

В. Л. БРОУДЕ, А. Л. ЛИБЕРМАН и А. Ф. ПРИХОТЬКО

## О ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ ЧИСЛА И ПОЛОЖЕНИЯ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В ГОМОЛОГАХ БЕНЗОЛА СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 I 1953)

При выяснении строения какого-либо ароматического углеводорода в первую очередь устанавливается число и положение имеющихся в нем боковых цепей. С этой целью последние переводятся в карбоксильные группы с помощью подходящего окислителя (чаще всего, перманганат калия или хромовая смесь). Таким путем из моноалкилбензолов получается бензойная кислота, из диалкилбензолов — соответствующие фталевые кислоты и т. п.

Этот метод, который позволяет, по крайней мере в случае гомологов бензола, успешно разрешить поставленную задачу, имеет тот недостаток, что для его проведения требуется около 1—2 г вещества, причем все это вещество безвозвратно теряется. Кроме того, определение по этому методу занимает сравнительно много времени, иногда до 2—3 дней.

Поэтому весьма целесообразно было бы, кроме окисления как метода установления числа боковых цепей и их положения, разработать какой-либо другой метод, более быстрый и требующий меньшего количества часто трудно синтезируемого вещества. Такую возможность открывают спектральные исследования соединений по их спектрам поглощения в парах, жидкой и твердой фазах. Наибольшими преимуществами, как нам кажется, обладает метод спектров поглощения в твердой фазе при низкой температуре. В этих условиях, как показано многими работами (1), спектры поглощения органических соединений, особенно большинства соединений ароматического ряда, состоят из узких полос, сочетание которых является спектральной характеристикой данного вещества. При этом различие спектров обуславливается различием электронных переходов и внутримолекулярных колебаний в каждом из исследуемых соединений.

В настоящей работе показано, что в пределах одного ряда, в данном случае ряда алкилбензолов, кроме различий, в спектрах индивидуальных веществ имеются и ясно выраженные сходства. Так, в спектрах представителей каждого ряда гомологов бензола (моноалкилбензолы, ди- и полиалкилбензолы с определенным положением заместителей) характерные комбинации их полос поглощения создают сходство спектров индивидуальных веществ друг с другом.

До настоящего времени нами были изучены некоторые моно-, ди- и полиалкилбензолы. В этой работе приводятся результаты, полученные для одно- и двузамещенных гомологов бензола.

Большая часть изученных нами углеводородов (синтезированных или очищенных в Институте органической химии АН СССР) получалась таким образом, чтобы обеспечить высокую степень чистоты.

Толуол был получен сульфированием большой порции (3 кг) продажного толуола, а затем выделением и гидролизом *n*-толуолсульфокислоты.

Этилбензол получался из ацетофенона гидрированием в утке с платинированным углем, активированным платинохлористоводородной кислотой.

*o*-ксилол мы получали из 2-метилциклогексан-1-она и иодистого метилмагния через 1,2-диметил-1-циклогексен путем дегидрогенизации последнего по Зелинскому.

*m*-ксилол был получен двукратным сульфированием продажного препарата в мягких условиях, выделением 1,3-диметил-4-сульфокислоты и осторожным гидролизом ее при 135—138°.

*n*-ксилол был получен многократным вымораживанием и центрифугированием продажного препарата, повторявшимся до тех пор, пока его температура замерзания, определяемая по методу кривых охлаждения с относительной точностью  $\pm 0,03^\circ$ , не перестала изменяться.

*o*-этилтолуол был получен из тщательно очищенного от изомеров *o*-ацеттолуида, превращенного в *o*-бромтолуол по Зандмейеру, а затем в *o*-этилтолуол по Бюрцу — Фиттигу.

*n*-этилтолуол был получен из тщательно очищенного от изомеров *n*-толуидина по той же схеме, что и *o*-этилтолуол.

*n*-гексилбензол получался из *n*-амилового спирта через бромистый *n*-амил и магнийорганическое соединение взаимодействием с бензальдегидом по Гриньяру, отщеплением воды от полученного 1-фенилгексан-1-ола путем пиролиза его ацетата и гидрированием 1-фенил-1-гексена на холоду в присутствии палладированного угля, активированного хлористым палладием.

*n*-цимол представлял собой продажный препарат, дважды перегнанный из колбы Вюрца.

*n*-пропилбензол был получен в качестве побочного продукта при синтезе, не связанном с данной работой, и очищен двукратной перегонкой на колонке эффективностью в 75 теоретических тарелок.

Кумол был выделен из продажного препарата перегонкой на колонке эффективностью в 38 теоретических тарелок.

Таблица 1

Физические свойства исследованных углеводородов

Углеводород	Т. кип. при 760 мм рт. ст. в °	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Толуол . . . . .	110,9	1,4970	0,8669
Этилбензол . . . . .	136,15	1,4958	0,8672
<i>o</i> -ксилол . . . . .	144,4	1,5052	0,8800
<i>m</i> -ксилол . . . . .	139,2	1,4971	0,8641
<i>n</i> -ксилол . . . . .	138,3	1,4959	0,8611
<i>o</i> -этилтолуол . . . . .	165,5	1,5045	0,8804
<i>n</i> -этилтолуол . . . . .	162,3—162,4	1,4950	0,8614
<i>n</i> -гексилбензол . . . . .	126,8—126,9 при 39 мм	1,4872	0,8577
Кумол . . . . .	150,7 при 738 мм	1,4887	0,8573
<i>n</i> -пропилбензол . . . . .	155—158 при 740 мм	1,4922	—
<i>n</i> -цимол . . . . .	173,5 при 750 мм	—	—

Тетралин был выделен из продажного препарата пропусканием его через колонку с силикагелем.

В качестве последней стадии очистки толуол, этилбензол, *o*- и *m*-ксилолы были перегнаны на колонке эффективностью в 38 теоретических

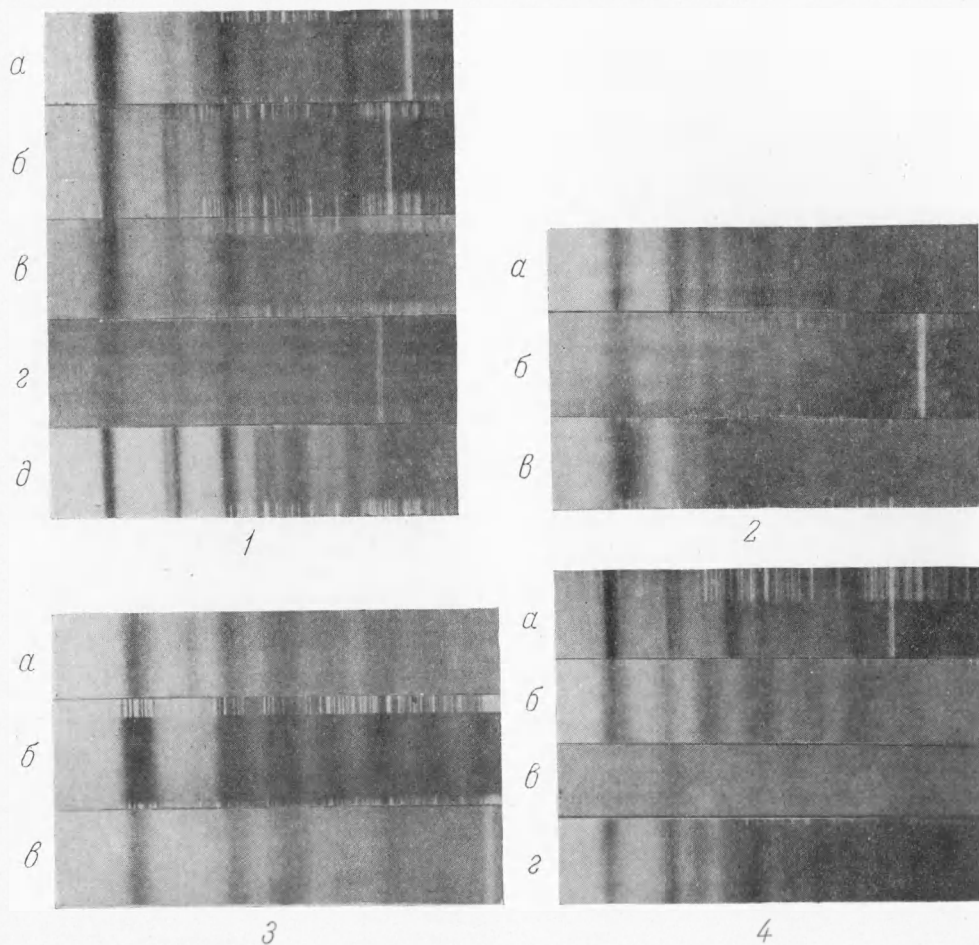


Рис. 1. 1—спектры моноалкилбензолов. *а*—толуол кристаллический, *б*—этилбензол кристаллический, *в*—*n*-пропилбензол аморфный, *г*—кумол аморфный, *д*—*n*-гексилбензол; 2—спектры *о*-диалкилбензолов. *а*—*о*-ксилол, *б*—*о*-этилтолуол, *в*—тетралин; 3—спектры *n*-диалкилбензолов. *а*—*n*-ксилол, *б*—*n*-этилтолуол, *в*—*n*-цимол; 4—спектры ароматических углеводородов  $C_8H_{10}$ . *а*—этилбензол, *б*—*n*-ксилол, *в*—*m*-ксилол, *г*—*о*-ксилол

тарелок. Этилтолуолы перегонялись на колонке эффективностью в 75 теоретических тарелок. На этой же колонке был перегнан и *n*-гексилбензол, но при пониженном давлении. Остальные углеводороды ректификации не подвергались. Данные по *n*-цимолу, *n*-пропилбензолу, кумолу и тетралину приводятся как предварительные, поскольку чистота этих трех углеводородов в большей или меньшей степени уступает чистоте остальных препаратов.

Физические свойства исследованных углеводородов приведены в табл. 1.

Методика спектрального исследования соединений при низких температурах (разработанная в Институте физики АН УССР) была описана ранее (2). Образцы для исследования приготавливались в специальной тонкослойной кювете емкостью около 0,01 мл. Для охлаждения использовался жидкий азот.

На рис. 1, 1 приведены спектры пяти моноалкилбензолов. Спектры кумола и *n*-пропилбензола были получены для аморфных образцов; спектры остальных — в кристаллическом состоянии. Каждый из спектров имеет разное положение в шкале частот в соответствии с различием в электронных переходах для каждого из соединений. Чтобы показать их сходство, фотографии спектров отдельных соединений были совмещены друг с другом, т. е. каждая из них была сдвинута по отношению к фотографии толуола до совпадения первых полос всех спектров, соответствующих чисто электронному переходу в данных

Таблица 2

Частоты чисто электронных переходов

Углеводород	Состояние и <i>t</i> -ра образца	Частота в см <sup>-1</sup>
Толуол	Кристалл низкотемперат. модификации, —190°	37067
Этилбензол	Кристалл высокотемперат. модификации, —190°	37233
<i>n</i> -пропилбензол	Аморфный, —190°	37231
Кумол	Аморфный, —190°	37340
<i>n</i> -гексилбензол	Кристалл высокотемперат. модификации, —190°	37225
<i>n</i> -ксилол	Кристалл, —190°	36305
<i>n</i> -этилтолуол	Кристалл высокотемперат. модификации, —190°	36390
<i>n</i> -цимол	Кристалл, —190°	36667
<i>o</i> -ксилол	Кристалл высокотемперат. модификации, —190°	36878
<i>o</i> -этилтолуол	Кристалл, —190°	37060
Тетралин	Кристалл, —190°	36370
<i>m</i> -ксилол	Кристалл высокотемперат. модификации, —190°	36778

соединениях. Из этого сопоставления ясно видно сходство спектров, приведенных на рис. 1, 1. Аналогичные ряды спектров для случаев *o*- и *n*-диалкилбензолов представлены на рис. 1, 2 и 3, соответственно. И здесь сходство спектров поглощения не вызывает сомнения. На рис. 1, 2 обращает на себя внимание тот факт, что и спектр тетралина однотипен со спектрами *o*-алкилбензолов, хотя «боковые цепи» в нем замкнуты в цикл\*.

\* На некоторых из приведенных фотографий между полосами поглощения видна яркая (белая на отпечатке) линия испускания ртути  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ . Другие линии испускания, расположенные между спектрами поглощения, принадлежат спектру сравнения — спектру дуги между железными электродами.

Частоты чисто электронных переходов для соединений, спектры которых указаны на фотографиях, приведены в табл. 2.

Чтобы показать различие в спектрах поглощения углеводородов с неодинаковым положением заместителей, на рис. 1, 4 представлены совмещенные спектры этилбензола и трех изомерных ксилолов.

Из сравнения спектров толуола и *n*-гексилбензола следует, что однотипность спектров в пределах одного ряда сохраняется даже при довольно значительном увеличении длины боковой цепи. Сравнение же спектров кумола и *n*-цимола со спектрами толуола и *n*-ксилола показывает, что разветвленность заместителя не вносит, повидимому, существенных изменений.

Полученные результаты показывают возможность использования ультрафиолетовых спектров поглощения при низких температурах не только для идентификации углеводородов, спектры которых уже изучены, но и для установления числа и положения боковых цепей в углеводородах, еще не изученных оптически или вообще полученных впервые. Необходимо подчеркнуть, что время, требующееся для установления числа и положения боковых цепей в одном индивидуальном углеводороде, составляет всего около 30 мин., а необходимое для этого количество вещества не превышает нескольких сотых грамма.

Можно надеяться, что после накопления дополнительных экспериментальных данных о спектрах других полиалкилбензолов и других ароматических соединений предлагаемый быстрый и эффективный метод сможет быть распространен на большее число классов соединений.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность акад. Б. А. Казанскому и чл.-корр. АН СССР И. В. Обреимову за внимание, проявленное при выполнении и обсуждении предложенной работы.

Институт физики Академии наук УССР  
Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
11 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ, 19, 383 (1949); В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ, 21, 665 (1951); A. Kronenberger, P. Pringsheim, Z. f. Phys., 40, 75 (1926). <sup>2</sup> В. Л. Броуде, В. С. Медведев, Н. Е. Нечаева, А. Ф. Прихотько, О. П. Харитоновна, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 488 (1950)