

## СИНТЕЗ 4-БРОМ-1,1':4',1''-ТЕРФЕНИЛА И 4-МЕТИЛ-1,1':4',1''-ТЕРФЕНИЛА

© 2020 г. Э. О. Чухаджян, Л. В. Айрапетян\*, К. Г. Шахатуни, Эл. О. Чухаджян

Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии  
НАН Республики Армения, 0014, Республика Армения, г. Ереван, пр. Азатутян 26

\*e-mail: shhl@mail.ru

Поступила в редакцию 23 июня 2020 г.

После доработки 06 июля 2020 г.

Принята к публикации 18 июля 2020 г.

Изучены возможности синтеза 4-бром-1,1':4',1''-терфенила и 4-метил-1,1':4',1''-терфенила. 3-Диметил[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин, 3-диэтил[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин, 3-дипропил[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин, пиперидино[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин, морфолино[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин, 3-пиперидино[1-*n*-метилфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин, 3-морфолино[1-*n*-метилфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин, полученные перегруппировкой Стивенса четвертичных аммониевых солей, в молекулах которых 3-фенилпроп-2-енильная группа сочетается с 4-бром(или 4-метилфенил)проп-2-инильной, при вакуумной перегонке, подобно аминам аналогичного строения, подвергаются дезаминированию, и в качестве конечных продуктов формируются 4-бром-1,1':4',1''-терфенил и 4-метил-1,1':4',1''-терфенил с высокими выходами. Трансформация аминов в терфенилы является домино-реакцией. Первая стадия включает β-элиминирование вторичных аминов с образованием сопряженного диенина, который электроциклической реакцией образует циклический алленовый интермедиат, последний в результате 1,3- или 1,5-гидридного сдвига быстро переходит в 4-бром-1,1':4',1''-терфенил или 4-метил-1,1':4',1''-терфенил.

**Ключевые слова:** дезаминирование, диениновая группировка, перегруппировка Стивенса, β-элиминирование, электроциклическая реакция.

DOI: 10.31857/S0514749220100110

Известно множество молекулярных перегруппировок органических соединений, среди которых особое место занимает перегруппировка Стивенса, обнаруженная еще в 1928 г. [1], протекающая с образованием промежуточных аммониевых илидов, способных подвергаться различным превращениям. Перегруппировка Стивенса позволяет синтезировать амины, а также четвертичные аммониевые соли, имеющие широкое практическое применение в медицине, технологии и производстве чистящих средств. Вовлечение новых непредельных аммониевых солей в перегруппировку Стивенса открывает возможности для синтеза новых потенциально биологически активных третичных аминов и является весьма актуальным.

Ранее нами установлено, что 3-диакиламино-, пирролидино-, пиперидино-, морфолино-1,4-дифенилгекс-5-ен-1-ин и пиперидино-, 3-морфолино[1-(*n*-хлорфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин] при вакуумной перегонке подвергаются дезаминированию, в качестве конечных продуктов образуются *n*-дифенилбензол и 4-хлор-1,1':4',1''-терфенил с высокими выходами [2]. Также установлена последовательность стадий образования этих соединений. Проведенные исследования, помимо фундаментального, имеют также прикладное значение, так как позволяют получать новые производные *n*-терфенила [3, 4]. Каждая обнаруженная новая реакция, если не имела бы продолжения и общего характера, потеряла бы свое значение.

В представленной работе изучена перегруппировка Стивенса бромидов диалкил(3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-бромфенил)проп-2-инил]аммония **2a–c**, -пиперидиния (**2d**), -морфолиния (**2e**) и (3-фенилпроп-2-енил)([1-(*n*-метилфенил)проп-2-инил]пиперидиния (**2f**) и -морфолиния (**2g**) и дезаминирование 3-диметил[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амина (**3a**), 3-диэтил[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амина (**3b**), 3-дипропил[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амина (**3c**), 3-пиперидино- (**3d**), 3-морфолино[1-*n*-бромфенил]-4-фенилгекс-5-ен-1-ина] (**3e**) и 3-пиперидино- (**3f**), 3-морфолино-[1-(*n*-метилфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ина] (**3g**) в процессе вакуумной перегонки. С этой целью алкилированием диалкил[1-(*n*-бромфенил)проп-2-инил]аминов **1a–c**, -пиперидиния (**1d**), -морфолиния (**1e**) и [1-(*n*-метилфенил)проп-2-инил]пиперидиния (**1f**) и -морфолиния (**1g**) 3-фенилпроп-2-инил бромидом [2] в среде ацетонитрила были синтезированы соли **2a–g** и изучены их свойства в перегруппировке Стивенса. Эта перегруппировка солей **2a–g**, за исключением соли **2a**, под действием двукратного мольного количества KOH в присутствии нескольких капель метанола протекает с бурным выделением тепла с образованием 3-диалкиламино[1-*n*-бромфенил]4-фенилгекс-5-ен-1-ина] **3a–c**, 3-пиперидино[1-*n*-бромфенил]4-фенилгекс-5-ен-1-ина] (**3d**) и 3-морфолино[1-*n*-бромфенил]4-фенилгекс-5-ен-1-ина] (**3e**) и 3-пиперидино[1-(*n*-метилфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ина] (**3f**), 3-морфолино[1-(*n*-метилфе-

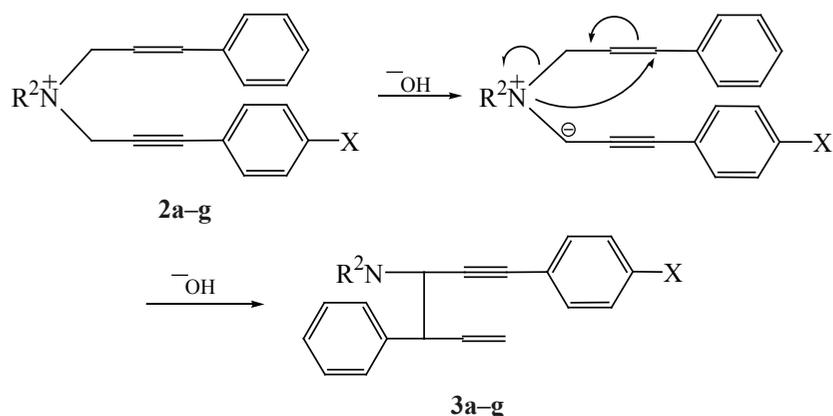
нил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ина] (**3g**) с выходами 70–75%.

Перед вакуумной перегонкой аминов **3a–g** были проведены их ИК-спектральные исследования. В ИК спектрах аминов присутствуют характерные области поглощения при 3030, 730, 690  $\text{cm}^{-1}$  (монозамещенное бензольное кольцо) и 810, 840  $\text{cm}^{-1}$  (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Присутствуют также области поглощения концевой винильной группы при 1645–1640  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для аминов **3a–g**. Анализ ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров аминов **3a–g** показывает, что в смеси в основном доминирует структура с терминальной винильной группой, т.е. перегруппировка Стивенса солей **2a–g** предпочтительно реализуется с обращением мигрирующей группы.

При вакуумной перегонке аминов **3a–g** сначала имеет место элиминирование вторичных аминов с образованием промежуточных соединений **C** или **D** с диениновой группировкой, последующая термическая циклизация которых приводит к формированию 4-бром- и 4-метил-1,1':4',1''-терфенилов.

Было показано, что, в отличие от 1-аллил-1-диалкил(3-фенилпроп-2-инил)аминов, 1-бут-2-енил-1-диметил(3-фенилпроп-2-инил)аминов [5] и их металлильных аналогов [6], амины **3a–g**, аналогично аминам подобного строения [2], при вакуумной перегонке также подвергаются дезаминированию, и в качестве конечных продуктов формируются 4-бром-1,1':4',1''-терфенилы и 4-ме-

Схема 1. Перегруппировка Стивенса солей **2a–g** с образованием аминов **3a–e** (X = Br), **3f–g** (X = Me).



**2, 3**, X = Br, R = Me (**a**); X = Br, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**b**); X = Br, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**c**); X = Br, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (**d**); X = Br, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**e**); X = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (**f**); X = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**g**).

тил-1,1':4',1''-терфенилы с выходами 60–62% соответственно.

Деаминация аминов **3a–e** при вакуумной перегонке, по сравнению с деаминацией аминов аналогичного строения [2], почти не зависит от заместителя, находящегося у атома азота; процесс начинается при 55–57°C при 1–2 мм рт.ст. и при этой температуре наблюдается бурное выделение вторичных аминов, затем температура поднимается до 75–85°C при 1–2 мм рт.ст. и в отводе Клайзена собирается конечный продукт деаминации **4**. Продолжительность всего процесса составляет ~15–20 мин. В случае аминов **3f, g** деаминация протекает в сравнительно жестких условиях (при 75–85°C, 1–2 мм рт.ст.) и его продолжительность составляет 8–10 мин, а для внутримолекулярной термической циклизации диенина необходимо более длительное нагревание. Во всех случаях механическим путем из отвода Клайзена выделяются конечные продукты деаминации **4** и **5**. Было получено также ничтожное количество аминного продукта, который невозможно было идентифицировать.

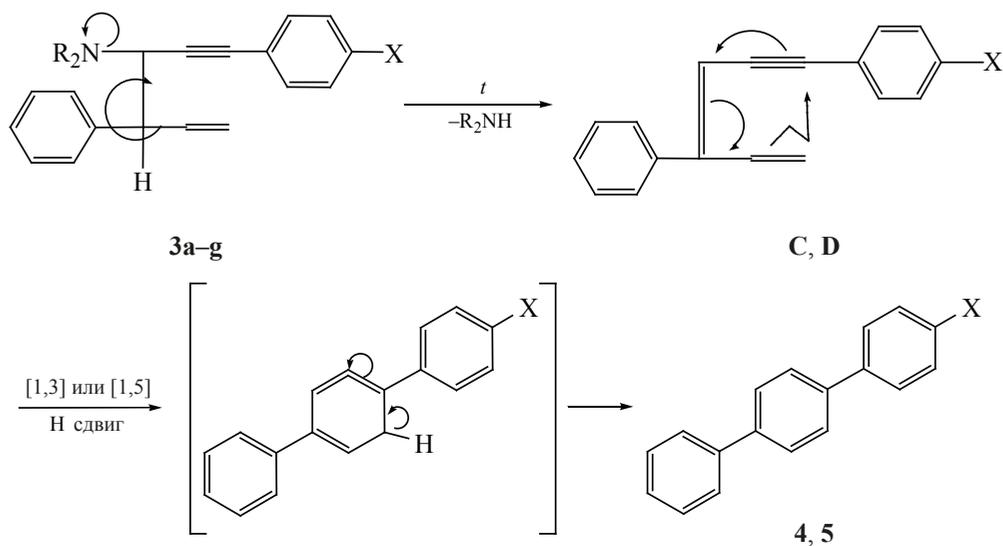
Согласно схеме 2 амины **3a–g** также во время вакуумной перегонки, подобно аминам аналогичного строения [2], сначала подвергаются β-эли-

минированию с отщеплением вторичных аминов, и последующая внутримолекулярная термическая циклизация полученных интермедиатов **C** и **D** приводит к соединениям, в молекулах которых средний цикл содержит алленовую группировку. Общеизвестно, что циклические соединения с алленовой группировкой имеют короткую продолжительность жизни, поэтому они быстро изомеризуются в соединения **4** и **5**.

Проведенные исследования подтверждают, что ранее обнаруженное явление деаминации аминов при вакуумной перегонке является уникальным случаем в органической химии. Был разработан доступный метод получения 4-бром-1,1':4',1''-терфенила и 4-метил-1,1':4',1''-терфенила, синтез которых другими химическими способами трудно осуществить. Образование последних является доказательством того, что перегруппировка Стивенса солей **2a–g** также в основном реализуется конверсией мигрирующей группы.

Известно, что соединение *n*-терфенил – высокотемпературный носитель и исходное вещество для получения полифенилов [3, 4]. Последние могут найти применение для изготовления флуоресцентных, люминесцентных, осцилляцион-

Схема 2. Последовательность стадий образования соединений **4** и **5** из аминов **3a–e** (X = Br), **3f–g** (X = Me).



**3**, X = Br, R<sup>2</sup> = Me (**a**); X = Br, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**b**); X = Br, R<sup>2</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**c**); X = Br, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (**d**);  
X = Br, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**e**); X = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (**f**); X = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**g**);  
**4**, X = Br; **5**, X = CH<sub>3</sub>.

ных композиций и органических полупроводников [7].

*n*-Терфенил является также органическим сцинтиллятором для заряженных частиц и часто используется в качестве эталона при сравнительной оценке новых сцинтилляторов [8].

Недавно было показано, что *n*-терфенилы являются новыми ингибиторами вируса СПИДа. Они блокируют вирусный генетический материал и предотвращают инфицирование других клеток [9].

Известно, что (алкил)терфенилы используются в качестве теплоносителей в атомных энергетических установках [10] и служат источником для синтеза мономеров в производстве термостойких полимерных материалов [11], кино-, фотоматериалов [12], биологически активных веществ и лекарственных препаратов [13].

Необходимо отметить, что известные способы получения *n*-терфенила и его производных характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, высокой себестоимостью, повышенными расходами вспомогательных материалов, длительностью процесса, высокой температурой, сложностью аппаратуры, а также использованием малодоступных и опасных веществ [7–13]. В этой связи поиск и разработка доступных методов синтеза *n*-терфенила и его производных являются актуальной задачей.

Анализ литературных данных, посвященных синтезу *n*-терфенилов и их производных, свидетельствует о том, что способ получения соединений **4**, **5** на основе дезаминирования 3-(диалкиламино)-1,4-диарилгекс-5-ен-1-инов **2a–g** является очень простым и удобным.

Обнаруженное явление дезаминирования аминов **2a–g** при вакуумной перегонке является доминирующим процессом, носит общий характер и имеет практическое значение для синтеза новых ценных производных терфенилов.

Структуры исходных солей **2a–g**, аминов **3a–g** доказаны ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, а в случае соединений **4** и **5** и ЯМР <sup>13</sup>C спектральными методами. Установлено, что дезаминирование и термическая внутримолекулярная циклизация диенинов **C** и **D** (схема 2) реализуется при низких температурах,

продолжительность процессов составляет ~15–20 мин независимо от заместителя, находящегося у атома азота (за исключением солей **3f**, **g**). То обстоятельство, что атом брома благоприятно действует на процесс дезаминирования и термическую внутримолекулярную циклизацию диенинов можно объяснить тем, что атом брома, благодаря своему электронному строению, по сравнению с атомом хлора, находящимся в ароматическом кольце, не может проявить положительный мезомерный эффект, в результате этого увеличивается кислотность атома водорода, находящегося в положении 4 аминов **3a–e**, и тем самым облегчается β-элиминирование указанных аминов. С другой стороны, атом брома, по сравнению с атомом хлора, не препятствует термическому циклоприсоединению диенинов **C** и **D** по шестичленному циклу против часовой стрелки, и поэтому оба процесса реализуются за короткое время (~15–20 мин) (схема 2).

Показано, что β-элиминирование аминов **3f**, **g** и внутримолекулярная термическая циклизация промежуточных диенинов, по сравнению с бромпроизводными аналогами, протекает при сравнительно высоких температурах (75–85°C при 1–2 мм рт.ст.) и суммарная продолжительность 2 процессов составляет ~30–35 мин. Наблюдаемое явление, с одной стороны, можно объяснить тем, что наличие пиперидиниевого и морфолинииевого циклов в молекулах аминов **3f**, **g**, а также метильной группы, находящейся в *n*-положении бензольного кольца, понижает кислотность водорода в положении 4 аминов **3f**, **g**, что и затрудняет β-элиминирование. С другой стороны, метильный заместитель своими электронными эффектами затрудняет внутримолекулярную термическую циклизацию промежуточного диенина, протекающую по шестичленному циклу против часовой стрелки (схема 2) [14].

Образование 4-бром-1,1':4',1"-терфенилов и 4-метил-1,1':4',1"-терфенилов является доказательством того, что перегруппировка Стивенса солей **2a–g** предпочтительно реализуется с обращением мигрирующей группы. Разработан доступный способ получения ценных производных *n*-терфенилов – 4-бром-1,1':4',1"-терфенилов и 4-метил-1,1':4',1"-терфенилов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и физико-химические характеристики исходных аминов **1a–g**, солей **2a–g** приведены в литературе [14, 15]. ИК спектры солей **2a–g**, аминов **3a–g** сняты на спектрометре Specord 75 IR (Analytik Jena, Germany) в тонком слое, а соединений **4** и **5** – в  $\text{CHCl}_3$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **4** и **5** получены на приборе Varian «Mercury 300 VX» (USA) (с резонансной частотой 300 и 75 МГц, соответственно, при температуре 303 К) в смеси  $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$ , 1:3, внутренний стандарт ТМС.

Перегруппировка Стивенса бромидов диметил(3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-бромфенил)проп-2-инил]аммония (**2a**), диэтил(3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-бромфенил)проп-2-инил]аммония (**2b**), дипропил(3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-бромфенил)проп-2-инил]аммония (**2c**), (3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-бромфенил)проп-2-инил]пиперидиния (**2d**), (3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-бромфенил)проп-2-инил]морфолиния (**2e**) и (3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-метилфенил)проп-2-инил]пиперидиния (**2f**) и (3-фенилпроп-2-енил)[1-(*n*-метилфенил)проп-2-инил]морфолиния (**2g**) (общая методика). К тщательно перемешиваемой смеси, состоящей из порошкообразных солей **2a–g** (8 ммоль) и 1.46 г (16 ммоль) KOH, прибавляли несколько капель метанола. Реакция протекала при саморазогревании. После стояния при комнатной температуре в течение 30–40 мин смесь экстрагировали эфиром (2×50 мл). Эфирный экстракт промывали водой. Образец эфирного экстракта при встряхивании в воде титровали 0.1 н раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Титрованием в эфирном экстракте определили 5.6–6.0 ммоль амина (70–75%). Экстракт подкисляли 20% раствором HCl. Хлоргидратный слой нейтрализовали раствором KOH и экстрагировали эфиром (3×40 мл). Экстракт промывали водой и сушили  $\text{MgSO}_4$ . После удаления эфира оставшаяся смесь аминов **3a–g** подвергали вакуумной перегонке.

**3-Диметил[1-(*n*-бромфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин (3a).** Выход 2.1 г (0.058 ммоль, 73%), медообразное вещество. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3030, 730, 690 (монозамещенное бензольное кольцо), 1645–1640 (концевая винильная

группа), 840, 810 (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 2.29 с (6H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.47 д.д.т (1H,  $\text{CHPh}$ ,  $J$  10.9, 7.8, 1.5 Гц), 3.76 д (1H,  $\text{NCH}$ ,  $J$  10.9 Гц), 4.96 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  17.2, 1.5, 1.3 Гц), 5.02 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3, 1.5, 1.1 Гц), 6.16 д.д.д (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  17.2, 10.3, 7.8 Гц), 7.01–7.06 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.14–7.32 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.34–7.39 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: C 67.93; H 5.72; N 3.83; Br 22.77.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BrN}$ . Вычислено, %: C 67.80; H 5.69; N 3.95; Br 22.55.

**3-Диэтил[1-(*n*-бромфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин (3b).** Выход 2.3 г (0.006 ммоль, 75%), медообразное вещество. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3015, 720, 700 (монозамещенное бензольное кольцо), 1645–1640 (концевая винильная группа), 835, 815 (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 1.45 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 3.61 уш.к (4H,  $\text{NCH}_2$ , Et,  $J$  7.2 Гц), 3.49 д.д.т (1H,  $\text{CHPh}$ ,  $J$  10.8, 7.9, 1.6 Гц), 3.77 д (1H,  $\text{NCH}$ ,  $J$  10.9 Гц), 4.95 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  17.3, 1.5, 1.3 Гц), 5.01 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  10.4, 1.5, 1.2 Гц), 6.15 д.д.д (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  17.2, 10.3, 7.8 Гц), 7.02–7.06 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.14–7.33 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.34–7.39 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: C 69.22; H 6.41; N 3.78; Br 21.05.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BrN}$ . Вычислено, %: C 69.11; H 6.33; N 3.66; Br 20.90.

**3-Дипропил[1-(*n*-бромфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин]амин (3c).** Выход 2.3 г (0.0056 ммоль, 70%), медообразное вещество. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3030, 720, 710 (монозамещенное бензольное кольцо), 1645–1640 (концевая винильная группа), 835, 810 (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 0.91 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 1.80–1.90 м (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.43 т (4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.47 д.д.т (1H,  $\text{CHPh}$ ,  $J$  10.9, 7.8, 1.5 Гц), 3.76 д (1H,  $\text{NCH}$ ,  $J$  10.9 Гц), 4.96 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  17.2, 1.5, 1.3 Гц), 5.02 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3, 1.5, 1.1 Гц), 6.16 д.д.д (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  17.2, 10.3, 7.8 Гц), 7.01–7.06 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.14–7.32 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.34–7.39 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: C 70.35; H 6.97; N 3.54; Br 19.62.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BrN}$ . Вычислено, %: C 70.24; H 6.88; N 3.41; Br 19.47.

**3-Пиперидино[1-(*n*-бромфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин] (3d).** Выход 2.4 г (0.006 ммоль, 75%), медообразное вещество. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3030, 720, 710 (монозамещенное бензольное кольцо), 1645–1640 (концевая винильная группа), 835,

810 (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 1.38–1.68 м (6H,  $\beta, \gamma$ - $\text{CH}_2$  пиперид.), 2.40–2.48 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  пиперид.), 2.63–2.71 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  пиперид.), 3.57 д.д.т (1H,  $\text{CHPh}$ ,  $J$  10.8, 7.5, 1.6 Гц), 3.70 д (1H,  $\text{NCH}$ ,  $J$  10.8 Гц), 4.92 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  17.2, 1.6, 1.4 Гц), 5.02 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3, 1.6, 1.2 Гц), 6.20 д.д.д (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  17.2, 10.3, 7.5 Гц), 7.01–7.05 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.14–7.31 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.34–7.38 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 70.19; Н 6.24; N 3.69; Br 20.39.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BrN}$ . Вычислено, %: С 70.05; Н 6.13; N 3.55; Br 20.26.

**3-Морфолино[1-(*n*-бромфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин] (3e).** Выход 2.3 г (0.059 ммоль, 74%), медообразное вещество. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3030, 730, 690 (монозамещенное бензольное кольцо), 1645–1640 (концевая винильная группа), 840, 810 (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 3.69–3.83 м [4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ], 4.00–4.15 м [4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.59 д.д.т (1H,  $\text{CHPh}$ ,  $J$  10.7, 7.6, 1.5 Гц), 3.72 д (1H,  $\text{NCH}$ ,  $J$  10.8), 4.92 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  17.3, 1.5, 1.3 Гц), 5.01 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  10.4, 1.5, 1.2 Гц), 6.23 д.д.д (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  17.2, 10.3, 7.5 Гц), 7.01–7.06 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.14–7.32 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.34–7.38 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 66.79; Н 5.71; N 3.69; Br 20.25.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: С 66.67; Н 5.59; N 3.53; Br 20.16.

**3-Пиперидино[1-(*n*-метилфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин] (3f).** Выход 1.97 г (0.006 ммоль, 75%), медообразное вещество. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3025, 720, 700 (монозамещенное бензольное кольцо), 1645–1640 (концевая винильная группа), 835, 820 (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 1.35–1.66 м (6H,  $\beta, \gamma$ - $\text{CH}_2$  пиперид.), 2.35 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42–2.48 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  пиперид.), 2.64–2.71 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  пиперид.), 3.56 д.д.т (1H,  $\text{CHPh}$ ,  $J$  10.7, 7.6, 1.5 Гц), 3.73 д (1H,  $\text{NCH}$ ,  $J$  10.8 Гц), 4.92 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  17.3, 1.6, 1.3 Гц), 5.02 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  10.2, 1.5, 1.1 Гц), 6.23 д.д.д (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  17.3, 10.4, 7.6 Гц), 7.02–7.06 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.16–7.32 м (7H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: С 87.61; Н 8.38; N 4.37.  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}$ . Вычислено, %: С 87.49; Н 8.26; N 4.25.

**3-Морфолино-[1-(*n*-метилфенил)-4-фенилгекс-5-ен-1-ин] (3g).** Выход 1.99 г (0.006 ммоль,

75%), медообразное вещество. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3040, 720, 680 (монозамещенное бензольное кольцо), 1645–1640 (концевая винильная группа), 830, 820 (*n*-замещенное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 2.32 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.46–2.56 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.66–2.74 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.58–3.71 м [4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.58 д.д.т (1H,  $\text{CHPh}$ ,  $J$  10.8, 7.7, 1.6 Гц), 3.75 д (1H,  $\text{NCH}$ ,  $J$  10.8 Гц), 4.95 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  17.2, 1.6, 1.2 Гц), 5.03 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3, 1.6, 1.0 Гц), 6.21 д.д.д (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  17.2, 10.3, 7.7 Гц), 7.03–7.05 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.16–7.31 м (7H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: С 83.46; Н 7.73; N 4.35.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 83.35; Н 7.60; N 4.23.

**Вакуумная перегонка смеси аминов 3a–g (общая методика).** Вакуумную перегонку аминов 3a–g (6 ммоль) проводили в обычной колбе Клайзена. В отводе были собраны кристаллы соединений 4 или 5, которые механическим путем удаляли из отвода. Промыванием ксилолом из остатка колбы Клайзена также выделяли кристаллы соединений 4 и 5, которые перекристаллизовывали из ксилола.

**4-Бром-1,1':4,1''-терфенил (4).** Выход 1.2 г (3.72 ммоль, 62%), белые кристаллы, т.пл. 220–222°C (ксилол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1580 (ароматическое кольцо), 820 (*n*-замещенное бензольное кольцо) и 720, 680 (монозамещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 7.32 т.т (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}^4$ ,  $J$  7.3, 1.3 Гц), 7.39–7.46 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^{3,5}$ ), 7.57 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.59–7.63 м (4H,  $\text{H}_{\text{аром}}^{2,6}$ ), 7.66 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 120.7, 126.2 (2CH), 126.6 (2CH), 126.8 (CH), 126.9 (2CH), 128.0 (2CH), 128.2 (2CH), 131.3 (2CH), 137.9, 138.8, 139.7. Найдено, %: С 69.68; Н 4.23; Br 25.67.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}$ . Вычислено, %: С 69.90; Н 4.21; Br 25.89.

**4-Метил-1,1':4,1''-терфенил (5).** Выход 0.9 г (3.6 ммоль, 60%), желтоватые кристаллы, т.пл. 185–187°C (ксилол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1580 (ароматическое кольцо), 820 (*n*-замещенное бензольное кольцо) и 720, 680 (монозамещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.: 2.40 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.22 м (2H), 7.50 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 7.31 т.т (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}^4$ ,  $J_1$  7.3,  $J_2$  2.2 Гц), 7.42 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^{3,5}$ ), 7.60 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}^{2,6}$ ), 7.63 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1:3),  $\delta$ ,

м.д.: 121.7, 126.3 (2СН), 126.7 (2СН), 126.8 (СН), 128.2 (4СН<sub>аром</sub>), 126.9 (2СН), 127.8 (2СН), 128.2 (2СН), 128.3 (2СН), 132.5 (2СН), 137.9, 138.0, 139.6. Найдено, %: С 92.96; Н 6.42. С<sub>19</sub>Н<sub>16</sub>. Вычислено, %: С 93.44; Н 6.56.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stevens T.S., Greighton B.M., Gordon Q.B., MacNicol M. *J. Chem. Soc.* **1928**, 3193–3195.
2. Чухаджян Э.О., Шахатуни К. Г., Чухаджян Эл.О., Айрапетян Л.В., Паносян Г.А. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 191–195. [Chukhadzyan E.O., Shakhhatuni K.G., Chukhadzyan El.O., Airapetyan L.V., and Panosyan G.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 178–183.] doi 10.1134/S1070428017020063
3. *Chemistry of Carbon Compounds*. Ed. E.H. Rodd, Amsterdam: Elsevier, **1956**, 3, 1049.
4. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 4th Edn., Weinheim: Wiley-VCH, **1977**, *14*, 683.
5. Бабаян А.Т., Ананян Э.С., Чухаджян Э.О. *Арм. хим. ж.* **1969**, *22*, 894–897.
6. Атомян А.В., Чухаджян Э.О., Бабаян А.Т. *Арм. хим. ж.* **1983**, *36*, 639–643.
7. Лапкин И.И., Евстафеева Н.Е., Синаки С.В. СССР, *Б.И.*, **1978**, № 30.
8. Варданян С.А., Варданян А.Г. *Изв. Акад. наук Арм. ССР.* **1964**, *4*, 428–430.
9. Gonzalez-Bulnes L., Ibanez I., Bedoya Luis M., Beltran M., Catalan S., Alcamí J., Fustero S., Gallego J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13405–13409. doi 10.1002/anie.201306665
10. Каган С.З., Чечеткин А.В. *Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности*. М.: Госхимиздат, **1951**.
11. Иванова В.М., Сеина З.Н., Нарышкин Г.П. *Мономеры для термостойких полимеров*. М.: НИИТЭХ. **1985**.
12. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. *Органические люминофоры*. М.: Химия. **1976**.
13. Степанов Б.И. *Введение в химию и технологию органических красителей*. М.: Химия. **1977**.
14. Chukhajian E.O., Nalbandyan M.K., Gevorkyan H.R., Chukhajian El.O., Panosyan H.A., Ayvazyan A.G., Tamazyan R.A. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 687–692. Doi 10.1002/jhet.5570450309
15. Чухаджян Э.О., Айрапетян Л.В., Чухаджян Эл.О., Паносян Г.А. *ХГС.* **2012**, *48*, 1410–1417. [Chukhajian E.O., Ayrapetyan L.V., Chukhajian El.O., Panosyan H.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1314–1320.] doi 10.1007/s10593-012-1138-4
16. Кочарян С.Т. Дис. ... докт. хим. наук. Ереван. **1986**.

## Synthesis of 4-Bromo-1,1':4',1''-terphenyl and 4-Methyl-1,1':4',1''-terphenyl

E. H. Chukhajian, L. V. Ayrapetyan\*, K. G. Shahkhatuni, and El. H. Chukhajian

*The Institute of Organic Chemistry of the Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry,  
NAS of Republic of Armenia, 0014, Republic of Armenia, Yerevan, pr. Azatutyana 26*

*\*e-mail: shhl@mail.ru*

Received June 23, 2020; revised July 6, 2020; accepted July 18, 2020

Have been studied the possibilities of synthesis of 4-bromo-1,1':4',1''-terphenyl and 4-methyl-1,1':4',1''-terphenyl. 3-Dimethyl[1-*p*-bromphenyl]-4-phenylhex-5-en-1-yn]amine, 3-diethyl[1-*p*-bromphenyl]-4-phenylhex-5-en-1-yn]amine, 3-dipropyl[1-*p*-bromphenyl]-4-phenylhex-5-en-1-yn]amine, piperidino[1-*p*-bromphenyl]-4-phenylhex-5-en-1-yn]amine, morpholino[1-*p*-bromphenyl]-4-phenylhex-5-en-1-yn]amine, 3-piperidino[1-*p*-tolyl]-4-phenylhex-5-en-1-yn]amine, 3-morpholino[1-*p*-tolyl]-4-phenylhex-5-en-1-yn]amine, which were obtained by Stevens rearrangement of quaternary ammonium salts, containing alongside with 3-phenylprop-2-enyl also 4-bromophenyl(or 4-*p*-tolyl)prop-2-enyl group, during vacuum distillation undergo deamination and lead to 4-brom-1,1':4',1''-terphenyl and 4-methyl-1,1':4',1''-terphenyl correspondingly in high yields. The transformation of amines terphenyls is a domino reaction: the first stage involves  $\beta$ -elimination of secondary amines and leads to conjugated dienyn, which by electrocyclic reaction forms cyclic allenic intermediate, the latter rapidly forms compounds 4-brom-1,1':4',1''-terphenyl and 4-methyl-1,1':4',1''-terphenyl by 1,3- or 1,5-hydrogen shift correspondingly.

**Keywords:** deamination, dienyn grouping, Stevens rearrangement,  $\beta$ -elimination, electrocyclic reaction