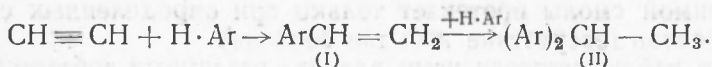


И. П. ЦУКЕРВАНИК

КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТИЛЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 VIII 1950)

В присутствии AlCl_3 и аналогичных катализаторов ацетилен алкилирует ароматическое ядро. При этом возможно присоединение к тройной связи одной или двух молекул ароматического соединения.



Такие реакции описаны в нескольких исследованиях.

Критический разбор литературных данных сделан нами ранее ⁽¹⁾, здесь мы только отметим установившийся взгляд на невозможность получения винильных производных (I); давние указания на получение больших выходов стирола из ацетилена и бензола ⁽²⁾ не подтверждены последующими работами.

Однако второе направление — образование 1,1-диарилэтанов (II), по литературным данным, протекает неглубоко и приводит к малым выходам. Лишь при конденсации ацетилена с толуолом в присутствии H_2SO_4 и солей ртути получен высокий выход (70% теории) 1,1-ди-толилэтана ⁽²⁾.

Недавно аналогичные синтезы в присутствии $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ проводились В. Л. Вайсером ⁽³⁾; они дали более низкие выходы 1,1-диарилэтанов.

Резюмируя рассмотрение литературных данных, мы отметили ⁽¹⁾, что эта реакция изучена недостаточно, имеющиеся результаты неопределенны и противоречивы.

Начав изучение конденсации ацетилена с бензолом в условиях синтезов Фриделя — Крафтса, мы нашли, что состав образующихся продуктов существенно зависит от качества AlCl_3 .

Старый AlCl_3 , полученный хлорированием боксита, содержащий примесь FeCl_3 , приводит к получению заметных выходов стирола (дибромид, т. пл. 72°). Такой же эффект наблюдался нами при искусственных добавках (2—5%) безводных FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 к химически чистому AlCl_3 , полученному в лаборатории из Al и HCl.

Особенно эффективны добавки FeCl_3 , с ними в отдельных опытах получено до 15% стирола от суммы продуктов конденсаций. Общие выходы при этих конденсациях невелики; реагирует лишь незначительная часть пропускаемого ацетилена. Большую часть продуктов составляет 1,1-дифенилэтан; выделен также вторичный продукт взаимодействия 1,1-дифенилэтана с ацетиленом — 9,10-диметилантрацен.

В этой серии опытов нами впервые отмечено присутствие в высококипящих фракциях дистирола; также показано, что смолообразный остаток при перегонках выделяет заметные количества стирола; очевидно, этот остаток содержит полимеры стирола.

Таким образом, в этой части наших работ показана возможность образования стирола при конденсациях ацетилена с бензолом.

Ранее отмечалось ⁽⁴⁾, что в присутствии очень активного AlCl_3 (полученного из алюминия и хлора) при конденсации ацетилен с бензолом образуется высокополимерная нерастворимая смола.

Выясняя вновь условия образования этой смолы, мы нашли, что такому направлению конденсаций способствует ряд факторов. Нерастворимая смола образуется с любым образцом AlCl_3 при $70-80^\circ$, особенно легко в присутствии воздуха, следов перекисных соединений, добавках солей ртути, порошка железа. Вместе с этим важнейшим фактором является соотношение количеств бензола, AlCl_3 и ацетилен.

При большом избытке бензола нерастворимый полимер не образуется. Например, в колбу с магнитной мешалкой, содержащей 500 мл бензола и 20 г AlCl_3 , пропускалось 20 л ацетилен, получены только жидкие продукты; с тем же образцом AlCl_3 (20 г), 100 мл бензола и 20 л ацетилена получено 120 г нерастворимой смолы.

Эти реакции можно рассматривать как процесс поликонденсации, детально изученный В. В. Коршаком и сотр. ⁽⁵⁾ для взаимодействия дихлорэтана с бензолом; было показано, что образование полимерной нерастворимой смолы протекает только при определенных соотношениях реагентов (отсутствие избытка бензола).

Однако наблюдавшееся нами влияние различных добавок (металлы, перекиси) соответствует условиям получения „губчатого полимера“ бутадиена, детально изученным Г. Г. Коблянским и К. Б. Пиотровским ⁽⁶⁾.

Поскольку нами показана возможность получения стирола при реакции ацетилен с бензолом, мы полагаем, что, наряду с поликонденсацией, протекают и процессы полимеризации стирола с образованием в конечном счете высокомолекулярного нерастворимого полимера.

Такое направление конденсаций ацетилен с бензолом является главным препятствием при поисках условий для получения высоких выходов жидких продуктов.

В поисках различных условий проведения конденсаций мы остановились на ртутно-ацетиленовом квази-комплексе А. Н. Несмеянова и сотр. ⁽⁷⁾; это вещество мы рассматривали как промежуточный продукт, содержащий ацетилен в активной форме. Конденсации его с бензолом при 20 и 80° и с ксилолом при 125° не протекают, очевидно, вследствие отсутствия активатора водородов бензольного ядра.

Опыты с добавками малых количеств AlCl_3 дали высокие выходы 1,1-дифенилэтана и обычных побочных продуктов ⁽⁸⁾. При реакции с резорцином в присутствии H_2SO_4 получен винилрезорцин, ранее описанный Ньюлендом ⁽⁹⁾ как продукт взаимодействия резорцина с ацетиленом в присутствии H_2SO_4 и солей ртути.

С анилином ртутно-ацетиленовый квази-комплекс дает хинальдин, в соответствии с данными Козлова ⁽⁹⁾.

Наряду с изучением конденсаций ацетилен с ароматическими углеводородами мы изучили также конденсации с диметиланилином.

Ранее делались попытки осуществить такие конденсации ⁽¹⁰⁾, но они дали лишь следы ожидаемого продукта.

Нами показано ⁽¹¹⁾, что и уксусный альдегид и ацетилен реагируют с деметиланилином в присутствии различных катализаторов (AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4), образуя одинаковые продукты. Удалось выделить до 35% теории α, α' [4,4'-тетраметилдиаминодифенил]этана.

Химический институт
Академии наук Узб. ССР
Ташкент

Поступило
27 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Цукерваник, Юбил. сборн. АН Узб.ССР, Ташкент, 1950, стр. 198—222.
- ² R. Varet et G. Vieille, Bull. Soc. Chim. de France, (2), 47, 917 (1887).
- ³ В. Л. Вайсер, ДАН, 70, 621 (1950).
- ⁴ J. Voeseke et A. Adler, Rec. Tr. chim. Pays-Bas, 48, 474 (1929).
- ⁵ В. В. Коршак, Г. С. Колесников и А. В. Харчевников, ДАН, 56, 169 (1947); ЖОХ, 18, 198 (1948); В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев и М. А. Циперштейн, ЖОХ, 19, 683 (1949).
- ⁶ Г. Г. Коблянский и К. Б. Пиотровский, Тр. Н.-и. ин-та каучука, в. 2 (1948).
- ⁷ А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 288 (1945).
- ⁸ И. П. Цукерваник и Т. Г. Гарьковец, Бюлл. АН Узб.ССР, № 12, 3 (1946).
- ⁹ S. Flood and J. Nieuwland, Journ. Am. Chem. Soc., 50, 2566 (1928).
- ¹⁰ O. Cook and V. Chambers, ibid., 43, 334 (1921).
- ¹¹ И. П. Цукерваник и Т. Г. Гарьковец, Докл. АН Узб.ССР, № 10 (1949); авт. свид. Гостехники СССР № 75717, 1949.