

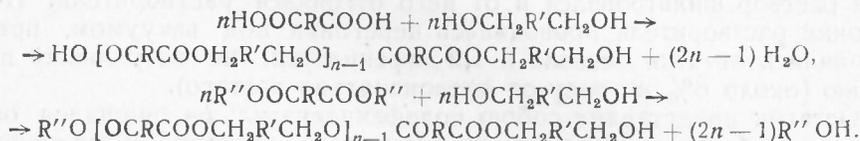
В. В. КОРШАК и Г. С. КОЛЕСНИКОВ

**НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ —  
ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЕ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 XI 1949)

Известные до сих пор реакции линейной поликонденсации основаны на превращениях, которые протекают с участием гидроксильных, карбоксильных, amino и других функциональных групп и приводят к образованию эфирных, амидных или сульфидных связей между остатками исходных молекул.

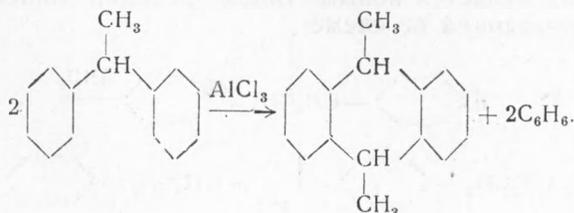
Так, при получении линейных полиэфиров реакция поликонденсации дикарбоновой кислоты или ее эфира и гликоля протекает за счет разрыва связи углерода с кислородом и образования новой связи такого же типа (1).



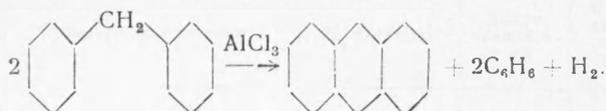
Низкомолекулярным продуктом реакции образования полиэфира является вода или спирт. В результате аналогичных реакций поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами (2), дигалоидопроизводных с ароматическими углеводородами (3), дигалоидопроизводных с сульфидами и полисульфидами металлов (4), сероуглерода с диаминами (5) получаются, соответственно, вода, голоидоводород, галогениды металлов и сероводород.

Однако до сих пор не наблюдалось реакций линейной поликонденсации, протекающих с разрывом углерод-углеродной связи и выделением низкомолекулярного ароматического углеводорода, например бензола. В литературе вообще имеются весьма скудные сведения о реакциях конденсации с разрывом углерод-углеродной связи, приводящих к образованию новых циклов.

Так, известно, что нагревание 1,1-дифенилэтана в присутствии безводного хлористого алюминия приводит к образованию 9,10-диметилдигидроантрацена (6). Реакция протекает по уравнению



Нагревание дифенилметана с безводным хлористым алюминием приводит к образованию антрацена (?):



В то же время в литературе нет указаний на возможность конденсации ароматических углеводородов с образованием линейных высокомолекулярных продуктов конденсации и бензола. Поэтому весьма интересным представляется наблюдавшееся нами явление поликонденсации 1,2-дифенилэтана в присутствии безводного хлористого алюминия, в результате чего получался бензол и полифениленэтил, аналогичный по своему строению полифениленэтилу, полученному авторами совместно с А. В. Харчевниковой (3) поликонденсацией дихлорэтана с бензолом.

Реакция проводилась нагреванием смеси 1,2-дифенилэтана и безводного хлористого алюминия в токе сухой углекислоты при температурах 100 и 140°. Образующийся в результате реакции бензол частично конденсировался в холодильнике, а частично уносился в виде паров током углекислоты. Конец реакции устанавливался по прекращению образования конденсата бензола, после чего содержимое реакционного сосуда охлаждалось и к нему прибавлялись соляная кислота и бензол.

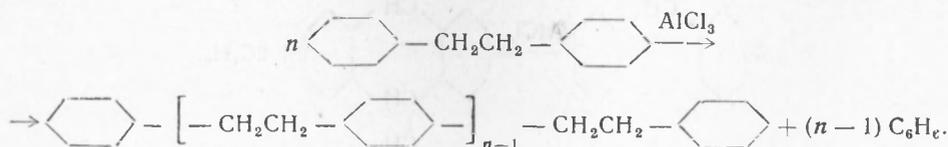
Для лучшего растворения продуктов реакции в бензоле смесь нагревалась на водяной бане. После полного растворения бензольный слой отделялся от водного, промывался водой, слабым раствором щелочи, снова водой и сушился хлористым кальцием. Сухой бензольный раствор фильтровался и от него отгонялся растворитель. После отгонки растворителя проводилась перегонка под вакуумом, причем отгонялись остатки бензола и 1,2-дифенилэтан, не вступивший в реакцию (около 6% по весу от первоначально взятого).

Остаток представлял собою полифениленэтил; он очищался осаждением из бензольного раствора метиловым спиртом. Выделившийся полифениленэтил отделялся и сушился нагреванием в течение 4—5 час. при 170—180° при остаточном давлении 10—15 мм. Определение молекулярного веса неочищенного и осажденного полифениленэтила вискозиметрическим методом дало, соответственно, 3860 и 4080 для продукта, полученного при 100°, и 3890 и 4280 для продукта, полученного при 140°.

Выделившийся при реакции бензол идентифицировался переводом его в ацетанилид. Полученное ацетильное соединение плавилось при 113—114° после перекристаллизации из воды и не показало депрессии температуры плавления при смешивании с ацетанилидом.

Полученный полифениленэтил подвергался окислению хромовой смесью и в результате окисления была получена терефталевая кислота, идентифицировавшаяся по температуре плавления ее диметилового эфира.

На основании полученных результатов можно сказать, что реакция поликонденсации 1,2-дифенилэтана в присутствии безводного хлористого алюминия является новым типом реакции линейной поликонденсации, протекающей по схеме



Таким образом, реакция поликонденсации 1,2-дифенилэтана представляет случай такого превращения, при котором углерод-углеродная связь проявляет совершенно не свойственную ей подвижность, уподобляясь сложноэфирной и другим лабильным связям. Причина этого лежит, очевидно, в активирующем действии хлористого алюминия.

Закономерности этой реакции весьма близко напоминают закономерности, характерные для других процессов линейной поликонденсации. Так например, продукт реакции легко разрушается при действии избытка бензола в присутствии хлористого алюминия, претерпевая своеобразный „бензолиз“, подобный реакциям гидролиза, алкоголиза, ацидолиза и т. п., протекающим в случае полиэфиров и полиамидов.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 XI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, ДАН, 57, 357 (1947). <sup>2</sup> В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ЖОХ, 14, 974 (1944). <sup>3</sup> В. В. Коршак, Г. С. Колесников и А. В. Харчевникова, ДАН, 56, 169 (1947). <sup>4</sup> Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова и С. И. Хромов, Журн. резин. пром., 11, 111 (1934). <sup>5</sup> Н. Koscheu, Journ. Chem. Soc. Japan, 62, 3 (1941). <sup>6</sup> В. В. Коршак, К. К. Самплавская и А. И. Гершанович, ЖОХ, 16, 1065 (1946). <sup>7</sup> C. Radziewanowski, Ber., 27, 3238 (1894).