

СИНТЕЗ 1,1-ДИАРИЛ-2-ГАЛОИДЭТАНОВ И ИХ  
 НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. А. ВАРТАНЯН, А. Г. ВАРТАНЯН и Е. А. АРАРАТЯН

Поступило 7 XII 1971

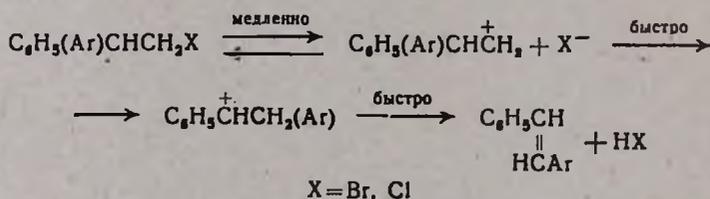
Ереванский физический институт

Описан синтез 1,1-диарил-2-галлоидэтанов из 1,2-дигалоид-1-фенилэтанов. Первичный галоид в присутствии  $TiCl_4$  при комнатной температуре не аступает в реакцию Фриделя—Крафта. При термическом дегидрогалогенировании в высококипящих протонных растворителях 1,1-диарил-2-галлоидэтанов перегруппировываются в транс-диарилэтилены.

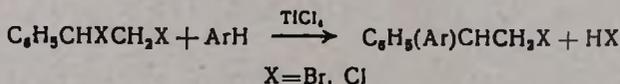
Табл. 3, библиографических ссылок 15.

Исследования в области синтеза диарилэтиленов стали интенсивно развиваться после того, как была установлена сцинтилляционная активность монокристалла стильбена [1—4].

Синтезы диарилэтиленов описаны в литературе [5—12]. Предлагаемый нами метод синтеза основан на внутримолекулярной перегруппировке 1,1-диарил-2-галлоидэтанов в высококипящих протонных растворителях по механизму Вагнера—Меервейна, согласно схеме:



Исходные 1,1-диарил-2-галлоидэтанов впервые синтезированы Хеппом [13] по методу Байера [14]. Разработанный нами метод [15] получения 1,1-диарил-2-бром(хлор)этанов основан на алкилировании ароматических углеводородов дигалоидэтиларилбензолами в присутствии четыреххлористого титана, согласно схеме:



При наличии одной электронодонорной группы в ароматическом кольце в качестве растворителей служили сами алкилируемые углеводороды (бензол, толуол, кумол, фенилциклогексан, дифенилметан и т. п.). При наличии же двух и более таких групп (*п*-, *о*-, *м*-ксилолы, мезитилен,

дурил и др.) реагирующие вещества брались в эквимольных соотношениях, так как даже при комнатной температуре образуются триарилэтаны. В этих случаях нарушение селективности алкилирования ароматических углеводородов обусловлено их большей нуклеофильностью.

При избытке  $TiCl_4$  как при комнатной температуре, так и при небольшом ее повышении выход основных продуктов резко уменьшается и затрудняется их выделение. Образование побочных продуктов следует объяснить частичным дегидрогалогенированием продуктов реакции, в результате чего образуются полимерные продукты.

Строение полученных диарилгалоидэтанов подтверждено их превращением в соответствующие несимметричные диарилэтилены, многие из которых описаны в литературе.

При термическом разложении 1,1-диарил-2-галоидэтанов наряду с другими продуктами образуются соответствующие *транс*-диарилэтилены. При кипячении в апротонных высококипящих растворителях (фенилциклогексан) происходит разложение с выделением галоидоводорода; диарилэтилены не образуются.

### Экспериментальная часть

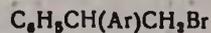
**1,1-Дифенил-2-бромэтан.** К раствору 100 г  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола в 400 мл сухого бензола при перемешивании небольшими порциями в течение 5 минут прибавлено 42 мл  $TiCl_4$ . Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего реакционная смесь при помешивании слита на лед. К расслоившейся смеси прибавлен эфир, органический слой отделен от водного, последний промыт новой порцией эфира, присоединенной к эфиру-бензольному раствору. Раствор промыт водой и высушен хлористым кальцием. После отгонки растворителей остаток перегнан в вакууме; вещество в приемнике закристаллизовалось (табл. 1).

Так же получены 1-фенил-1-толил-2-бромэтан и 1-фенил-1-(4-циклогексофенил)-2-бромэтан (табл. 1).

**1-Фенил-1-(*n*-кумил)-2-бромэтан.** К раствору 13,2 г  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола в 100 мл кумола при перемешивании небольшими порциями в течение 3 минут прибавлено 11 мл  $TiCl_4$ . Смесь оставлена при комнатной температуре на 5 часов, после чего слита на лед. Органический слой отделен от водного, последний промыт эфиром, присоединен к основному продукту. После отгонки эфира избыток кумола отогнан с водяным паром; оставшееся масло отделено от воды и растворено в эфире, эфирный слой высушен над хлористым кальцием и пропущен через колонку с окисью алюминия. После удаления эфира получено 11 г (73%) светло-желтого вязкого масла (табл. 1).

**1-Фенил-1,2-ди-(*n*-ксилил)этан.** К раствору 13,2 г  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола в 100 мл *n*-ксилола при перемешивании в течение 3 мин. прибавлено небольшими порциями 6,5 мл  $TiCl_4$ . Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего слита на лед. Органический слой

Таблица 1



Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Молекулярная формула	А н а л и з, %						$R_f$
							С		Н		Br		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$C_8H_5$	45,0	62–63	170–175/3	—	—	$C_{14}H_{13}Br$	64,27	64,36	5,41	4,98	30,75	30,72	0,71*
$CH_2C_6H_4$	69,9	—	154–158/8	1,2712	1,5975	$C_{15}H_{13}Br$	65,30	65,49	5,42	5,49	29,45	29,00	0,43**
$(CH_2)_2CHC_6H_4$	73,0	—	—	1,2380	1,5828	$C_{17}H_{16}Br$	—	—	—	—	22,60	23,10	0,80*
<i>o</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	68,0	71–72	145–151/1	—	1,5970	$C_{16}H_{17}Br$	66,65	66,43	5,88	5,84	27,80	27,68	0,90***
<i>m</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	55,3	43	—	—	—	$C_{16}H_{17}Br$	—	—	—	—	28,15	27,68	0,77****
<i>p</i> - $(CH_2)_2C_6H_3$	68,1	70–71	—	—	—	$C_{16}H_{17}Br$	67,14	66,43	6,00	5,88	28,00	27,68	0,55**
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	62,0	—	—	1,2207	1,5951	$C_{21}H_{19}Br$	71,81	71,96	5,30	5,41	—	—	—
$C_6H_5C_6H_4$	70,1	67–68	—	—	—	$C_{20}H_{17}Br$	71,07	71,09	5,30	5,44	—	—	0,80****
$C_6H_5OC_6H_4$	57,7	—	—	1,3401	1,6055	$C_{20}H_{17}OBr$	67,70	68,00	4,88	4,81	—	—	0,61**
$C_6H_{11}C_6H_4$	58,3	—	152–157/1	—	—	$C_{26}H_{23}Br$	—	—	—	—	23,15	23,32	0,48**

\* Окись алюминия. Степени активности, растворитель — петролейный эфир—хлороформ, 9:1; проявитель — йод.

\*\* Растворитель — петролейный эфир.

\*\*\* Растворитель — петролейный эфир—ацетон, 9:1.

\*\*\*\* Растворитель — петролейный эфир—хлороформ, 6:1.

отделен, водный промыт эфиром, присоединенным к основному продукту. После удаления растворителей оставшаяся, пропитанная маслом кристаллическая масса отжата, растерта с ацетоном и дважды перекристаллизована из спирта (кипячение с углем). Получено 14 г (76,9%) бесцветных кристаллов с т. пл. 80—81°. Найдено %: С 92,17; Н 8,35; мол. вес 314 (определен масс-спектрометрически). Вычислено %: С 92,30; Н 8,28; мол. вес 314.

Тем же путем из дибромстирола и мезитилена получен 1-фенил-1,2-димезитилэтан; выход 7 г (40,86%), т. пл. 111—112°. Найдено %: С 90,69; Н 8,9; мол. вес 344 (определен масс-спектрометрически).  $C_{26}H_{30}$ . Вычислено %: С 91,23; Н 8,77; мол. вес 342.

Аналогично из *o*-, *p*-, *m*-ксилолов получены 1-фенил-1,2-ди(*o*-ксилил)-этан и 1-фенил-1,2-ди(*m*-ксилил)этан, соответственно.

**1-Фенил-1-(3',4'-диметилфенил)-2-бромэтан.** К раствору 13,2 г  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола и 5,3 г *o*-ксилола в 100 мл хлорбензола при перемешивании в течение 3 минут прибавлено 5,5 мл  $TiCl_4$ . Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, после чего слита на лед. Органический слой отделен, водный промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. Эфир отогнан, хлорбензол перегнан с водяным паром, оставшееся масло отделено от воды растворением в эфире, раствор высушен над хлористым кальцием. После удаления эфира оставшееся масло при стоянии закристаллизовалось. Вещество перекристаллизовано из спирта (кипячение с углем) (табл. 1).

Аналогично получены 1-фенил-1-(2',4'-диметилфенил)-2-бромэтан и 1-фенил-1-(2',5'-диметилфенил)-2-бромэтан (табл. 1).

**1-Фенил-1-бифенилил-2-бромэтан.** К раствору 13,2 г  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола и 7,7 г дифенила в 100 мл четыреххлористого углерода прибавлено 5,5 мл  $TiCl_4$ , смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня. После обычной обработки и отгонки растворителей получено 12 г (70,1%) сырого кристаллического продукта. Вещество дважды перекристаллизовано из спирта (кипячение с углем) (табл. 1).

В тех же условиях получены 1-фенил-1-(*p*-анизил)-2-бромэтан, 1-фенил-1-(*p*-феноксифенил)-2-бромэтан и 1-фенил-1-( $\alpha$ -нафтил)-2-бромэтан (табл. 1).

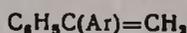
**1,1-Дифенил-2-хлорэтан.** К раствору 35 г (0,2 моля) 1-фенил-1,2-дихлорэтана в 200 мл бензола постепенно прибавлено 22 мл (0,2 моля)  $TiCl_4$ . Реакционная смесь оставлена на 24 часа при комнатной температуре. Смесь слита на лед, экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт водой и высушен над хлористым кальцием. После отгонки растворителей продукт перегнан при 1139—1140°/2 мм; при трении стеклянной палочкой кристаллизуется. После перекристаллизации из спирта т. пл. 38—39°. Выход 18,2 г (42,13%). Найдено %: Cl 16,39.  $C_{14}H_{13}Cl$ . Вычислено %: Cl 16,40. ТСХ (окись алюминия, петролейный эфир)  $R_f = 0,70$ .

Аналогично получен 1-фенил-1-толил-хлорэтан, т. кип. 172—178°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,5826; выход 18,6 г (47%).

**1-Фенил-1-бифенилил-2-хлорэтан.** К раствору 17,5 г (0,1 моля) 1-фенил-1,2-дихлорэтана и 15,4 г (0,1 моля) дифенила в 100 мл четыреххлористого углерода постепенно прибавлено при перемешивании 11 мл (0,1 моля)  $TiCl_4$ . Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре 48 часов. Продукт реакции слит на лед, затем экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт водой, высушен над  $CaCl_2$ . После удаления эфира 1-фенил-1-бифенилил-2-хлорэтан перекристаллизован из этилового спирта; т. пл. 76—77°. Выход 11,7 г (40%). ТСХ (на окиси алюминия, петролейный эфир)  $R_f = 0,97$  и  $R_f = 0,96$  (подвижная фаза — петролейный эфир, хлороформ, 1:2).

**1-Фенил-1-арилэтилены.** К 0,05 моля 1-фенил-1-арил-2-бромэтана при перемешивании постепенно прибавлен раствор 14 г (0,25 моля) едкого кали в 80 мл спирта. Раствор кипятился с обратным холодильником 4—5 часов, охлажденный раствор разбавлен большим количеством воды, экстрагирован эфиром, эфирный раствор тщательно промыт водой до нейтральной реакции и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира жидкие продукты перегонны в вакууме, а кристаллические перекристаллизованы из спирта. Выход и данные элементных анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2



Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	Молекулярная формула	Анализ, %			
						С		H	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
$C_6H_5$	69,0	—	110—112/3	1,6107	$C_{14}H_{12}$	—	—	—	—
$CH_3C_6H_4$	51,5	—	119—120 2—3	1,6025	$C_{15}H_{14}$	92,75	92,78	7,31	7,21
$C_6H_{11}C_6H_4$	39,4	99—100	—	—	$C_{20}H_{22}$	90,70	91,60	8,78	8,39
$(CH_3)_2CHC_6H_4$	46,7	—	175—178/10	—	$C_{17}H_{18}$	92,02	91,89	8,11	8,10
<i>o</i> -( $CH_3$ ) $_2C_6H_3$	64,5	84—85	—	1,5912	$C_{18}H_{16}$	91,95	91,02	8,58	7,71
<i>m</i> -( $CH_3$ ) $_2C_6H_3$	44,0	—	180—182/3	—	$C_{16}H_{16}$	91,02	91,02	7,74	7,71
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	32,5	28—29	—	—	$C_{21}H_{18}$	93,28	93,30	6,23	6,66
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	56,0	94	—	—	$C_{20}C_{16}$	93,82	94,02	6,58	6,25
$CH_3OC_6H_4$	19,0	74—75	—	—	$C_{18}H_{14}O$	—	—	—	—
$\alpha$ - $C_{10}H_7$	67,6	57—58	—	—	$C_{18}H_{14}$	93,82	93,50	6,20	6,49

**1-Фенил-2-арилэтилены.** Смесь 0,03 моля 1-фенил-1-арил-2-галлоидэтана в 100 мл этиленгликоля кипятилась с обратным холодильником в течение 4—5 часов. После охлаждения смесь разбавлена большим количеством воды. В случаях выделения продукта реакции в кристаллическом виде он отфильтрован и перекристаллизован из спирта, в случаях же выделения в маслообразном виде или в виде смеси кристаллов с маслообразным веществом он извлечен эфиром. Эфирный раствор промыт водой

и высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток во всех случаях кристаллизовался; вещество перекристаллизовано из спирта. Константы, выходы и данные элементных анализов приведены в табл. 3.

Таблица 3



Ar	Выход, %		Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
	Br	Cl			C		H	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
$C_6H_5$	67,0	67,0	124	$C_{14}H_{12}$	—	—	—	—
$CH_3C_6H_4$	94,7	71,1	121	$C_{15}H_{14}$	—	—	—	—
$C_6H_{11}C_6H_4$	43,8	81,0	134	$C_{20}H_{22}$	90,94	91,60	8,74	8,38
$(CH_3)_2CHC_6H_4$	56,7	64,0	86	$C_{17}H_{18}$	92,53	91,47	7,78	8,52
<i>o</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	78,8	21,1	78	$C_{16}H_{16}$	—	—	—	—
<i>m</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	60,7	20,5	44	$C_{16}H_{16}$	92,29	92,35	7,78	7,61
<i>p</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	80,3	25,0	46	$C_{16}H_{16}$	92,44	92,35	7,77	7,61
$C_6H_5CH_2C_6H_4$	52,0	18,5	104	$C_{21}H_{18}$	93,28	93,30	6,23	6,66
$C_6H_5C_6H_4$	80,0	93,0	218	$C_{20}H_{16}$	93,50	93,75	6,45	6,25
$CH_3OC_6H_4$	16,0	17,4	135	$C_{15}H_{14}O$	—	—	—	—
$C_6H_5OC_6H_4$	76,0	70,0	125	$C_{20}H_{18}O$	88,47	88,23	6,20	5,82
$\alpha$ - $C_{10}H_7$	94,5	—	146	$C_{18}H_{14}$	93,82	93,50	6,20	6,49

**1,2-Дифенил-транс-этилен.** Смесь 5,3 г 1,1-дифенил-2-хлорэтана и 25 мл этиленгликоля кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов. После охлаждения смесь разбавлена большим количеством воды. Кристаллический продукт перекристаллизован из спирта; т. пл. 124—125°. Выход 2,95 г (67%). Остальные диарил-транс-этилены получены аналогично стилибену (табл. 3). Строение 1,2-диарил-транс-этиленов доказано отсутствием депрессии температуры плавления смешанных проб с заведомыми образцами.

1,1-ԴԻՄԻՐԻԼ-2-ԷՆԻՆԴԻՔԼՈՐԵՏԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Զ. Ա. ԱՐԱՐԱՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրված է Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայով մի շարք 1,1-դիարիլ-2-հալոգենէթանների ստացումը սենյակի ջերմաստիճանում,  $TiCl_4$  ընտրողական կատալիզատորի ներկայությամբ, արոմատիկ ածխաջրածինների և 1,2-դիհալոգեն-1-ֆենիլէթանի փոխազդմամբ: Ստացված միացություններում արիլ ու-

դիկալի դիրքն ապացուցված է  $\text{KOH}$ -ի սպիրտային լուծույթում նրանցից համապատասխան ոչ սիմետրիկ դիարիլէթիլենների ստացմամբ: Սինթեզված 1,1-դիարիլ-2-հալոգենէթանները էթիլենգլիկոլի կամ դիէթիլենգլիկոլի մեջ եռացնելիս հալոգենաջրածին անջատելով վերախմբավորվում են համապատասխան ստիրենների: Ապացուցված է, որ վերախմբավորումը տեղի է ունենում Մեերվեյն-Վազեների սխեմայի համաձայն:

## THE SYNTHESIS OF 1,1-DIARYL-2-HALOETHANES AND SOME OF THEIR TRANSFORMATIONS

S. A. VARTANYAN, A. G. VARTANYAN, Y. A. ARARATIAN

The synthesis of 1,1-diaryl-2-halo-ethanes is described, where 1,2-dihalo-1-phenyl-ethanes are used as haloalkanes. It is shown that at room temperature the primary halo-atom does not take part in the Friedel-Crafts reaction in the presence of titanium chloride.

In high boiling protinic solvents the 1,1-diaryl-2-haloethanes by thermal dehydrohalogenation undergo intermolecular rearrangement and are converted into trans-diarylethylenes.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. C. Sangster, J. W. Irvine, J. Chem. Phys., 24, 670 (1956).
2. Ю. В. Набойкина, В. К. Доброхотова, В. В. Углонова, Изв. АН СССР, сер физ., 24, 744, (1960).
3. Ю. В. Набойкин, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, В. В. Углонова, Авт. свид. СССР № 132728, 1960.
4. С. А. Варганын, А. Г. Варганын, Авт. свид. № 210143, 1967.
5. Сынт. орг. преп., ИЛ, М., 11, 483, 1949.
6. J. Everett, G. Kon, J. Chem. Soc., 1948, 11, 1601.
7. J. Elbsk, J. Pr. Chem., 47, 54 (1893).
8. P. Pascal, L. Normand, Bull. Soc. Chim. Fr., IV 9, 1061 (1911).
9. A. Blank, Lieb. Ann., 248, 7 (1838).
10. J. Irvine, J. Weir, J. Chem. Soc., 91, 1384 (1907).
11. A. Barld, W. Dehn, J. Am. Chem. Soc., 54, 3969 (1932).
12. J. Wood, J. Bacon, K. Melbohm, W. Throckmorton, G. Turner, J. Am. Chem. Soc., 63, 1334 (1941).
13. E. Hepp, Ber., 7, 1409 (1874).
14. A. Baeyer, Ber., 5, 25, 1094 (1872).
15. С. А. Варганын, А. Г. Варганын, Авт. свид. СССР № 2265579, 1968.