилиден) и 5*H*-дибензо[*a*,*d*]циклогептен (дибензосуберен) способны образовывать однотипные структуры **1–6** с анилином, вторичными ароматическими аминами и азометинами (см. рисунок), однако с *пара*-замещенными анилинами синтезировать ряд *орто*-продуктов не удалось.

Возможность получения *орто*-замещенного продукта ранее была показана при взаимодействии *пара*-броманилина с дибензосубуренолом [6], при этом введение цикла тропилидена сопровождается образованием изомеров. Так, был описан синтез *орто*-тропилированного анилина **9** [7] при взаимодействии *пара*-толуидина **7a** с этокситропилиденом **8**, который в процессе выделения в ходе дистилляции подвергается изомеризации до соединения **10** (схема 1).

Целью работы было изучение взаимодействия *пара*-замещенных анилинов с солями тропилия и дибензосуберенолом, а также получение *орто*-тропилированных анилинов.

Взаимодействие катиона тропилия с *пара*-замещенными анилинами сопровождается бензилиденовым сужением 1,3,5-циклогептатриенового цикла и образованием азометинов вместо ожидаемых *орто*-тропилированных продуктов. Исследовали влияние донорных ($OCH_3$, $CH_3$) или акцепторных (Br, $NO_2$) заместителей в анилинах, противоиона в соли тропилия и растворителя. Ни в одном из изученных случаев не были получены ожидаемые *орто*-продукты. Так, при взаимодействии тетрафторбората тропилия **11a** с *пара*-за-



**3–6**, R = $CH_3$ (**a**), Br (**b**), $NO_2$ (**c**), $OCH_3$ (**d**).

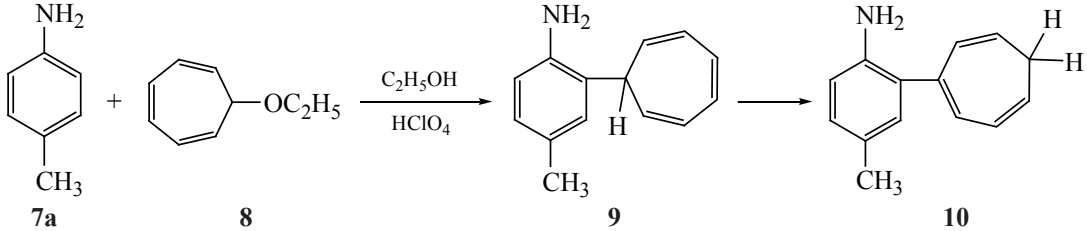
1. 4-(7-Циклогепта-1,3,5-триенил)анилин (тропилированный анилин).
2. 4-(5*H*-Дибензо[*a*,*d*]циклогептен-5-ил)анилин.
3. *N*-Арилметилен-4[1]-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилины.
4. *N*-Арилметилен-4[1]-(5H-дибензо[*a*,*d*]циклогептен-5-ил)анилины.
5. *N*-Арилметил-4[1]-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилины.
6. *N*-Арилметил-4[1]-(5*H*-дибензо[*a*,*d*]циклогептен-5-ил)анилины.

Амины и азометины с фрагментами тропилидена и дибензосуберена

мещенными ариламинами **7a–d** при соотношении исходных реагентов амин–тетрафторборат тропилия 1:1 были выделены соответствующие азометины – *N*-бензилиден-4-метиланилин (**12a**), *N*-бензилиден-4-броманилин (**12b**), *N*-бензилиден-4-нитроанилин (**12c**), *N*-бензилиден-4-метоксианилин (**12d**) с высоким выходом от 70–89% (схема 2).

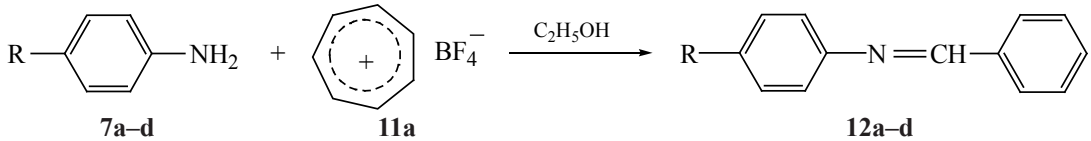
Попытка использовать имидазол в качестве «перевозчика» (схема 3) для получения целевых

**Схема 1**



**7a** **8** **9** **10**

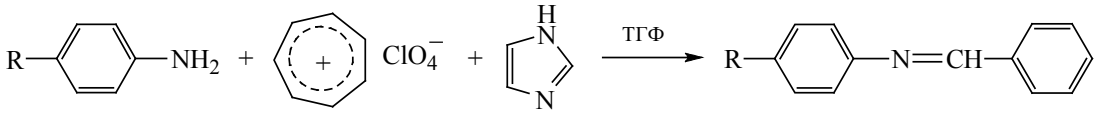
**Схема 2**



**7a–d** **11a** **12a–d**

R = $CH_3$ (**a**), Br (**b**), $NO_2$ (**c**), $OCH_3$ (**d**).

**Схема 3**




**7a**, **b**, **d** **11b** **13** **12a**, **b**, **d**

R = $CH_3$ (**a**), Br (**b**), $OCH_3$ (**d**).

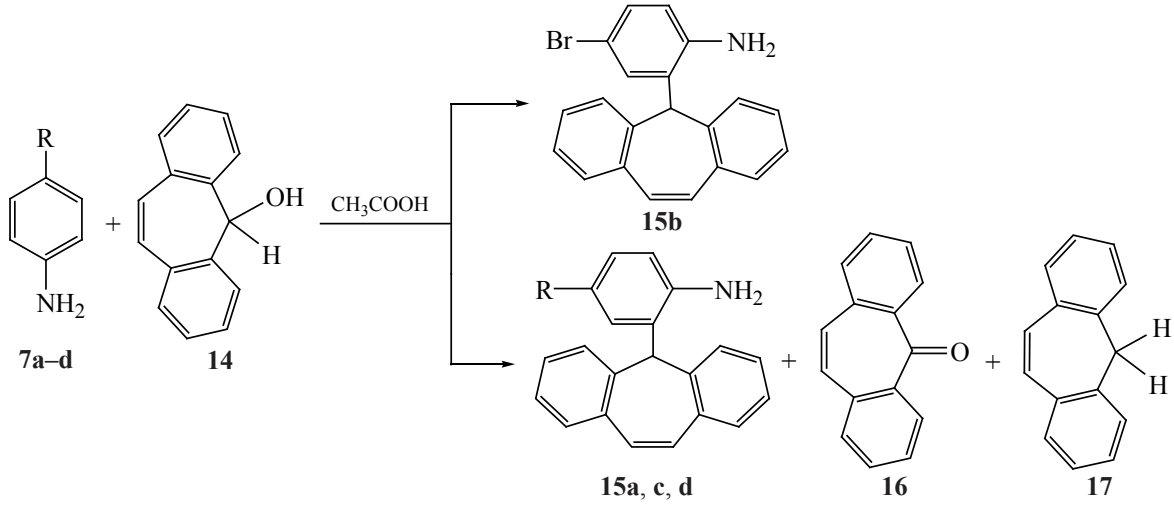
*орто*-продуктов оказалась безуспешной. Так, при взаимодействии перхлората тропилия **11b** с ариламинами **7a**, **b**, **d** в среде ТГФ в присутствии активатора имидазола **13** при использовании исходных реагентов амин–перхлорат тропилия–имидазол в соотношении 1:1:0,5 выделены с высоким выходом азометины **12a**, **b**, **d** (от 70 до 87%) (схема 3).

Можно предположить, что бензилиденовое сужение цикла тропилидена происходит в результате повышения температуры в ходе химической реакции, факт сужения цикла тропилидена подтверждается рядом исследований [8–13].

В отличие от цикла тропилидена, фрагмент дибензосуберена удается ввести в *орто*-положение замещенных анилинов (схема 4), однако препаративное выделение целевых продуктов усложняется процессом диспропорционирования дибензосуберенола **14**. По данным хроматомасс-спектроскопии процесс диспропорционирования сопровождается образованием дибензосуберенона **16** и дибензосуберена **17**, что затрудняет выделение соединений **15a**, **c**, **d**.

Диспропорционирование дибензосуберенола удалось существенно снизить при использовании смешанного растворителя – смеси уксусной кислоты и этанола в соотношении 1:1.5. Установлено, что при взаимодействии аминов **7a–d** образуются преимущественно 2 вещества – ожидаемый *орто*-продукт **15a–d** и простой эфир **18** (схема 5).

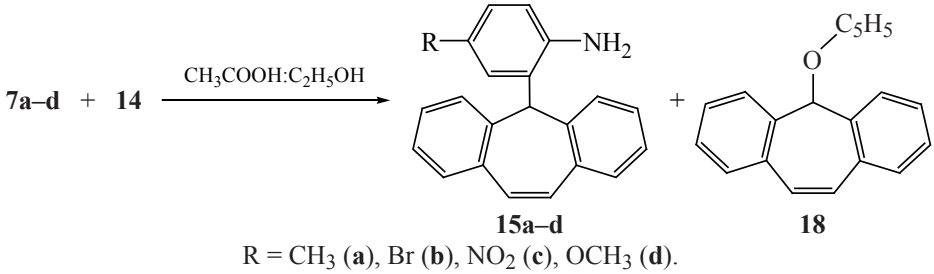
**Схема 4**




**7a–d** **14** **15b** **15a**, **c**, **d** **16** **17**

R = $CH_3$ (**a**), Br (**b**), $NO_2$ (**c**), $OCH_3$ (**d**).

**Схема 5**




**15a–d** **18**

R = $CH_3$ (**a**), Br (**b**), $NO_2$ (**c**), $OCH_3$ (**d**).

Препаративно выделить с высоким выходом 80% удалось только 4-бром-2-(5*H*-дибензо[*a*,*d*]-циклогептен-5-ил)анилин **15b**. Вещества **15a**, **c**, **d** были определены только в реакционной массе по данным хроматомасс-спектров (соединение **15a** – 12%, соединение **15c** – 10%, соединение **15d** – 36%).

Соединение **18** также получено в результате «холостого опыта» при кратковременном нагреве дибензосуберенола 14 в смешанном растворителе (уксусная кислота – этанол, 1:1.5), выход составил 83%.

**5-Этокси-4-(5*H*-дибензо[*a*,*d*]циклогептен) (18).** К 0.42 г (2 ммоль) дибензосуберенола прибавляли 3 мл ледяной уксусной кислоты и 4.5 мл 95%-ного этанола, смесь перемешивали, нагревали в течение 5 минут, охлаждали, разбавляли водой, нейтрализовали 25%-ным аммиаком до pH 7.0. Выпавшие кристаллы отделяли и перекристаллизовывали из гексана. Выход 0.40 г (83%). Белые кристаллы, т.пл. 96–97°C. Спектр ЯМР $^1$H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.34 с (3H, $CH_3$), 3.61 с (2H, $OCH_2$), 7.12–7.35 м (11H, $C_{15}H_{11}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 236 (40) $[M]^+$, 207 (6), 191 (100). Найдено, %: C 86.28; H 6.58. $C_{17}H_{16}O$. Вычислено, %: C 86.41; H 6.82.

Физические константы и спектры соединений **12a–d** и **15b** соответствуют приведенным в литературе [6, 10, 14, 15].

Спектры ЯМР $^1$H зарегистрированы на приборе Mercury 300 (300 МГц) (фирма Varian, США), внутренний стандарт ГМДС. Хроматомасс-спектры получены на приборе Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка HP-5ms (30×0.25 мм, 0.25 мкм, газ носитель – гелий, ионизация электронным ударом 70 эВ, температура термостата колонки 100°C). Температура испарителя – 290°C. Дибензосуберенол брали в готовом виде (98%, компания, Mikromol, Великобритания). Элементный анализ проведен на анализаторе углерода, водорода, азота и серы CHNS-932 (LECO Corporation, США).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе тропилирования *пара*-анилинов солями тропилия установлено бензилиденовое сужение цикла тропилидена. Результат тропилирования *пара*-анилинов при комнатной температуре не зависит от таких факторов как эффект заместителя, наличие противоиона в соли тропилия или наличие активатора. Сужение цикла тропилидена в исследуемых условиях происходит в результате повышения температуры в ходе химической реакции. Установлено, что взаимодействие дибензосуберенола с *пара*-замещенными анилинами в уксусной кислоте сопровождается образованием продуктов диспропорционирования дибензосуберенола, что мешает препаративному выделению орто-продуктов – 4-арил-2-(5*H*-дибензо[*a*,*d*]циклогептен-5-ил)анилинов. Реакция дибензосуберенола с ариламинами зависит от растворителя. При использовании смешанного растворителя (уксусная кислота–этанол), наряду с орто-продуктом, образуется простой эфир 5-этокси-5*H*-дибензо[*a*,*d*]циклогептен.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за оказание консультационной помощи профессору кафедры общей химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова» д.х.н. Л.П. Юнниковой.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках технологического проекта Пермского НОЦ мирового уровня «Рациональное недропользование» «Инновационные химические, медицинские и фармацевтические технологии».

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акентьева Татьяна Анатольевна https://orcid.org/0009-0004-5768-9336

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юнникова Л.П., Лихарева Ю.Е., Эсенбаева В.В. *ЖОХ*. **2019**, *89*, 1462–1466. [Yunnikova L.P., Likhareva Y.E., Esenbaeva V.V. *Russ. J. Gen. Chem*. **2019**, *89*, 1927–1930.] doi 10.1134/S0044460X1909021X
2. Юнникова Л.П., Лихарева Ю.Е., Баландина С.Ю. *Изв. Вузов. Сер. Хим. и хим. технол*. **2019**, *62*, 79–84. [Yunnikova L.P., Likhareva Y.E., Balandina S.Yu. *Izv.*

*Vuzov, Ser. Khim. i Khim. Tekhnol*. **2019**, *62*, 79–84.] doi 10.6060/ivkkt.20196202.5751

3. Эсенбаева В.В., Юнникова Л.П., Кудаярова Т.В., Данилова Е.А. *ЖОХ*. **2018**, *88*, 2087–2090. [Esenbaeva V.V., Yunnikova L.P., Kudayarova T.V., Danilova E.A. *Russ. J. Gen. Chem*. **2018**, *88*, 2691–2694.] doi 10.1134/S0044460X18120235
4. Юнникова Л.П., Эсенбаева В.В. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1015–1018. [Yunnikova L.P., Esenbaeva V.V. *Russ. J. Org. Chem*. **2018**, *54*, 1018–1022]. doi 10.1134/S1070428018070084
5. Yunnikova L.P., Esenbaeva V.V., Shklyaeva E.V. *Izv. Vuzov, Khim. i Khim. Tekhnol*. **2018**, *61*, 48–52. doi 10.6060/ivkkt.20186108.5817
6. Юнникова Л.П., Акентьева Т.А., Александрова Г.А., Михайлова Л.А., Елисеев С.Л. *Хим.-фарм. ж*. **2014**, *48*, 26–29. [Yunnikova L.P., Akent'eva T.A., Aleksandrova G.A., Mikhailova L.A., Eliseev S.L. *Pharm. Chem. J*. **2014**, *48*, 22–25.] doi 10.1007/s11094-014-1038-2
7. Takase K., Asao T., Hirata N.A. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1968**, *41*, 3027.
8. Föhlisch B., Haug E. *Chem. Ber*. **1971**, *104*, 2324–2337.
9. Harrison A.G., Honnen L.R., Dauben H.J. Jr., Lossing F.P. *J. Am. Chem. Soc*. **1960**, *82*, 5593–5598. doi 10.1021/ja01506a008
10. Katsumi E., Etsurou S. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1969**, *42*, 2693–2694. doi 10.1246/bcsj.42.2693
11. Blair J.A., Tate C.J. *J. Chem. Soc. (C)*. **1971**, 1592–1596.
12. Johnson B.F.G., Lewis J., McArdle P., Randall G.L.P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1972**, *4*, 456–462. doi 10.1039/DT9720000456
13. Woods W.G. *J. Org. Chem*. **1958**, *23*, 110–112. doi 10.1021/jo01095a617
14. Billman J.H., Diesing A.C. *J. Org. Chem*. **1957**, *22*, 1068–1070. doi 10.1021/jo01360a019
15. Nozomu E. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1961**, *34*, 1151–1158. doi 10.1246/bcsj.34.1151

# *para*-Substituted Anilines in Reactions with Tropyl Salts and Dibenzosuberenol

**T. A. Akent'eva* and S. N. Zhakova**

*Perm State Agro-Technological University Named after Academician D.N. Pryanishnikov*
*ul. Petropavlovskaya, 23, Perm, 614000 Russia*
**e-mail: akentjeva-perm@yandex.ru*

Received May 30, 2022; revised June 11, 2022; accepted June 12, 2022

The features of the interaction of para-substituted anilines with tropyl salts and dibenzosuberenol have been studied. By the interaction of para-substituted anilines with tropyl salts (perchlorate or tetrafluoroborate) in an ethanol or tetrahydrofuran medium, the corresponding azomethines were obtained instead of the expected ortho-tropylated anilines. The tropilidene cycle (1,3,5-cycloheptariene cycle) underwent benzilidene narrowing due to an increase in temperature during a chemical reaction. The structurally related tropilidene - dibenzosuberene cycle can be introduced into the ortho position of para-substituted anilines to form stable ortho products. Dibenzosuberenol in an acidic environment is able to interact with ethanol to form an ether.

**Keywords:** tropylium salts, tropylium tetrafluoroborate, tropylium perchlorate, para-substituted anilines, benzylidene contraction of the 1,3,5-cycloheptariene ring, dibenzosuberenol, imidazole