

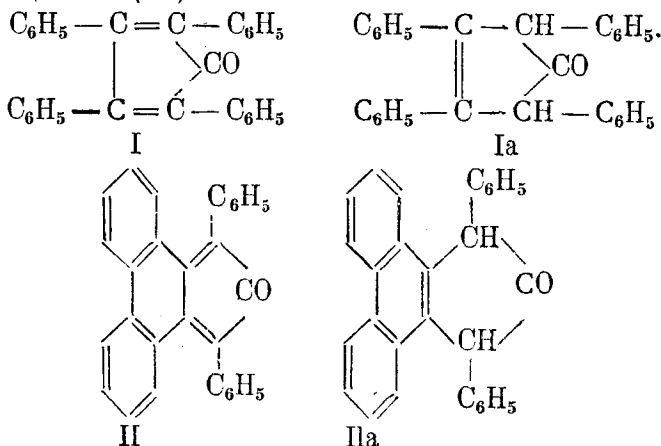
В. А. АРБУЗОВ, член-корреспондент АН СССР, В. С. АБРАМОВ  
и Л. А. ШАНШИНСКАЯ

**О ВОССТАНОВЛЕНИИ ЦИКЛОНОВ УГЛЕВОДОДАМИ**

При изучении реакции тетраарилциклопентадиенонов-циклонов с различными непредельными соединениями нами неоднократно было замечено образование бесцветных кристаллических продуктов. Природа этих продуктов не зависела от природы непредельного компонента, а зависела лишь от взятого в реакцию циклона. Специально поставленные опыты показали, что указанные продукты получают при нагревании циклонов в инертных растворителях (ксилол, толуол) и в присутствии непредельных соединений.

Изучение природы получающихся бесцветных продуктов привело к нескольким неожиданным результатам. Соединения эти оказались дигидро-производными соответствующих циклонов.

Так, из тетрафенилциклопентадиенона (I) был получен дигидротетрафенилциклопентадиенон (Ia). Из фенциклона (II) был получен дигидрофенциклон (IIa).



Строение дигидропроизводных, полученных нами, было доказано смешанной пробой точек плавления с синтетическими продуктами, полученными восстановлением циклонов иодисто-водородной кислотой по Dilthey.

Поставленными опытами было показано, что образование дигидроциклонов (Ia) и (IIa) происходит при нагревании циклонов (I) и (II) в запаянных трубках с бензолом, ксилолом, толуолом, тетралином и *n*-гексаном.

Таким образом была доказана возможность гидрирования непредельных соединений (циклонов) за счет дегидрирования предельных, гидроароматических и ароматических соединений в присутствии гидрирующих или дегидрирующих катализаторов.

Результаты опытов сведены в таблице.

Наименование растворителя	Количество взятого циклона в г	Температура нагревания, °С	Время нагревания в час	Выход сырого продукта реакции		Перекристаллизация		Т. пл. дигидроциклона	
				в г	в %	в г	в %	сырого	перекристал.

Ф е н ц и к л о н

Ксилол . . . . .	0,5	260—280	1	0,1	20	—	—	288—290	316—318*
Толуол . . . . .	2,0	300—330	4	1,6	80	—	—	295—300	316—318
Бензол . . . . .	3,0	220—250	18	2,6	86	—	—	295—300	316—318
» . . . . .	3,0	180—190	10						
		190—200	15	2,8	93	0,5	16,5	280—300	314—316**
		200—230	20						
Тетралин . . . . .	1,0	147	16	0,55	55	0,2	20,0	280—300	315—317
У-гексан . . . . .	0,5	180—210	16	0,4	80	0,25	50	280—300	313—315
Спирт (абсол.)	0,5	178—184	24	0,45	90	0,39	78	300—304	314—315

Т е т р а ф е н и л ц и к л о п е н т а д и е н о н

Ксилол . . . . .	0,5	300	24	0,4	80	—	—	148—154	160—161***
Тетралин . . . . .	0,5	140—150	20	0,35	70	0,15	30	143—148	161—162
		180—200	8						
Спирт (абсол.)	0,5	200—230	14	0,4	80			160—161	161—162
		230—250	12						

\* Т. пл. дигидрофенциклона 316—318°. Смешанная т. пл. 316—318°.

\*\* Кроме дигидрофенциклона получается высокоплавкий продукт невыясненной природы.

\*\*\* Т. пл. дигидротетрафенилциклопентадиена 161—162°. Смешанная т. пл. 161—162°.

Как видно из таблицы, реакция диспропорционирования между углеводородом и циклонами идет при сравнительно низких температурах, особенно для более реакционно-способного фенциклона. Способность быть акцептором водорода у циклонов, очевидно, настолько велика, что донором может служить бензол при температуре 200—230° (фенциклон).

В литературе имеются данные о реакции гидрогенизации — дегидрогенизации гидроароматических соединений в отсутствие катализаторов. Так, абизетиновая кислота при нагревании при 260—270° частично претерпевает диспропорционирование в дегидроабизетиновую и гидроабизетиновую кислоты (1). Интересные случаи реакции низкотемпературной дегидрогенизации гидроароматических соединений под влиянием хлоранила и других хинонов с высоким окислительным потенциалом описаны в последнее время Arnold и Collins (2).

Изложенные данные указывают на возможность гидрирования за счет водорода ароматического ядра при сравнительно низкой температуре в отсутствие катализатора. Возможность восстановления бензолом при низких температурах диарилэтиленов и диарилэтиленов в присутствии хлористого алюминия была показана недавно Fuson'ом с сотрудниками (3). Механизм реакции не выяснен. Очевидно, он сложен и не состоит из прямого присоединения водорода. В настоящее время нами не выяснен характер соединений, получающихся при дегидрогенизации при указанной реакции с циклонами предельных, гидроароматических и ароматических соединений. Работа в этом направлении ведется. Возможность восстановления циклонов иными донорами водорода, кроме углеводородов, без катализаторов была показана нами на примере восстановления циклонов (I) и (II) этиловым спиртом. Фенциклон восстанавливается до дигидроциклона (IIa) при 180°; тетрафенилциклопентадиенон — при 250°. Спирт при этом

дегидрируется до ацетальдегида (реакция с фуксिनосернистой кислотой, 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 151—152°). Возможность сопряженного катализатора (Ni) была показана рядом авторов (см., например, (3)).

Опыты взаимодействия циклонов с углеводородами и спиртом производились нагреванием в запаянных трубках. Трубки нагревались сначала при низких температурах. Затем, в случае надобности, температура поднималась. Конец реакции определялся исчезновением окраски циклонов. В случае фенциклона дигидро-производное обычно выкристаллизовывалось. После удаления растворителя (в случае тетралина — перегонкой с водяным паром) кристаллический порошок отделялся и перекристаллизовывался: в случае фенциклона (II) из толуола, в случае циклона (I) из спирта. Т. пл. дигидрофенциклона определялась в медном блоке.

Синтез дигидроциклонов производился по Dilthey иодистоводородной кислотой и красным фосфором. Восстановление циклона HJ в условиях Dilthey (4) производилось при более низких температурах, 110—115° вместо 170°, как указано Dilthey. Восстановление при низких температурах дает лучший выход и более чистый продукт.

Попытки обнаружить дифенил в случае реакции в бензоле и нафталин в случае тетралина пока не дали положительных результатов.

Выводы. Показана возможность восстановления циклонов парафинами, гидроароматическими и ароматическими соединениями и спиртом в отсутствие катализаторов при температурах 140—300°.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
22 VIII 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. F. Fieser and W. P. Campbell, *Am. Chem. Soc.*, **60**, 165 (1938).  
<sup>2</sup> R. Arnold and Collins, *Am. Chem. Soc.*, **61**, 140 (1939); **62**, 983 (1940).  
<sup>3</sup> Е. И. Любарский, Сб. научно-иссл. работ Нижегородского хим.-техн. ин-та, 1—5, 32 (1932); Г. А. Иванова, *ЖПХ*, **11**, 61 (1933); В. А. Руш и И. Л. Двинянинова, *ЖПХ*, **10**, 702 (1937); **12**, 1060 (1939). <sup>4</sup> W. Dilthey, J. ter Horst, W. Schommer, *Journ. pr. Chem.*, **143**, 203 (1935); W. Dilthey, W. Braun and O. Trösken, *ibid.*, **139**, 11 (1933). <sup>5</sup> L. L. Alexander and R. C. Fuson *Journ. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1745 (1936).