

ХИМИЯ

В. В. КОРШАК и Г. С. КОЛЕСНИКОВ

О РЕАКЦИИ ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЯ ДИАРИЛАЛКИЛЕНОВ

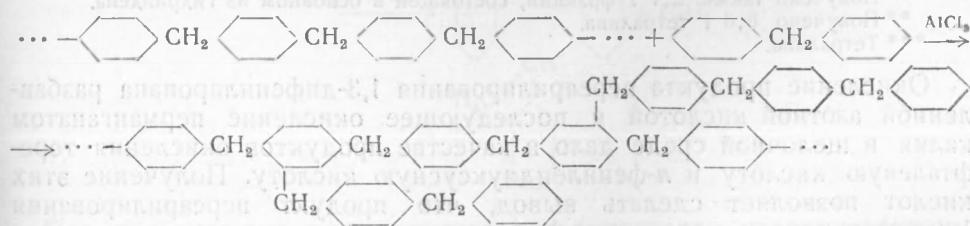
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 23 X 1950)

Ранее нами была описана реакция поликонденсации дифенилэтана, приводящая к образованию полифениленэтила (¹) и протекающая по схеме



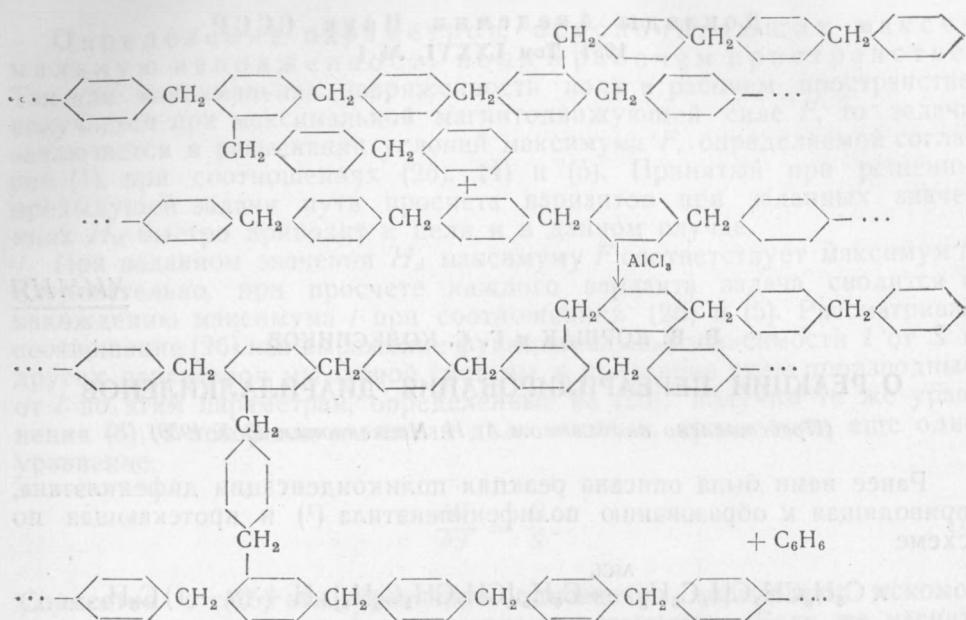
Поскольку подобного типа реакций, приводящих к образованию линейных полимеров, ранее известно не было, да и вообще реакций, происходящих с разрывом углерод-углеродной связи и выделением бензола, известно только две, а именно: образование 9,10-диметил-9,10-дигидроантрацена из 1,1-дифенилэтана (²) и образование антрацена из дифенилметана (³), то представляло интерес выяснить, способны ли к переарилированию другие диарилалкилены типа Ar(CR'R'')_nAr (где R' и R'' — атомы водорода или алифатические радикалы, Ar — ароматические радикалы). С этой целью мы провели реакцию переарилирования дифенилметана, 1,1-дифенилэтана, 1,2-дифенилэтана, 1,3-дифенилпропана, 1,4-дифенилбутана и 1,2-ди-(β-тетралил)-этана в присутствии хлористого алюминия. Во всех случаях наблюдалось образование бензола или соответствующего ароматического углеводорода, линейного продукта поликонденсации и, в некоторых случаях, трехмерного продукта поликонденсации, нерастворимого в бензole и других органических растворителях и неплавкого (см. табл. 1).

Образование трехмерного продукта поликонденсации является, повидимому, следствием образования продуктов поликонденсаций, имеющих разветвленное строение. Такие продукты получаются в результате реакции орто-замещения, протекающей параллельно с основной реакцией образования линейной молекулы за счет пара-замещения



Молекулы, имеющие разветвленное строение, вступая в реакцию переарилирования с такой же или неразветвленной молекулой, образуют трехмерный продукт поликонденсации и низкомолекулярный ароматический углеводород, например, бензол, дифенилметан и т. п.

Высокомолекулярные продукты переарилирования изучаются для установления их строения. В настоящее время установлено строение



продуктов переарилирования 1,2-дифенилэтана и 1,3-дифенилпропана. Найдено, что продуктом переарилирования 1,2-дифенилэтана является полифениленэтил⁽⁵⁾. Такой вывод сделан на основании результатов деструктивного окисления продукта переарилирования. Основным продуктом такого окисления хромовой смесью является терефталевая кислота.

Таблица 1

	Получено из 0,11 г-моля исходного вещества			
	бензола, мл	исходного вещества, г	продукта переарилирования	
		линейного, г	трехмерного, г	
Дифенилметан	6,1	—	6,75	2,35
1,1-дифенилэтан	8,5	—	7,9	0,1
1,2-дифенилэтан	4,5	1,2	7,0	0,5
1,3-дифенилпропан	1,6*	7,6	5,1	—
1,4-дифенилбутан	7,2	1,8	2,2**	—
1,2-ди-(β -тетралил)-этан . . .	3,3***	11,7	13,2	—

* Получено также 2.7 г фракции, состоящей в основном из гидриндена.

** Получено 6,6 г тетралина.

*** Тетралина.

Окисление продукта переарилирования 1,3-дифенилпропана разбавленной азотной кислотой и последующее окисление перманганатом калия в щелочной среде дало в качестве продуктов окисления терефталевую кислоту и *n*-фенилендиуксусную кислоту. Получение этих кислот позволяет сделать вывод, что продукт переарилирования 1,3-дифенилпропана состоит из фениленпропиоловых структурных единиц

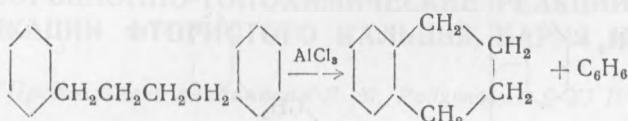


и может быть назван полифениленпропилем. Возможно, что продукт переарилирования содержит боковые цепи и что эти боковые цепи (а также и основная цепь) оканчиваются гидриденовыми циклами, образовавшимися в результате внутримолекулярной циклизации.

Такая внутримолекулярная циклизация наблюдалась нами у 1,3-дифенилпропана; при этом был получен гидринден, идентифицированный по температуре кипения, удельному весу и показателю преломления.

Интересно отметить, что не только при переарилировании 1,3-дифенилпропана, но и при переарилировании 1,4-дифенилбутана протекают две конкурирующие реакции, а именно — реакция линейной поликонденсации и реакция внутримолекулярной циклизации. В случае 1,4-дифенилбутана последняя реакция является преобладающей и в качестве основного продукта переарилирования 1,4-дифенилбутана получается тетралин.

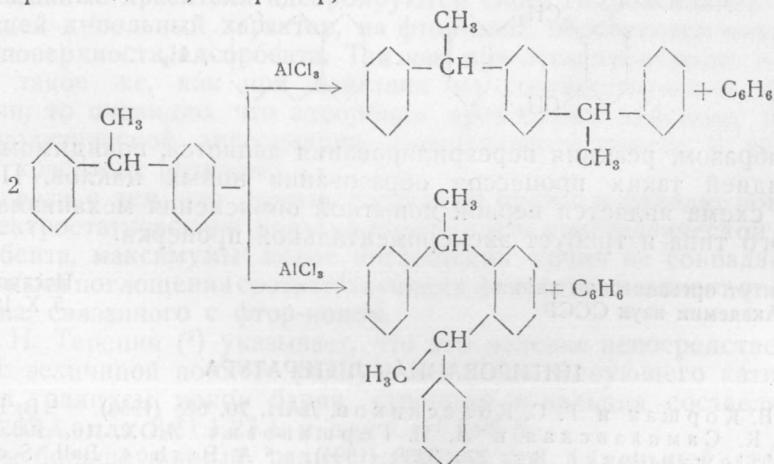
Можно было полагать, что реакция образования тетралина из 1,4-дифенилбутана



обратима и при действии бензола на тетралин в присутствии хлористого алюминия можно ожидать образования 1,4-дифенилбутана. Действительно, Барбо (4) наблюдал образование 1,4-дифенилбутана при нагревании бензола и тетралина в присутствии хлористого алюминия. Наши опыты подтвердили данные Барбо; выходы 1,4-дифенилбутана невысоки и колеблются от 5,9 до 8,4% от теории, считая на от тетралина.

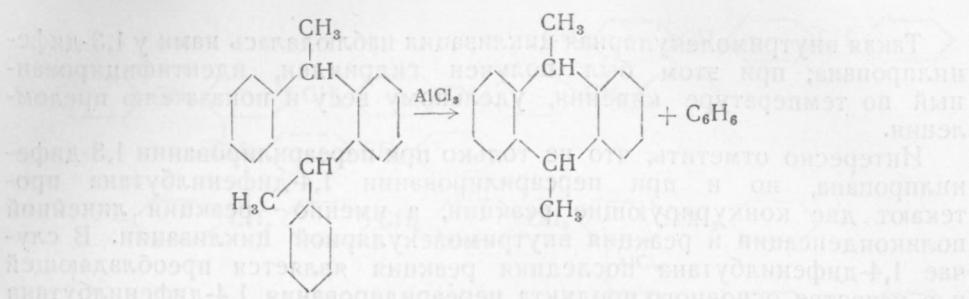
Полученные нами результаты, изложенные выше, позволяют нам предложить следующие схемы образования 9,10-диметилдигидроантрацена из 1,1-дифенилэтана и антрацена из дифенилметана при нагревании этих диарилпроизводных в присутствии хлористого алюминия.

Первой стадией реакции является взаимодействие двух молекул диарилпроизводного, например,

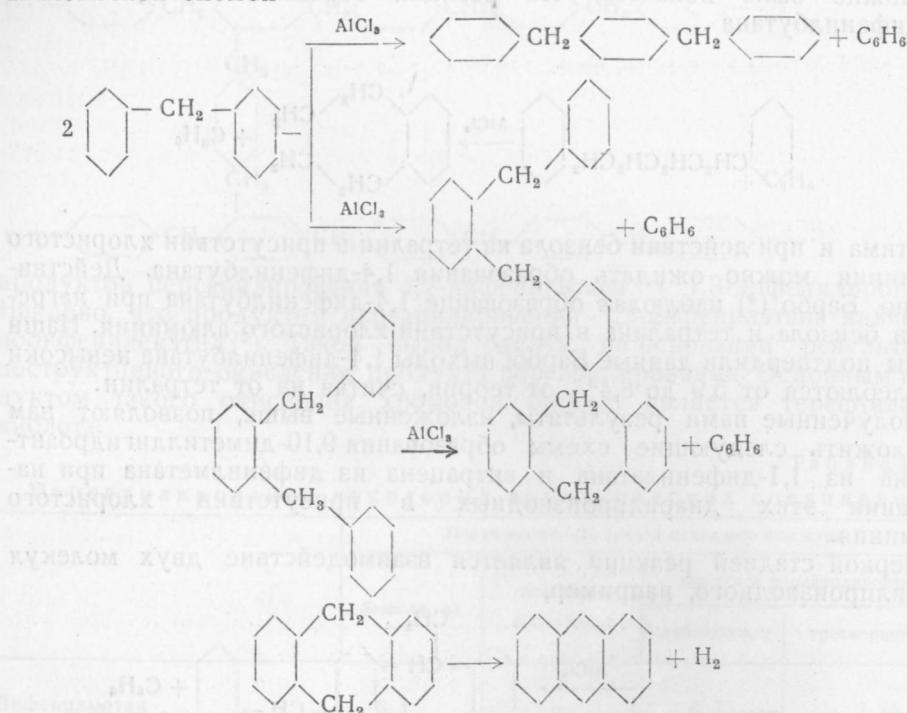


Продукт пара-замещения может далее частично изомеризоваться в орто-производное, а частично претерпевать дальнейшее переарилирование, приводящее к образованию высокомолекулярных продуктов поликонденсации. Применение больших количеств хлористого алюминия тормозит реакцию переарилирования, а проведение реакции при высоких температурах способствует образованию орто-производного.

Орто-производное претерпевает реакцию внутримолекулярной циклизации, приводящую к образованию нового цикла и бензола



Образование антрацена из дифенилметана может быть выражено аналогичной схемой



Таким образом, реакция переарилирования является, повидимому, первой стадией таких процессов образования новых циклов. Предложенная схема является первой попыткой объяснения механизма реакций этого типа и требует экспериментальной проверки.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ДАН, **70**, 625 (1950). ² В. В. Коршак, К. К. Самплавская и А. И. Гершанович, ЖОХ, **16**, 1065 (1946).
³ G. Radziewanowski, Ber., **27**, 3238 (1894). ⁴ A. Vabot, Bull. Soc. Chim. France, **47**, 1314 (1930). ⁵ В. В. Коршак, Г. С. Колесников и А. В. Харчевникова, ДАН, **56**, 170 (1947); ЖОХ, **18**, 200 (1948).