

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян

Циклическая тримеризация фенилацетилен

(Представлено А. Л. Милжояном 18. III. 1958)

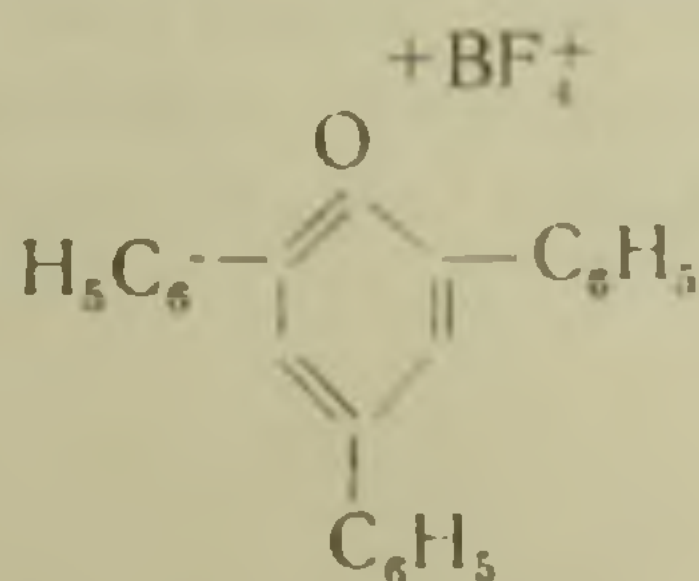
Нами проводилась работа по конденсации фенил- и толилацетиленов со спиртами, гликолями и одноосновными органическими кислотами в присутствии трехфтористого бора и окиси ртути в качестве катализатора*.

Конденсацию фенилацетилена с метанолом и органическими кислотами проводили также С. М. Миллер и Г. Шкапенко⁽¹⁾ и А. И. Большухин и В. Л. Житерчук⁽²⁾.

Настоящим мы желаем сообщить об образовании 1, 3, 5-трифенилбензола в некоторых из наших опытов, наряду с ожидаемыми основными продуктами конденсации — бесцветных жидкостей с приятным запахом, почти совершенно не изменяющихся при стоянии в течение ряда лет. Мы получали также значительные количества кристаллических веществ, например при конденсации фенилацетилена с этиловым или октиловым спиртами при температуре 75 и 90°, соответственно, в результате бурной экзотермической реакции. После повторной перекристаллизации из бутилового спирта выделены игольчатые кристаллы со слабым желтоватым оттенком, оказавшиеся трифенилбензолом.

Известно, что ацетилен и его замещенные производные способны в определенных условиях образовать циклические соединения ароматического характера, в том числе и тримерные.

Хотя некоторыми исследователями были проведены реакции фенилацетилена в присутствии трехфтористого бора или его эфирата, а также других катализаторов, никем из них не наблюдалось образование 1, 3, 5-трифенилбензола при этих реакциях. Так, из фенилацетилена, насыщенного трехфтористым бором и нагретого до 120° в течение 15 минут, был получен 2, 4, 6-трифенилпирилийборфторид⁽³⁾:



* Доложено на сессии Химического института АрмФАН СССР 24.XI.1943 г.

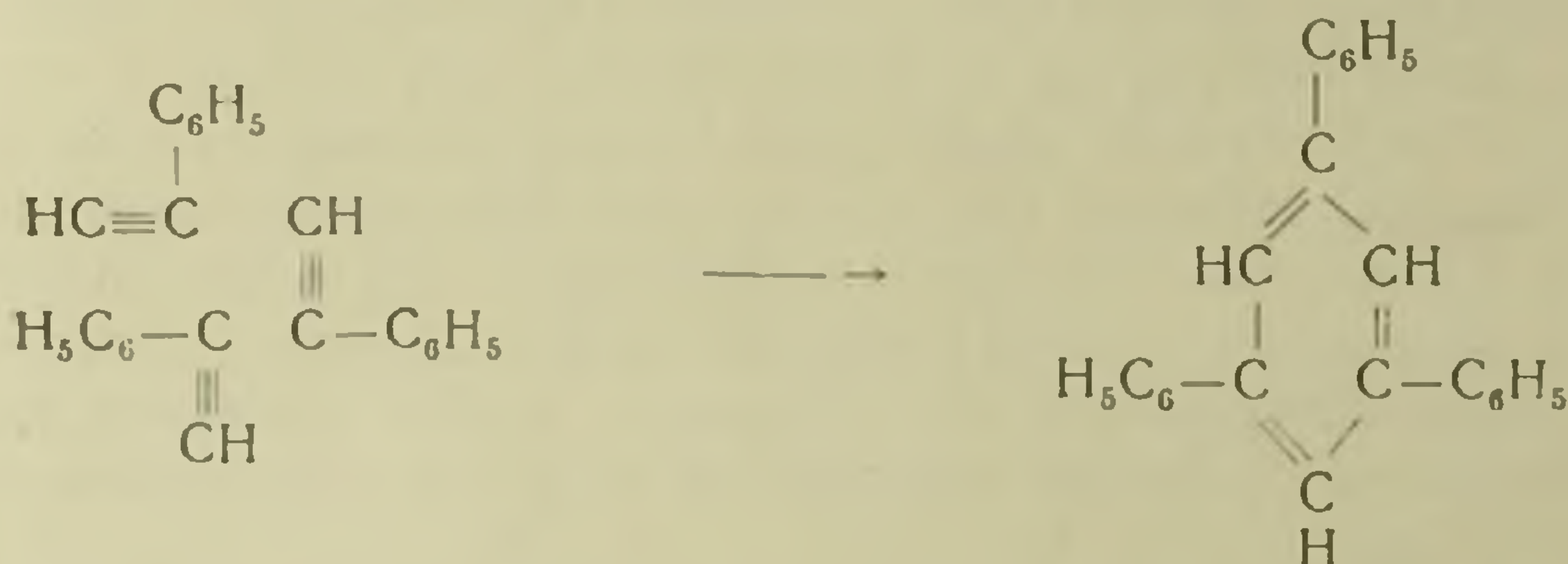
Образования же трифенилбензола при этом не наблюдалось. Лишь при проведении конденсации ацетофенона в аналогичных условиях, но в присутствии эфирата трехфтористого бора, в числе продуктов реакции (2, 4, 6-трифенилпирилийборфторид, бензойная кислота, дипнон) был выделен также и 1, 3, 5-трифенилбензол (⁴). При кипячении фенилацетилена в этаноле в течение одного часа, в присутствии дикарбонилди(трифенилфосфино)никеля, наблюдалась тримеризация углеводорода. Реакция энергично начиналась при 70°; получен 1, 2, 4-трифенилбензол с температурой плавления 109°. 1, 3, 5-изомер не образовался, хотя из фенилэтинилкарбинола, в присутствии того же катализатора, образовался 1, 3, 5-три(α-гидроксibenзил)-бензол (⁵).

Полученные нами кристаллы плавилась при 171—172°. По литературным данным, температура плавления 1, 3, 5-трифенилбензола 172° (⁶). Проба смешения с образцом 1, 3, 5-трифенилбензола с т. пл. 172°, приготовленного нами из ацетофенона, не показала депрессии температуры плавления.

Найдено %: С 93,96; Н 6,07.

C₂₄H₁₈. Вычислено %: С 94,08; Н 5,92.

Таким образом, полученные нами кристаллы представляют собой 1, 3, 5-трифенилбензол, образовавшийся в условиях реакции из трех молекул фенилацетилена:



Образование бензольного кольца тримеризацией замещенного ацетилена под действием эфирата трехфтористого бора в литературе не описано и, таким образом, описывается нами впервые.

Действие эфирата трехфтористого бора на другие ацетиленовые соединения нами исследуется. Подробный материал будет опубликован отдельно.

Вывод. Установлено, что при конденсации фенилацетилена со спиртами в присутствии трехфтористого бора, в качестве катализатора, образуется также значительное количество 1, 3, 5-трифенилбензола, идентичность которого установлена температурой плавления пробы смешения с заведомым образцом и элементарным анализом.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Ֆենիլացետիլենի ցիկլիկ տրիմերացումը

Ֆենիլացետիլենի հետ մեթանոլի և օրգանական թթուների կոնդենսման վերաբերյալ վերջերս զրականության մեջ մի քանի աշխատանքների երևան գալու կապակցությամբ, մենք ցանկանում ենք մինչև մի քանի տարի առաջ ֆենիլ- և տոլիլացետիլենները սպիրտների, գլիկոլների և օրգանական միահիմն թթուների հետ՝ $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -ի ներկայությամբ կոնդենսելու մեր փորձերի տվյալները հրապարակելը, հաղորդել մեր որոշ փորձերի ընթացքում՝ սպասվող հիմնական միացություններից բացի զգալի քանակությամբ բյուրեղական մի ածխաջրածնի գոյանալու մասին, որինակ ֆենիլացետիլենը էթանոլի և օկտանոլի հետ կոնդենսելիս, համապատասխանաբար 75 և 90-ում, բուռն ընթացող սեպտիկայի հետևանքով:

Հայտնի է, որ ացետիլենը և նրա տեղակալված ածանցյալները որոշ պայմաններում գոյացնում են արոմատիկ բնույթի ցիկլիկ միացություններ: Սակայն մինչև այժմ BF_3 -ի կամ $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -ի, ինչպես նաև այլ կատալիզատորների ներկայությամբ ֆենիլացետիլենի հետ դանազան հետադիտողների կատարած սեպտիկաների ընթացքում չի նկատվել 1, 3, 5-տրիֆենիլբենզոլի գոյացում:

Պարզվեց, որ մեր ստացած բյուրեղական նյութը (հ. կ. 172°) 1, 3, 5-տրիֆենիլբենզոլ է:

$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ -ի ներկայությամբ տեղակալված ացետիլենի տրիմերացումով բենզոլի օդակի գոյացում զրականության մեջ չի նկարագրված և, այսպիսով, այն նկարագրվում է մեր կողմից առաջին անգամ:

Ացետիլենային այլ միացությունների վրա այդ կատալիզատորի ազդեցության ուսումնասիրությունը մենք շարունակում ենք: Մանրամասն նյութերը հրապարակենք առանձին:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ С. М. Миллер, Г. Шкапенко, J. Am. Chem. Soc., 77, 5038 (1955). ² А. И. Большухин, В. Л. Житерчук, ЖОХ, 25, 1459 (1955). ³ В. К. Довей, Р. Робинзон, J. Chem. Soc., 1935, 1389. ⁴ Р. К. Эльдерфельд, Те Пиао Кинг, J. Am. Chem. Soc., 76, 5437 (1954). ⁵ И. Д. Розе, Ф. С. Стетхэм, J. Chem. Soc., 1950, 69. ⁶ Д. Форландер, Е. Фишер, Х. Вилле, Ber., 62, 2837 (1929); Одель, Гейнес, J. Am. Chem. Soc., 35, 81 (1913).