

В. В. РАЗУМОВСКИЙ и Е. Ф. РЫЧКИНА

## СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### О РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИФЕНИЛЭТИЛЕНА С ХЛОРИСТЫМ ПАРАНИТРОФЕНИЛДИАЗОНИЕМ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 28 XI 1952)

Для изучения взаимного влияния атомов в ароматических углеводородах типа несимметричного дифенилэтилена, стильбена и др. мы избрали метод азосочетания их с ароматическими диазосоединениями. Данное сообщение излагает результаты, полученные при исследовании реакции азосочетания паранитрофенилдиазоний-хлорида с несимметричным дифенилэтиленом.

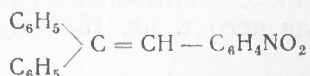
Впервые Тиле (1) провел реакцию сочетания углеводорода циклопентадиена с хлористым диазобензолом. Однако он не сообщил данных о строении образующегося вещества и только ограничился предположением о том, что реакция сочетания осуществляется за счет водорода метиленовой группы.

Подробному исследованию реакций диеновых углеводородов с диазосоединениями был посвящен ряд работ (2-6).

Механизм реакции сочетания этиленовых соединений с солями диазония Вицингер (7) исследовал на примерах несимметричного дифенилэтилена и его производных, содержащих ауксохромы. Ему, по-видимому, удалось получить продукт сочетания с несимметричным дифенилэтиленом. Однако, как показывают наши исследования, он придал этому продукту неправильную формулу.

При взаимодействии несимметричного дифенилэтилена с хлористым паранитрофенилдиазонием нами были выделены два продукта: дифенилпаранитрофенилэтилен (I) и паранитробензилдифенилкарбинол (II). Строение дифенилпаранитрофенилэтилена было доказано окислением. В результате окисления данного вещества были получены: бензофенон и паранитробензойная кислота.

Из этого следует, что реакция сочетания несимметричного дифенилэтилена идет с выделением азота и полученный нами первый продукт сочетания имеет строение:

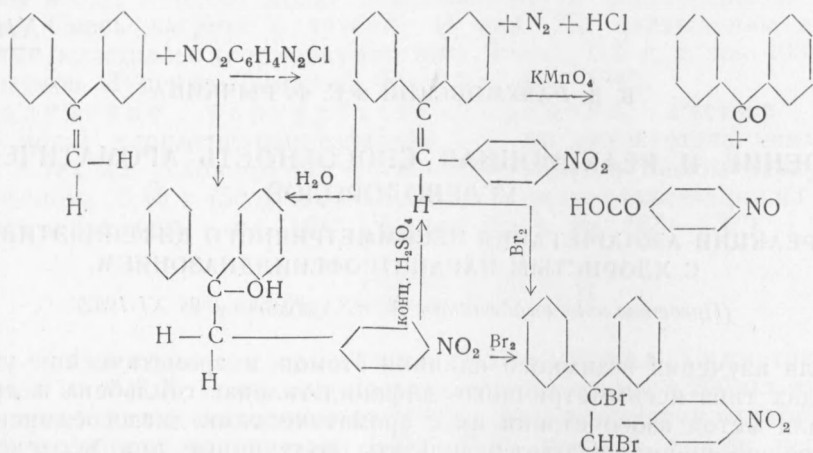


Восстановлением этот продукт был переведен в амин. Бромированием в хлороформе из него был получен кристаллический бромид.

Анализ второго продукта сочетания показал, что он имеет состав  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$  и отвечает паранитробензилдифенилкарбинолу. Таким образом, было установлено, что по химическому составу продукт II отли-

чается от продукта I на одну частицу воды. Опыты по хранению продукта II над фосфорным ангидридом показали, что в течение 14 дней он остается без изменения. При перемешивании с концентрированной серной кислотой он переходит в дифенилпаранитрофенилэтилен. Бромирование продукта II дает кристаллический бромид, идентичный с бромидом продукта I — дифенилпаранитрофенилэтилена.

Процесс сочетания несимметричного дифенилэтилена с паранитрофенилдиазоний-хлоридом может быть изображен следующей схемой:



### Экспериментальная часть

Паранитроанилин диазотировался в солянокислой среде, при охлаждении льдом, небольшим избытком нитрита. Избыток азотистой кислоты разрушался прибавлением мочевины.

**Реакция сочетания.** К раствору несимметричного дифенилэтилена в пиридине, при непрерывном перемешивании, было добавлено по каплям рассчитанное количество хлористого паранитрофенилдиазония. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 20—25°. Реакционная смесь была оставлена на ночь и затем выдерживалась в течение 10—12 час. при температуре —10—12°. Выпавшие кристаллы были отделены фильтрованием.

После многократной перекристаллизации из бензола и из смеси уксусноэтилового эфира с петролейным эфиром были получены желтые кристаллы с т. пл. 154°. Выход 10% от теории, считая на несимметричный дифенилэтилен. Вещество хорошо растворимо в кипящем этиловом спирте, бензоле, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, уксусноэтиловом эфире; плохо — в петролейном эфире. Нерастворимо в этиловом эфире и в воде.

Найдено %: С 80,06; Н 5,08; N 4,96. *M* 297,3 (криоскопическим методом) C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено %: С 79,73; Н 4,93; N 4,65. *M* 301

Очевидно, вещество было идентичным с выделенным Вицингером (7). Последний приводит для него т. пл. 153°, но дает ошибочную формулу C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N.

Таким образом, вещество представляет собой продукт распада нормального азосоединения с выделением азота. Для доказательства строения вещество было окислено водным раствором марганцевокислого калия. В результате окисления были получены бензофенон и паранитробензойная кислота. Бензофенон плавился при 48° и не давал понижения температуры плавления с заведомым препаратом. Соот-

ветствующий семикарбазон имел т. пл. 165° и не давал понижения с заводным препаратом семикарбазона бензофенона. Паранитробензойная кислота охарактеризована по температуре плавления и пробой смешения с заводным препаратом паранитробензойной кислоты.

При бромировании дифенилпаранитрофенилэтилена получен кристаллический бромид с т. пл. 178—178,5°. Анализ по Кариусу на содержание брома дал пониженные по сравнению с вычисленными результаты:

Найдено %: Br 30,0  
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>. Вычислено %: Br 34,68

При восстановлении дифенилпаранитрофенилэтилена железными стружками в ледяной уксусной кислоте получен амин, кристаллическое вещество желтого цвета. Плавится с разложением при 137°.

Амин был продиазотирован нитритом в солянокислом растворе. Нафталированная (обработанная нафтолом As — анилидом β-оксинафтойной кислоты) хлопчатобумажная ткань окрашивается в полученном диазорастворе в ярко оранжевый цвет.

После отделения кристаллов дифенилпаранитрофенилэтилена к смеси прибавлялось рассчитанное количество разбавленного раствора соляной кислоты для связывания пиридина. Раствор извлекался эфиром. После отгонки эфира получался коричневый маслообразный продукт, из которого при продолжительном стоянии (10—14 дней) выделялись кристаллы. После перекристаллизации из бензола получены желтоватые кристаллы с т. пл. 150°.

Найдено %: C 75,03; H 5,58; N 4,35  
C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Вычислено %: C 75,23; H 5,33; N 4,39

Молекулярный вес определялся криоскопическим способом в бензоле. Найдено 318, вычислено 319.

Бромид вещества имел т. пл. 178—178,5° и не давал понижения температуры плавления с бромидом, полученным из несимметричного дифенилпаранитрофенилэтилена.

При перемешивании с концентрированной серной кислотой и последующим извлечением эфиром паранитробензилдифенилкарбинол переходит в дифенилпаранитрофенилэтилен с т. пл. 154°.

Ленинградский электротехнический институт связи  
им. М. А. Бонч-Бруевича

Поступило  
19 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. Thiele, Ber., 33, 668 (1900). <sup>2</sup> K. Meyer, Ber., 52, 1468 (1919).  
<sup>3</sup> K. Meyer, H. Tochtermann, Ber., 54, 2283 (1921). <sup>4</sup> А. П. Терентьев, Л. А. Солохин, Синт. каучук, 5, 12 (1933). <sup>5</sup> А. П. Терентьев и сотр. ЖОХ, 7, 246, 2026, 2028, 2464 (1937). <sup>6</sup> Б. А. Арбузов, С. Р. Рафиков ЖОХ, 7, 2199 (1937). <sup>7</sup> R. Wizinger, B. Curiak, Helv. chim. Acta, 28, 1018 (1945).