

18. Маслов С. А., Блюмберг Э. А. Жидкофазное окисление альдегидов.— Успехи химии, 1976, 45, вып. 2, с. 303—326.
 19. Маняков М. Н. Исследование жидкофазного окисления парафиновых углеводородов и некоторых их производных: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1975.—54 с.

Поступила 26.03.84

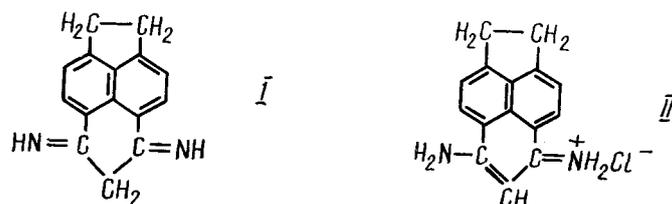
УДК 547.678.2+547.415.3

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕНАФТЕНА С ДИНИТРИЛОМ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Г. Кофман, С. А. Позднякович, Ю. Я. Зинченко, В. М. Долгат, В. В. Ядрихинский

Продукт взаимодействия аценафтена с динитрилом малоновой кислоты в присутствии хлористого алюминия и хлористого водорода описан как дикетимид пери-аценафтиндандиона (I) [1, 2].

Согласно полученным нами данным, продукт взаимодействия аценафтена с динитрилом малоновой кислоты может иметь структуру, содержащую енаминоиминный фрагмент (II):



В ИК-спектре указанного продукта имеется характерное для первичных аминов интенсивное поглощение в области $1670\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. Значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения образца, обработанного дейтерированной водой, свидетельствует о правильности ее отнесения к деформационным колебаниям группы NH_2 [3]. Полоса поглощения при 1630 см^{-1} , интенсивность которой при этом по существу остается неизменной, может быть отнесена к колебаниям группы $\text{C}=\text{N}$ [3, 4]. Наличие в структуре II аминогруппы подтверждается также поглощением в области выше 3000 см^{-1} . Так, в ИК-спектре соединения II в растворе ДМСО проявляется широкая полоса с максимумами поглощения при 3310 и 3170 см^{-1} , в спектре твердого образца в КВг — три максимума поглощения в интервале частот $3460\text{--}3120\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что подобное поглощение в соответствующей области характерно для N-незамещенных инденовых аминовинилиминов [4]. В ИК-спектрах их растворов имеются две полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей NH , тогда как соли енаминов (твердые образцы) имеют несколько максимумов в широком интервале частот $3474\text{--}3129\text{ см}^{-1}$.

Существование соединения II в виде хлористо-водородной соли подтверждается также наличием в нем $13,6\%$ хлора (для $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{HCl}$ вычислено хлора $13,8\%$) и проявлением слабых кислотных свойств ($\text{p}K_a=11,94\pm 0,03$), характерных для протонированных енаминов [4].

В электронном спектре соединения II в *n*-бутаноле наряду с интенсивным поглощением в области $225\text{--}275\text{ нм}$ ($\lg \epsilon=4,86$) отмечается характерное для β -аминовинилиминов инденового ряда поглощение при 342 и 410 нм ($\lg \epsilon$ равно соответственно $4,04$ и $4,26$) [4].

ПМР-спектр соединения II в ДМСО- d_6 содержит сигналы протонов фрагмента $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ (синглет при $3,67$ м. д., соответствующий по интегральной интенсивности четырем протонам), нафталинового кольца (дублеты при $7,80$ и $8,85$ м. д. с константой расщепления 7 Гц , соответствующие четырем попарно эквивалентным протонам), сигнал, ха-

рактенный для протона при ненасыщенном углеродном атоме и соответствующий по интегральной интенсивности одному протону (синглет при 6,34 м. д.), и уширенный сигнал при 9,1 м. д., соответствующий двум протонам и отнесенный нами к протонам аминогруппы. В пользу правильного отнесения последнего сигнала свидетельствует его исчезновение при добавлении в раствор соединения II в ДМСО-*d*₆ трифторуксусной кислоты [5]. Отсутствие в спектре ПМР сигнала протонов при насыщенном атоме углерода, кроме сигнала, отнесенного к протонам фрагмента $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, также подтверждает енаминоиминное строение соединения II. Подобное доказательство приводилось для подтверждения кетоенаминного строения инденовых β -аминовинилкетонов [4].

Таким образом, продукт взаимодействия аценафтена с динитрилом малоновой кислоты относится к протонированным β -аминовинилиминам и является хлористо-водородной солью 1-имино-3-амино-6,7-дигидроциклопента[*gh*]феналена. Полученные нами данные согласуются с данными для ряда известных инденовых аминовинилиминов, существующих в устойчивой сопряженной β -аминовинилиминной форме [4]. Эти соединения представляют практический интерес как органические полупроводники. Исследуемый образец соединения II получен согласно [2] с последующим трехкратным осаждением из водного раствора соляной кислотой, промывкой ацетоном, метанолом и сушкой при остаточном давлении 400—500 Па. Попытки получить и идентифицировать свободное основание обработкой соли II метилатом натрия, гидроксидами щелочных металлов и тетраалкиламмония оказались безуспешными из-за протекающего при этом интенсивного осмоления.

ИК-спектры записаны на спектрометре UR-20 в ДМСО и КВг, электронный спектр — на спектрофотометре СФ-8 в растворе *n*-бутилового спирта при концентрации 0,01 г/л, ПМР-спектры — на спектрометре «Tesla BS 487С» (80 МГц) при температуре 24° в ДМСО-*d*₆. Химические сдвиги приведены в δ -шкале относительно внешнего стандарта — гексаметилдисилоксана. Константа диссоциации определена согласно работе [6].

1. Дашевский М. М. Аценафтен.— М. : Химия, 1966.—459 с.
2. Пат. 557 665 (Германия). Verfahren zur Darstellung von stickstoff — haltigen Abkömmlingen aromatischer Verbindungen.— Frdl., 1933, vol. 18.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М. : Изд-во иностр. лит., 1963.—590 с.
4. Фрейманис Я. М. Химия енаминокетонов, енаминов, енаминотионов.— Рига : Зинанте, 1974.—274 с.
5. Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса.— М. : Атомиздат, 1969.—224 с.
6. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.— М. : Химия, 1964.—179 с.

Рубеж. фил.
ВНИИОПИК

Поступила 07.06.84