

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИФЕНИЛОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

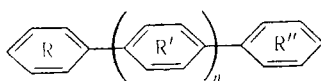
М. С. Шварцберг и И. Л. Котляревский

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1439
I. Синтезы с наращиванием полифениловой цепи	1441
1. Пиролиз	1441
2. Получение полифенилов из ароматических аминов	1443
3. Арилирование перекисями ароматических кислот. Механизм ари- рования	1446
4. Получение полифенилов из галондариллов	1449
5. Обессеривание и деселенизация	1455
II. Синтезы без изменения циклического углеродного скелета молекулы (дегидри- рование)	1455
III. Синтезы без изменения ароматического углеродного скелета молекулы	1462
1. Алкилирование	1462
2. Синтез через жирноароматические кетоны	1463
3. Магнийорганический синтез из галондиполифенилов	1463
4. Удаление функциональных групп	1464
5. Синтез из гетероциклов	1465
IV. Синтезы с изомеризацией и расщеплением циклического углеродного скелета молекулы	1466
V. Синтезы с образованием отдельных звеньев полифениловой цепи (дегидро- циклизация)	1467

ВВЕДЕНИЕ

Полифенилами условно называют соединения, молекула которых представляет цепь замещенных или незамещенных фенильных и фениленовых ядер.

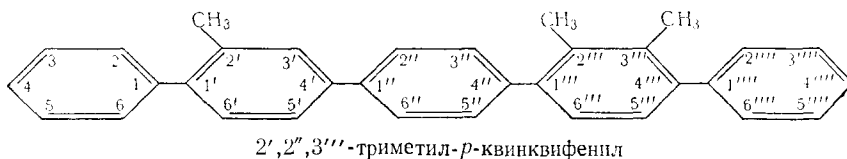


Каждое внутреннее, фениленовое звено молекулы этих соединений несет два ароматических остатка в орто-, мета- или пара-положении один к другому. В зависимости от этого различают полифенилы орто-, мета-, пара-ряда и смешанного типа. Названия отдельных представителей, исключая бифенил, образуются от латинского числительного, соответствующего числу ароматических ядер в молекуле, с прибавлением слова «фенил» (терфенил, кватерфенил и т. д.). При этом перед названием указывается, к какому ряду принадлежит соединение.

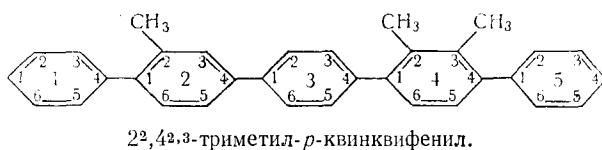
Нумерация атомов углерода в каждом цикле начинается с атома, связанного с предыдущим ядром. В «головном» фенильном радикале счет ведется или от углерода при междуйдерной связи, или от углерода, находящегося по отношению к нему в пара-положении. В первом случае используется штриховой способ обозначения номера ядра, во втором — цифровой. По штриховой схеме цифра перед названием заместителя указывает его положение в цикле, а число штрихов — положение этого цикла в цепи. По цифровой схеме строчная цифра указывает номер цикла, содержащего заместитель, а надстрочная цифра при ней — положение заместителя в нем.

Применение обоих способов номенклатуры иллюстрируется следующим примером.

1. Штриховой способ:

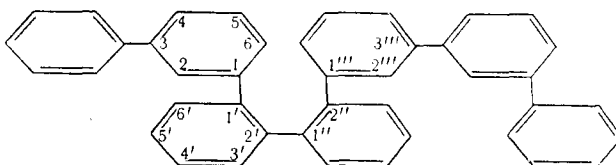


2. Цифровой способ:

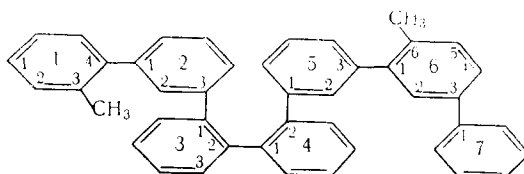


Для многоядерных соединений удобнее пользоваться цифровой схемой¹.

Чтобы дать название полифенилу смешанного типа, обычно выделяют однорядный участок полициклической цепи, который и берется за основу. Например:



Нам представляется, что цифровой способ целесообразно было бы распространить следующим образом и на смешанные полифенилы*:



Надстрочные цифры после названия показывают места присоединения к ядрам (начиная со второго) последующих циклических звеньев молекулы.

Взаимодействие неконденсированных ароматических ядер определяет своеобразное электронное строение полифениловой цепи и придает этим веществам специфические свойства, позволяющие рассматривать полифенилы не просто как замещенные бензолы, а как отдельную группу соединений. Подобно тому как нафталин считают родоначальником ряда конденсированных ароматических систем, бифенил является первым представителем группы линейных ароматических полициклических углеводородов.

Непрерывно возрастающий интерес к полифенилам определяется самим характером их свойств и тем кругом вопросов, с которым связана химия и физика этих соединений (термическая устойчивость, проводимость, оптическая стереоизомерия, механизм радикальных реакций, сцинтилляционная активность и т. д.). В некоторых случаях, однако, синтез

* В обзоре использован наиболее употребительный до настоящего времени штриховой способ номенклатуры

полифенилов заданного строения связан со значительными затруднениями. Так, до сих пор не получены интересные во многих отношениях индивидуальные *p*-полифениловые углеводороды, содержащие в молекуле более 7 ядер. Задача настоящей статьи дать обзор литературы, посвященной синтезу углеводородов этого класса в целом. Получение углеводородов с разветвленной полициклической цепью здесь не рассматривается. По отдельным вопросам синтеза полифенилов в литературе имеется ряд обзоров²⁻⁵.

Существующие методы получения полифениловых углеводородов могут быть разбиты на пять групп:

- I. Синтезы с наращиванием полифениловой цепи.
- II. Синтезы без изменения циклического углеродного скелета молекулы (дегидрирование).
- III. Синтезы без изменения ароматического скелета.
- IV. Синтезы с изомеризацией и расщеплением циклического углеродного скелета.
- V. Синтезы с образованием отдельных звеньев полифениловой цепи (дегидроциклизация).

I. СИНТЕЗЫ С НАРАЩИВАНИЕМ ПОЛИФЕНИЛОВОЙ ЦЕПИ

1. ПИРОЛИЗ

Внимание многих исследователей, начиная с Бертло⁶, привлекла реакция пиролиза бензола.

При пропускании его паров через раскаленную железную, фарфоровую или кварцевую трубку образуется главным образом бифенил, а также смесь продуктов более глубокой конденсации (изомерные терфенилы, трифенилен и др.⁷), уголь, углеводородные газы и водород.

Процесс имеет гетерогенно-каталитический характер. Действительно, материал реактора^{8,9} и величина его поверхности¹⁰ оказывают влияние на выход бифенила. Так, при 825° кварцевая поверхность обладает постоянной удельной активностью и ее увеличение вызывает пропорциональное повышение скорости реакции. Для каталитической реакции характерна миграция атомов или групп на поверхности контакта, поскольку их перемещение в результате тепловых движений промежуточных каталитических комплексов энергетически более выгодно, чем перемещение от собственных тепловых движений. В соответствии с этим Руденко и Казанский¹⁰ наблюдали сплошную рекристаллизацию стеклянной поверхности в сфере реакции, в то время как даже при более высокой температуре в атмосфере N₂ подобные изменения не происходили. Вывод о гетерогенно-каталитическом протекании процесса был сделан также на основании кинетических исследований¹¹.

Особенностью процесса является возможность применения весьма широкого круга катализаторов. В качестве таковых предложены пемза¹²⁻¹⁴, окислы и карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов^{15,16}, графитированные окислы Mo, Mg, Ba, Ca, Ce, Sr, Ti, Zr, Th, W, Mn, Cr, U, Al, V, Be и цинкаты, ванадаты, хроматы, молибдаты, алюминаты, вольфраматы^{17,18}, K₂CO₃, ThO₂ и CoO на пемзе¹⁹, никромовая проволока^{20,21}, шамот и фарфор^{9,22}, активированный уголь¹³ и др. Установлено, что на ход реакции влияет макропористость катализатора²³. Разница в поведении пористых и непористых контактов, вероятно, связана с соотношением двух факторов: площади каталитической поверхности и концентрации водорода, так как повышение последней обуславливает сдвиг равновесия реакции в сторону бензола^{24,25}. Кроме того на пористых катализаторах происходит более интенсивное углеобразование, вследствие которого снижается выход бифенила на прореагировавший бензол. Течение этого побочного процесса определяется также химиче-

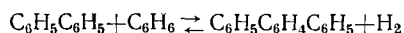
ской природой контакта и материалом стенок аппарата¹⁰. Для уменьшения углеобразования рекомендуется покрытие железных и стальных стенок реактора Se, CoS, K₂Cr₂(SO₄)₄, NiCl₂, CuS, As, Si, Sb, SbCl₃, Sn, Sb₂S₃, Mo, MoS_x, P₂S₅, As₂S₅, SnS_x, ZnS, FeS, Zn, P^{62, 27}, пленкой карбида²⁸ и добавка в бензол 0,1% серы или серусодержащих соединений²⁹.

Многочисленные исследования по пиролизу бензола привели к созданию промышленных способов синтеза бифенила (см.⁹) и терфенила^{30–32}. Например, был разработан метод, заключающийся в том, что пары бензола пропускают через нагретую инертную жидкость (Pb, NaCl, CaCl₂ и т. п.)^{33, 34}, иногда содержащую частично окисленные органические соединения (спирты, эфиры, кетоны и т. п.)³⁵. Обычно применяется двукратное пропускание при 600–650 и 750–800°^{9, 36}. Андрианов, Квитнер и Титова описали способ, который легко может быть осуществлен на аппаратуре, для пиролиза нефти⁹. Катализаторами служат материалы, используемые для футеровки химических установок. Наилучшие выходы (~30% за проход) получены с шамотной глиной и фарфором при 750–800°.

Для увеличения выхода бифенила и снижения температуры реакции может быть применено повышенное давление^{9, 12, 37–39}. Так, при пиролизе в стальной трубчатке давление 10–60 атм позволяет снизить температуру процесса до 625–695°; при этом превращение бензола за проход достигает 20%^{37, 38}.

Промышленная и лабораторная аппаратура для получения бифенила достаточно проста и многократно описана в литературе^{9, 20, 36, 40–43}.

Термические превращения полифениловых углеводородов изучены в меньшей степени, чем пиролиз бензола. Введенский и Фрост^{25, 24} установили, что константы равновесия реакций:



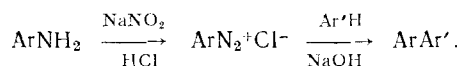
и более глубокой конденсации при 845–920° являются величинами одного порядка. Пиролиз смеси бифенила и бензола при 650–950° дает смесь полифенилов⁴⁴. С другой стороны, терфенил нагреванием в атмосфере H₂ может быть превращен в бифенил и бензол⁴⁵. Подробное исследование термического разложение *p*-терфенила в запаянной трубке⁴⁶. При 279–390° оно происходит за 10 дней лишь на 3%, при 460° уже на 74%, а при 475° скорость пиролиза возрастает еще в 2–3 раза. Продукты реакции, помимо H₂ и газообразных углеводородов, состоят из бифенила (10–20%) и высших полифенилов (50–60%). Среди последних обнаружены *p*-кватер- и *p*-сексифенил, 3-фенил-*p*-терфенил, 3,4'-бис-(*p*-бифенилил)-бифенил, 3-фенил-*p*-кватерфенил и 4,4''-дифенил-*m*-терфенил. Пиролиз эквимольной смеси бифенила и терфенила (480°, 2 дня) дал 30,6% бифенила, 17,3% *p*-терфенила, 5% *m*-кватер- и *m*-квинквифенила, 4% 4-фенил-*m*-кватерфенила, 8% 4-фенил-*m*-терфенила, 5% 3-фенил-*p*-кватерфенила и 30% высших полимеров, в том числе 4,4''-дифенил-*m*-терфенил. Таким образом, конденсация полифениловых углеводородов друг с другом происходит в значительной части в *m*-положение.

Из реакций, близких рассмотренным, следует отметить каталитическую конденсацию ацетилена при 550–725° с образованием смеси продуктов, содержащей бифенил^{47–49}, окисление бензола в паровой фазе, дающее в качестве побочного продукта бифенил^{50–52} и получение полифенилов из бензола в электрическом разряде^{53–56}.

Высокотемпературные превращения акилбензолов более сложны, чем самого бензола и приводят к смеси продуктов, причем полифенилы получают в очень небольших количествах^{57–59}.

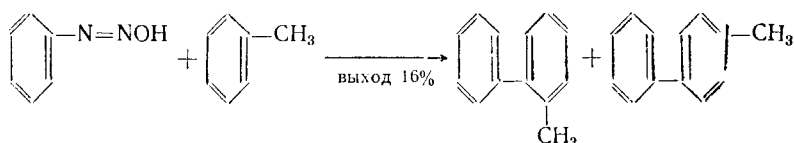
2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛОВ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

а. *Реакция Гомберга*. Полифениловые углеводороды могут быть получены методом, предложенным в 1924 г. Гомбергом и Бахманном⁶⁰. Синтез состоит из двух стадий: 1) диазотирование ароматического амина в водной среде и 2) арилирование ароматического углеводорода:



Арилирование проводят либо в нейтральной, либо в щелочной среде. В первом случае 15—40%-ную щелочь постепенно прибавляют к смеси диазораствора и углеводорода, во втором — раствор диазосоли прибавляют к смеси ароматического углеводорода с достаточным количеством разбавленной щелочи. Реакцию обычно проводят при 0—10°, но в нейтральной среде она протекает достаточно хорошо и при температуре до 30°⁶¹. Выбор способа арилирования, по-видимому, не играет существенной роли^{61, 62}, хотя при наличии в амине электронодонорных заместителей (CH₃ и т. п.) был рекомендован второй вариант⁶³. Применение углеводородов, плавящихся выше 30°, в растворе наталкивается на трудности, связанные с подбором растворителя. Например, из фенолдиазогидрата и бифенила в хлороформе (40°, 10 часов) удалось получить лишь очень небольшое количество *p*-терфенила⁶¹, так как растворитель оказался не вполне инертным по отношению к диазосоединениям.

Характерными чертами метода являются: 1) низкий выход полифениловых углеводородов (10—25%); 2) образование смеси изомеров при арилировании замещенных углеводородов:



(в приведенном примере⁶³ *m*-изомер не был выделен, но его присутствие в продуктах реакции весьма вероятно); 3) наличие побочных процессов восстановления диазогруппы и образования высококипящей смолы, в том числе азосоединений и линейных полифенилов. Например, при взаимодействии бензола с диазотированным *p*-толуидином, кроме основного продукта были обнаружены изомерные 4-метилкватерфенилы⁶⁴, а с мезитидином — 5,7-диметилиндазол и 3-мезитиленазо-5,7-диметилиндазол⁶⁵.

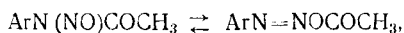
Для уменьшения смолообразования и увеличения выхода полиариллов были сделаны попытки заменить NaOH другими щелочными агентами. Найдено, что при получении бифенила с Mg(OH)₂ и Ca(OH)₂ выход возрастает на 5—10%², с CH₃COONa, наоборот, несколько снижается⁶⁶. Введение в реакционную массу добавок солей лишь в отдельных случаях повышает выход^{61, 67}.

Петит и Татлов⁶⁸ установили возможность получения полифенилов в отсутствие щелочного агента. При прибавлении трифторуксусной кислоты или ее соли к смеси водного раствора хлористого фенолдиазония с бензолом происходит образование бифенила; с разбавлением водной фазы его выход падает. Тот же результат получается, если амин диазотировать в водном растворе трифтор- и трихлоруксусной или перфтормасляной кислот, а затем перемешивать с бензолом. Могут быть применены и твердые диазосоли пергалогенкарбоновых кислот. Авторы предполагают, что диазотированные амины существуют в равновесных ионной и ковалентной формах, причем с ароматическим углеводородом реагирует последняя.

б. *Синтез через нитрозоацетиламины.* Возможность применения ацетата натрия вместо щелочи показывает, что диазоацетаты, подобно диазогидратам, могут реагировать с ароматическими углеводородами. Кюлинг⁶⁹ обнаружил способность арилнитрозоаминнатрия взаимодействовать со смесью ацилхлорида и ароматического соединения с образованием биарилы:



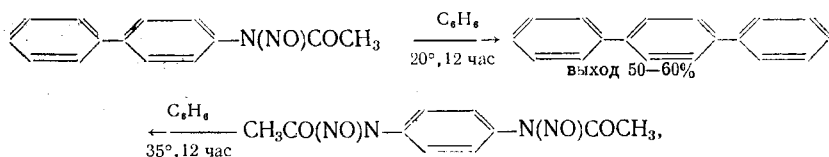
Бамбергер⁷⁰ использовал в качестве арилирующего агента таутомерный диазоацетату нитрозоацетиламины:



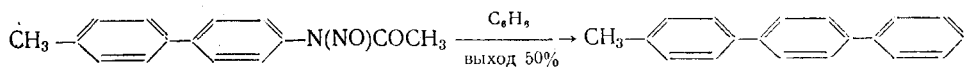
который в дальнейшем и нашел применение в препаративных синтезах.

Нитрозирование ацетилариламинов осуществляется в ледяной уксусной кислоте и уксусном ангидриде при помощи окислов азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$)⁷¹ или нитрозилхлорида в присутствии плавленого ацетата и небольшого количества P_2O_5 ⁷². Кроме того, с этой целью могут быть применены алкилнитриты и NaNO_2 в ангидриде трифторуксусной кислоты⁶⁸. Вместо ацетиламинов могут быть использованы другие ациламины^{71, 73}. Будучи растворен в ароматическом углеводороде, ацетилнитрозоарил-амин при комнатной температуре полностью реагирует с ним за 12—48 часов. Более энергично реакция протекает при повышенной температуре, но выход биарила обычно падает^{70, 74}. Поэтому при нагревании (35—60°) синтез проводят только с достаточно устойчивыми нитрозо-соединениями^{1, 71, 73, 75}. Выход продукта, как правило, выше, чем в реакции Гомберга (20—70%); при работе с большими количествами реагентов он несколько снижается благодаря усилившемуся смолообразованию^{62, 74}.

Обычно к получению полифенила заданного строения, как и в реакции Гомберга, ведут несколько путей, причем выбирают тот из них, который позволяет избежать смеси изомеров^{76–79}. Например, *m*- и *p*-терфенил синтезируют как из *N*-нитрозоацетиламинобифенилов, так и из *N,N*-динитрозодиацетилфенилендиаминов^{72, 73, 80, 81},



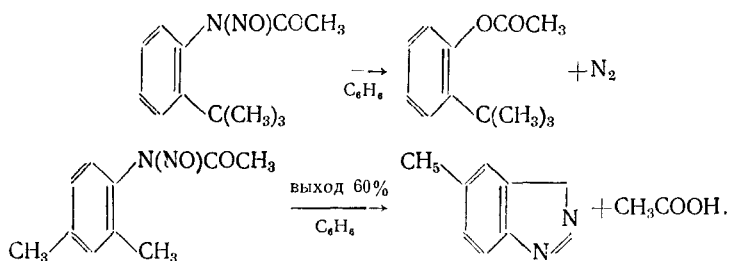
но для получения несимметричных 2- и 4-метил-*p*-терфенила пригодны только соответствующие бифениламины⁷⁵:



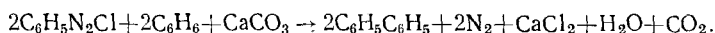
Если вторым компонентом служит замещенный ароматический углеводород, то образуется смесь всех возможных изомеров. Так как в алкилбензоле имеется два *o*- и *m*- и одно *p*-положение, то «нормальное» распределение изомеров должно бы соответствовать 40, 40 и 20%. Продукт взаимодействия нитрозоацетанилида с толуолом состоит из 62% *o*-, 20% *m*- и 18% *p*-метилбифенила⁷⁶. Следовательно, в реакции арилирования метильная группа в молекуле толуола относительно активизирует *o*- и дезактивирует *m*-положение (*o*-, *p*-ориентант). Переход к кумолу и трет.-бутилбензолу связан с изменением соотношения *o*- и *m*-изомеров. Полученный изопропилбифенил содержит 26% *o*-, 53% *m*- и 21% *p*-за-

мещенного, трет.-бутилбифенил соответственно 15, 63 и 22% (приближенно). Уменьшение *o*-замещения, вероятно, объясняется пространственными затруднениями. *m*-Ориентирующее влияние изопропильной и трет.-бутильной групп при постоянном количестве *p*-изомера может быть отнесено за счет преобладания индукционного влияния над эффектом сопряжения в ходе взаимодействия.

Следует отметить, что не все нитрозоацетилариламины взаимодействуют с ароматическими углеводородами. Так, N-нитрозоацетил-*o*-трет.-бутилфениламин в бензоле превращается преимущественно в *o*-трет.-бутилфенилацетат⁷⁶, а N-нитрозоацетил-2,4-ксилидин — в 5-метил-индазол⁷⁷:

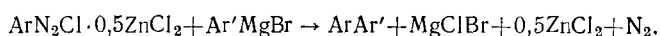


в. *Синтез непосредственно из диазосолей.* Сухие соли арилдиазония при нагревании реагируют с избытком ароматического углеводорода⁸². Разложением хлористого фенилдиазония в смеси бензола и ацетона с мелом (для нейтрализации) получают до 25% бифенила⁸³:

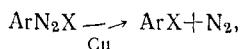


Реакция может быть проведена при комнатной температуре прибавлением к смеси реагентов цинковой пыли, причем возможно применение вместо хлористого арилдиазония его двойной соли с ZnCl_2 . При повышенной температуре хорошим катализатором является AlCl_3 ^{82, 84}.

Стабилизированные диазосоли в эфире взаимодействуют и с магний-галоидарилами^{85, 86}:



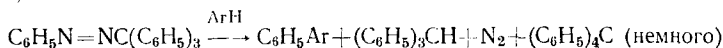
В некоторых случаях биарилы могут получаться только за счет арильных групп исходной соли. Реакция Гаттермана, заключающаяся в разложении диазосолей в присутствии порошка меди



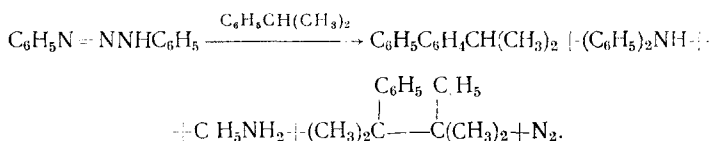
в спиртовой среде приводит к получению биарил⁸⁷. С увеличением количества спирта растет образование линейных полифенилов с большим числом ядер в цепи. В этих условиях сульфат фенилдиазония дает 16,8% бифенила, ~7,8% *p*-терфенила, 5,5% *p*-кватерфенила и 0,8% *p*-квинквифенила⁸⁸. При замене спирта безводной муравьиной кислотой (диазотирование проведено в уксусной кислоте) образуется 10,3% бифенила и 24,8% *p*-полифенилов⁸⁹. Бифенил был синтезирован с выходом 50% действием медного порошка на фенилдиазосульфат в уксусном ангидриде⁹⁰. Небольшое количество бифенила (до 5%) было выделено при разложении суспензии фенилдиазохлорида в ацетоне в присутствии различных элементов (Ag, Au, Cd, Sn, Pb, Ni, Bi, В и др.)⁸³, а также при восстановлении стабилизированных диазосолей магниорганическими соединениями, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot 0,5\text{ZnCl}_2$, магнибромэтилом⁹¹.

г. *Другие методы.* Фенилазотрифенилметан при термическом распаде в бензоле образует небольшое количество бифенила⁹². Реакция происходит с участием растворителя и потому в толуоле получается смесь изомерных метилбифенилов⁹³. Этот процесс, интересный в теоретическом

отношении, по-видимому, не может быть использован в препаративных целях, поскольку лишь одна фенильная группа исходного соединения (22% по весу) входит в молекулу биарила (не учитывая образования $(C_6H_5)_4C$):



В равной степени сказанное относится к триазенам ($RN=N-NR'R''$). При нагревании 4%-ного раствора диазоаминобензола в кумоле (150—160°, 40 часов) получают среди прочих продуктов изопропилбифенилы⁹⁴:



Из 1-фенил-3,3-диметилтриазена в алкилбензолах с выходом 18—22% образуются изомерные замещенные бифенилы⁷⁶, причем практически в том же соотношении, что и при фенилировании нитроацетанилидом. 1-о-Толлил-3,3-диметилтриазен в кипящем бензоле с уксусной кислотой дает 9% 2-метилбифенила и 21% индазола⁹⁵.

Образование полифениловых углеводородов нередко происходит и при дезаминировании ариламинов. Так, фенилдиазотат натрия при восстановлении спиртом превращается на 50% в бензол и на 25% в бифенил⁹⁶. Если дезаминирование ведет с фосфорноватистой кислотой, то в качестве побочных продуктов образуются 9,1% бифенила и 2,6% *p*-терфенила⁹⁷. Интересно, что при действии на бисдiazосоединение из бензидина активированной меди или аммиачного раствора закиси меди с целью получения высокомолекулярного продукта удалось получить только азотсодержащий полимер предполагаемого строения^{98–100}:

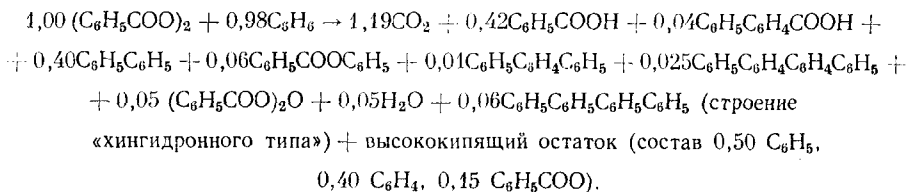


3. АРИЛИРОВАНИЕ ПЕРЕКИСЯМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ.
МЕХАНИЗМ АРИЛИРОВАНИЯ

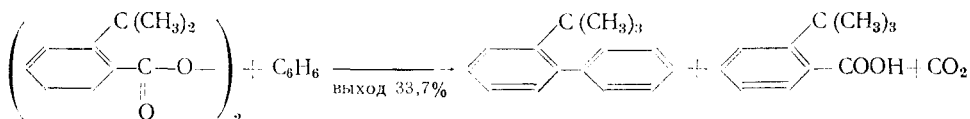
Гелиссен и Херманс¹⁰¹ показали, что главными продуктами взаимодействия перекиси бензоила с кипящим бензолом являются бифенил и бензойная кислота. С перекисями монозамещенных кислот получают только монозамещенные бифенилы. Таким образом, основная реакция может быть представлена уравнением:



В действительности же реакция протекает много сложнее. Авторами наряду с бифенилом (выход 26%) и бензойной кислотой было выделено заметное количество *p*-кватерфенила, фенилбензоата и *p*-терфенила. Если реакция проведена при 78° и начальной концентрации перекиси 2—10%; состав продуктов соответствует следующему стехиометрическому уравнению¹⁰²:



Выбор реагентов для синтеза определяется теми же соображениями, что и в ранее рассмотренных методах арилирования. Например, индивидуальные трет.-бутилфенилы можно получить, исходя из замещенных перекисей, но не из трет.бутилбензола ⁷⁹.



С замещенными ароматическими углеводородами всегда образуется смесь изомеров. Так, расплавленный бифенил с перекисью бензоила дает (78°, 13 часов) 64% изомерных терфенилов ¹⁰³.

Количественное соотношение изомеров, получаемых при фенилировании данного углеводорода различными агентами (перекись, нитрозоацетанилид и т. п.), не зависит от выбора последних и характеризует направляющее действие заместителя в реакции этого типа ⁷⁶. Для оценки влияния заместителя на реакционную способность углеводорода в целом сравнивают скорости фенилирования замещенного углеводорода и бензола. Реакция с перекисью бензоила особенно удобна для этой цели ¹⁰². Относительную скорость измеряют методом «конкурирующего замещения» ¹⁰⁴. Для этого перекись разлагают в избытке эквимолекулярной смеси бензола и изучаемого углеводорода (обычно при 80°). Избыток фенилируемых соединений должен быть достаточно велик, чтобы различная скорость исчезновения компонентов незначительно нарушала молярный состав смеси. Тогда:

$$K_H^R = \frac{\text{константа скорости фенилирования } \text{C}_6\text{H}_5\text{R}}{\text{константа скорости фенилирования } \text{C}_6\text{H}_6} = \frac{\text{количество } \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{R}}{\text{количество } \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5}$$

Две отдельные характеристики влияния заместителя (соотношение изомеров и K_H^R) могут быть объединены в одну, выражаемую факторами парциальной скорости.

Фактором парциальной скорости (F) называется число, показывающее во сколько раз замещение при данном углеродном атоме происходит быстрее, чем при углеродном атоме бензола. Скорость замещения в алкилбензоле равна сумме скоростей замещения в двух орто-, двух мета- и одном пара-положении:

$$V = 2V_o + 2V_m + V_p$$

Скорость реакции при каждом углероде в бензоле принята за единицу и, следовательно, общая скорость равна 6. Отсюда для $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$:

$$6K_H^R = 2F_o + 2F_m + F_p$$

и

$$F_p = \frac{6K_H^R c}{100}, \quad F_m = \frac{3K_H^R b}{100}, \quad F_o = \frac{3K_H^R a}{100},$$

где a , b , c — процентное содержание изомера в смеси.

Если $R = \text{C}_6\text{H}_5$, то число одноименных положений в углеводороде удваивается и потому:

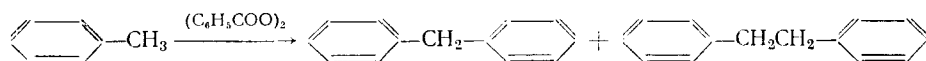
$$F_p = \frac{3K_H^{\text{C}_6\text{H}_5} c}{100}, \quad F_m = \frac{3}{2} \frac{K_H^{\text{C}_6\text{H}_5} b}{100} \text{ и } F_o = \frac{3}{2} \frac{K_H^{\text{C}_6\text{H}_5} a}{100}.$$

Данные, полученные в различных работах, суммированы в таблице.

Влияние заместителя в углеводороде на скорость его фенилирования

R	K_{H}^{R}	Количество изомеров, %			F_o	F_m	F_p	Ссылки на литературу
		<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>				
CH ₃	1,9	62—70,8	16,7—21	12,4—17	3,5—4,0	1,0—1,2	1,4—1,9	76,77,105,106
C ₂ H ₅	1,2	50	25	25	1,8	0,9	1,8	77,106
(CH ₃) ₂ CH	0,87	10—29	50—60	21—30	0,3—0,8	1,3—1,6	1,1—1,6	106,76,77
(CH ₃) ₂ C	0,87	17—24	49—62	22—27	0,5—0,6	1,3—1,6	1,1—1,4	76,77,79
C ₆ H ₅	4,0	48,5	23	28,5	2,9	1,4	3,4	107
1,2CH ₃ , CH ₃		63		37				77
1,4(CH ₃) ₂ C, (CH ₃) ₂ C	0,63		100			0,95		79

Результаты исследований свидетельствуют о гомолитическом характере реакций арилирования как перекисями, так и азотсодержащими соединениями^{62, 77, 108} (подробно см.¹⁰⁹). В самом деле, в отличие от реакций электрофильного замещения ориентанты второго рода (NO₂ и т. п.) в этом случае активируют ядро и направляют вступающую арильную группу в *o*- и *p*-положения. Как видно из приведенной таблицы, различия в реакционной способности *o*-, *m*- и *p*-положений сравнительно невелики, в то время как при гетеролитическом замещении, когда место вступления контролируется зарядом частицы и чередующейся полярностью замещенного ароматического цикла, разница значительно существеннее. О гомолитическом механизме говорит и получение в качестве побочных продуктов полифенилов и соединений, образующихся в результате воздействия атакующего агента на боковые цепи арилируемого углеводорода^{76, 77, 106}:

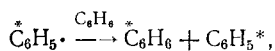


Гомолитическое взаимодействие вообще может происходить несколькими путями¹¹⁰: 1) генерируемые радикалы переходят в объем, давая промежуточный комплекс с субстратом; при этом возможны цепные процессы за счет отрыва периферийного атома радикалом — передача радикала $\text{R}\cdot + \text{X} : \text{Z} \rightarrow \text{R} \cdot \text{X} : \text{Z}$; $\text{R}\cdot + \text{X} : \text{Z} \rightarrow \text{R} : \text{Z} + \text{X}\cdot$ 2) исходные реагенты образуют промежуточный комплекс $\text{R} : \text{S} + \text{X} : \text{Z} \rightarrow \text{R} : \text{SX} : \text{Z}$; 3) соединение $\text{K} : \text{S}$, будучи сольватировано, распадается на радикалы, которые рекомбинируются без выхода в объем растворителя; аналогичное явление наблюдается и на поверхности мелкоизмельченных металлов¹¹¹.

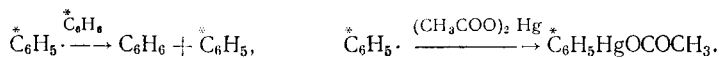
Хей и другие^{62, 92} постулировали свободно-радикальный механизм арилирования. В подтверждение были приведены следующие факты: а) способность арилирующих агентов к спонтанному разложению в отсутствие второго компонента; б) постоянство скорости мономолекулярного распада фенилдиазоацетата в различных растворителях (фактически константы скорости не одинаковы, а являются величинами одного порядка^{62, 74}: в бензоле $K_{20^\circ} = 0,00461$, *m*-ксилоле 0,00466, толуоле 0,00344, мезитиле 0,00507, четыреххлористом углеводе 0,00405 и т. д.); в) независимость соотношения получаемых изомерных полифенилов от фенилирующего агента, а, следовательно, и от температуры реакции, которая определяется выбором агента.

Однако вывод о свободно-радикальном механизме не единственно возможный¹¹². Более того, при помощи меченых атомов показано^{110, 111}, что если при распаде перекиси бензоила в системе действительно возникают свободные фенил-радикалы, то арилирование нитрозоацетанилидом, по-видимому, протекает по скрыто-радикальному механизму. Для доказательства появления свободных радикалов использован их обмен с бен-

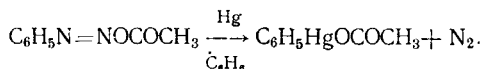
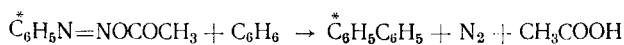
золом. В случае перекиси бензоила часть «первичных» радикалов переходит в бензол:



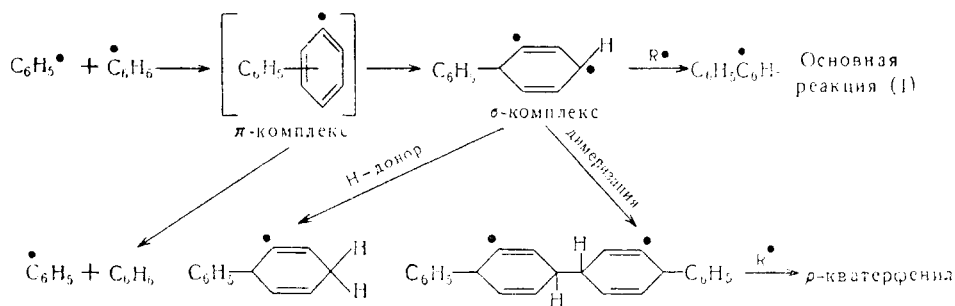
а образующиеся при этом радикалы из растворителя могут быть уловлены ацетатом ртути:



В случае же нитрозоацетанилида передачи радикалов не обнаружено:



Таким образом, арилирование перекисью бензоила происходит следующим путем: распад на радикалы, присоединение радикала к молекуле углеводорода и отрыв атома водорода другим радикалом^{113, 114}. При присоединении радикала, вероятно, первоначально образуется π -комплекс, который либо переходит в σ -комплекс, либо внутри него идет передача радикала¹¹⁰. Выделение из продуктов реакции 1,4-дигидробифенила и 1',4',1'',4''-тетрагидро-*p*-кватерфенила¹¹⁵ и исследования при помощи меченых C^{14} -соединений позволяют представить ход реакции следующей схемой¹¹⁶:



p-Терфенил, вероятно, образуется из бифенила по реакции, аналогичной реакции (I)^{116, 117}.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛОВ ИЗ ГАЛОИДАРИЛОВ

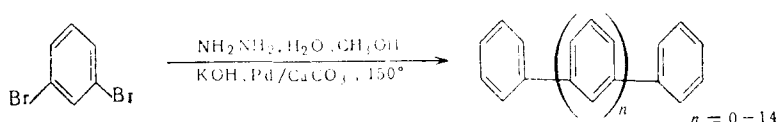
а. *Восстановление на палладиевом катализаторе.* Буш и сотрудники^{118, 119} установили возможность получения полифениловых углеводов восстановлением галоидариллов 4—6%-ным раствором щелочи в метаноле на катализаторе Pd/CaCO_3 при повышенной температуре (до 135—150°). Из бромбензола этим путем с выходом 35% получается бифенил¹²⁰. Разбавление метанола водой приводит к увеличению выхода до 50,4%, а добавка гидразингидрата — до 75%^{118, 119}.

Образование биариллов прежде всего зависит от специфики катализатора, выбора восстановителя и наличия достаточного количества сильной щелочи. Отравление катализатора небольшим количеством никелевых или медных солей, не оказывая влияния на параллельно протекающее восстановление бромбензола в бензол, снижает выход бифенила до 5% и менее. На никелевом, платиновом, медном катализаторах и даже на палладии, нанесенном на поливиниловый спирт, бифенил не

Примечание: Положение меток и радикалов в схеме на стр. 1449 ошибочно обозначено одинаковым знаком.

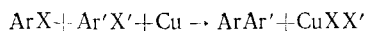
образуется вообще. Метанол как восстановитель не может быть заменен ни этиловым, ни изопропиловым спиртом, что, вероятно, объясняется различиями в легкости их дегидрирования и действием продуктов конденсации получающегося альдегида или кетона на катализатор¹²⁷. В присутствии гидразина, которому приписывается роль агента, связывающего альдегид, кроме метанола, пригодны этанол и диоксан¹¹⁹.

Рассматриваемым методом был осуществлен синтез высших полифенилов¹¹⁹. Из *p*-дибромбензола в автоклаве при 150° получен 21% бифенила, 14% *p*-терфенила, 10% *p*-кватерфенила, 2% *p*-квинкифенила, 0,7% *p*-сексифенила и 0,2% *p*-септифенила. *m*-Дибромбензол дал с выходом 86% *m*-цепочечные углеводороды, содержащие до 16 ароматических циклов в молекуле.



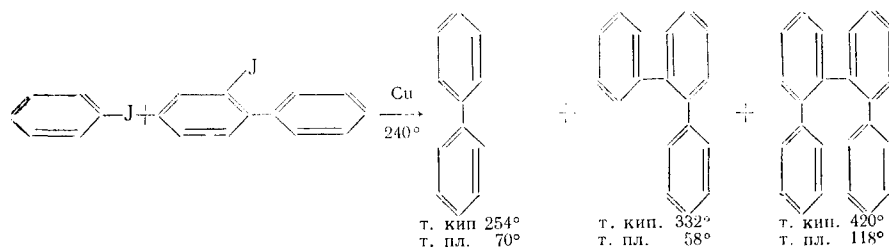
Механизм реакции изучен недостаточно. Предполагается промежуточное возникновение и рекомбинация радикалов на поверхности катализатора¹²⁰.

б. Реакция Ульмана. Реакция Ульмана¹²¹, заключающаяся в отнятии галогена от двух молекул галоидарила при помощи меди,— один из наиболее употребительных методов получения полифениловых углеводородов^{1, 81, 118, 121-144}.

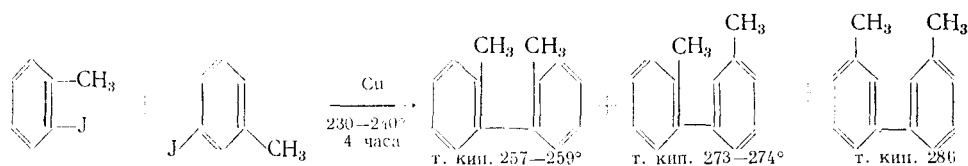


В зависимости от реакционной способности ArX (X —обычно J) синтез проводится при 200—330°, если необходимо в запаянной трубке¹²¹ или автоклаве¹³⁷. Применение растворителя позволяет избежать местных перегревов и в некоторых случаях повышает выход биарила. Например, в кипящем диметилформамиде (72 часа) выход 3,3'-диметилбифенила из *m*-йодтолуола составляет 55%¹²², в то время как без растворителя (205—240°, 3 часа) только 35%¹²¹. Наличие в исходных соединениях заместителей в положениях 2,6, создавая пространственные затруднения, снижает выход биарила. Так, 2,6-диметилйодбензол превращается в диксилл при 240—265° лишь на 21%¹²⁵, а выход бимезитила не превышает 12,5%^{121, 126}.

Получение несимметричных полифениловых углеводородов этим способом связано с дополнительными трудностями, которые вызваны получением смеси трех продуктов. Положение облегчается, если в результате реакции получается смесь полифенилов с различным числом ядер¹³⁰:



В противном случае разделение углеводородов весьма затруднительно. Например, из смеси *o*- и *m*-йодтолуола было получено 3 дитолила¹³⁷:



Перегонкой достаточно чисто удалось отделить лишь 2,2'-изомер. Две другие фракции содержали смесь 2,3'- и 3,3'-битолила и были разделены только после окисления в бифенилдикарбоновые кислоты. Интересные синтетические возможности открывает применение дизамещенных галоидариллов. Так, взаимодействием 4,4'-дйодбифенила и 4-йодбифенила с выходом 24,4% был синтезирован *p*-сексифенил¹⁴³, а 3,3'-диметил-4,4'-дйодбифенил в α -метилнафталине был превращен в высшие полиарилы с молекулярным весом 1000—300 000, но, вероятно, разветвленного строения^{141, 142}.

Попытки заменить применяющуюся в реакции медь другими металлами (Mg, Zn, Fe, Ag) были безрезультатны¹²¹. Однако в синтезе некоторых многоядерных углеводородов эффективным оказалось серебро^{89, 123, 143}. Например, при его помощи 4-йод-*p*-терфенил при 330° конденсируется в *p*-сексифенил¹²³. С медью же при 300° реакция протекает вяло, и только специально активированная медь дает небольшое количество целевого продукта¹⁴³.

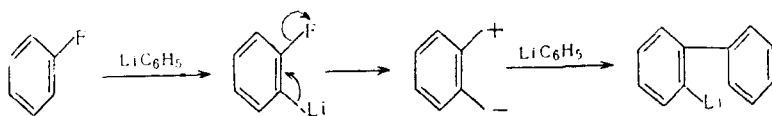
Механизм реакции Ульмана окончательно не выяснен. Если при взаимодействии йодбензола с медью в реакционную массу ввести этилбензоат, то наряду с другими продуктами, получаются эфиры 2- и 4-бифенилкарбоновой кислоты¹⁴⁵. На этом основании было сделано предположение о свободно-радикальном характере процесса. Отсутствие же характерных побочных полимерных веществ и ряд других фактов³ говорит или в пользу рекомбинации радикалов на поверхности раздробленного металла, или о протекании реакции через стадию активного комплекса без генерации кинетически независимых частиц. Не исключается и возможность образования промежуточных медьорганических соединений.

в. Реакция Вюрца — Фиттига. Несмотря на то, что конденсация галоидариллов при помощи щелочного металла известна уже около 100 лет^{146, 147}, этим методом синтезировано сравнительно небольшое число полифениловых углеводородов. Пожалуй, наиболее интересные результаты получены при применении в синтезе дигалоидариллов^{148—152}. Например, поликонденсация дихлорбензола при помощи натрия или жидкого сплава натрия с калием KNa_2 позволяет получить полимерный продукт, так называемый «полифенил»^{151—152}. Сплав постепенно вводят в кипящий раствор *p*-дихлорбензола в диоксане и после продолжительного нагревания реакционной массы выделяют с выходом 80% полимер, ~90% которого растворимо в бензоле. Растворимый полифенил имеет молекулярный вес порядка 2700—2800 (± 500) и содержит $4,9 \pm 0,9$ атома хлора на моль. Таким образом, молекула состоит в среднем из 34 бензольных ядер, часть которых, по-видимому, имеет хиноидную структуру. Предполагается, что ядра соединены между собой в *p*-положении¹⁵¹, вероятна разветвленность молекулярной цепи¹⁴¹. «Полифенил» обладает высокой термостойкостью, но хрупок. Жесткость полимерной цепи и хрупкость в настоящее время препятствуют его практическому применению^{153, 154}.

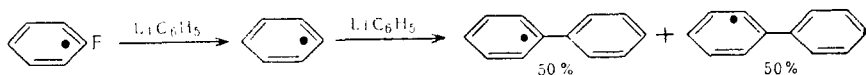
Кроме незамещенного полифенила, был получен и метилированный полимер^{141, 142}. 3,3'-Диметил-4,4'-дйодбифенил конденсировался натрием в толуоле; продукт реакции частично растворим в бензоле и имеет разветвленную цепочечную молекулу.

Синтез Вюрца — Фиттига состоит из двух стадий: 1) образование арилнатрия и 2) его взаимодействие с галоидариллом¹⁵⁵. Вторая стадия синтеза сопровождается образованием ряда побочных продуктов^{156—158},

таких как *о*- и *р*-терфенил, трифенилен и углеводородная смола^{130, 157, 159}. Что касается самого процесса образования арилнатрия, то ArBr , по-видимому, последовательно реагирует с двумя соседними атомами натрия с возникновением радикалов на металлической поверхности^{156, 160}. Реакцию металлоорганических соединений с галоидарилами на примере фениллития исследовал Виттиг с сотрудниками^{156, 161}. Совершенно неожиданно из всех галоидбензолов наиболее реакционноспособным оказался фторбензол, несмотря на общеизвестную инертность в нем атома фтора. В одинаковых условиях выход бифенила из фторбензола был в 8 раз больше, чем из йодбензола. При помощи бензофенона удалось уловить промежуточный продукт реакции — 2-литийбифенил. Вероятно, индуктивное влияние сильно электроотрицательного фтора повышает подвижность атома водорода в *о*-положении исходного галоидарила и он замещается литием. Замена водорода значительно более электроположительным литием приводит к отщеплению аниона F^- и образованию дегидробензола, который и конденсируется со второй молекулой фениллития.



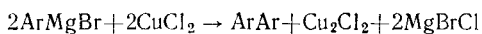
Характер образующейся связи в кольце дегидробензола точно не установлен. При помощи меченых атомов показано¹⁶², что 50% молекул фениллития присоединяется в положение, ранее занимаемое фтором, и 50% — в *о*-положение к нему. Это позволило сделать предположение об образовании нового π -электронного облака в плоскости бензольного кольца.



Материалы, связанные с изучением дегидробензола, подробно рассмотрены Виттигом¹⁶³.

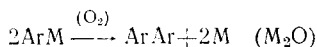
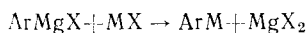
г. *Магнийорганический синтез*. Выше отмечалось, что попытка Ульмана использовать магний для получения бифенила из йодбензола была неудачна. Можно было предположить, что готовый реагент Гриньяра будет взаимодействовать с галоидариллом. Однако кипячение магнийбромбензола с йод- или бромбензолом в эфире, толуоле и без растворителя (140—180°) привело к образованию бифенила лишь с очень низким выходом (до 10—13%)^{164, 165}. Выход удалось несколько повысить проведением синтеза при 150—200° в автоклаве¹⁶⁶. Но лишь применение некоторых галогенидов металлов позволило создать препаративные способы получения полифенилов из магнийорганических соединений.

Один из них состоит в окислении ArMgX стехиометрическими количествами солей. Реакцию обычно проводят в кипящем эфире при помощи CuCl_2 ^{124, 126, 134, 167—170}, AgBr ^{171, 172}, MoCl_5 ¹⁷³, CoCl_2 ¹⁶⁷, CrCl_3 ^{168, 169} и др.¹⁷⁴.



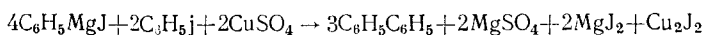
Предварительное приготовление реагента Гриньяра не всегда необходимо и даже иногда нежелательно. Например, в то время как выход *р*-кватерфенила из 4-магнийбромбифенила составляет 52%, кипячением смеси 4-бромбифенила с магнием и CuCl_2 в эфире получают 63% про-

дукта¹²⁴. Реакция окисления протекает в две стадии^{175, 176}:

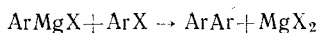


Взаимодействием $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$ с CuJ при 0° в атмосфере N_2 была получена фенилмедь¹⁷⁵. При разложении (230°), окислении воздухом и при других превращениях она дает бифенил. Подобным образом ведет себя и фенилсеребро, приготовленное из $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и AgBr при -18° ^{175, 176}.

Интересный факт был установлен при использовании в качестве окислителя сульфата меди¹⁶⁸. Благодаря чрезвычайно низкой растворимости в эфире он с большим трудом реагирует с магниййодбензолом. После же прибавления йодбензола к реакционной смеси гладко происходит образование бифенила по уравнению:

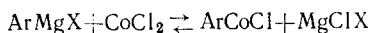


Таким образом, половина исходного магниййодбензола окисляется не солью металла, а йодбензолом. Независимо от этого наблюдения метод синтеза полифенилов окислением ArMgX галоидсодержащими соединениями в присутствии небольших количеств солей металлов был открыт в процессе поисков активаторов реакции:

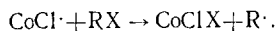


Михайленко и Засыпкина¹⁶⁵ нашли, что избыток бромбензола при кипячении в эфире в течение 11 часов с магнием и FeCl_3 (4 мол. %) дает бифенил с количественным выходом. С катализатором CuCl_2 выход составляет 65%. Позже Карашем и Фильдсом¹⁷⁷ эта реакция была исследована подробно и предложен ее механизм (об исследованиях реакции Гриньяра Карашем и сотрудниками см.¹⁷⁸). В присутствии 2,5—7 мол. % CoCl_2 и бромбензола (0,74—0,88 моля) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ на 83—86% превращается в бифенил. В молекулу последнего не входят фенильные группы бромбензола, который с успехом может быть заменен алкил- и арилгалогенидами^{177, 179, 180}. В соответствии с этим из *p*-магний-бромтолуола с бромбензолом и CoCl_2 получают 95% 4,4'-диметилбифенила¹⁷⁷.

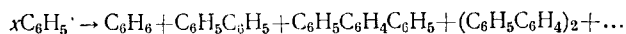
Предполагается следующая схема процесса:



Галогенпроизводное реагирует с субгалогенидом кобальта, регенерируя соль двухвалентного металла и образуя радикал:



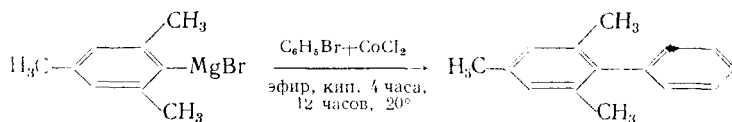
Побочные продукты синтеза обязаны своим существованием дальнейшим превращениям этого радикала. Так, при взаимодействии $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ и CoCl_2 образуются 44% C_6H_6 , 3% $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ и 11% других полифенилов¹⁷⁹.



Если же окислителем является галоидный алкил, то высококипящих полифенилов в продуктах реакции не содержится. В отсутствие RX субгалогенид кобальта может диспропорционироваться и окисляться кислородом воздуха.

На основании схемы Караша не следует исключать возможности образования в этой реакции и несимметричного продукта, что, по-видимо-

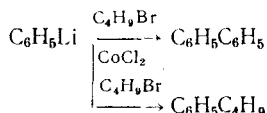
му, связано с радикальным механизмом распада арилкобальтхлорида. Например, сочетанием магнийброммезитилена с бромбензолом, взятым с 4-кратным избытком был синтезирован фенилмезитилен (выход 18,4%)¹⁶⁷:



Кроме CoCl_2 , FeCl_3 и CuCl_2 , в качестве активаторов могут быть использованы NiCl_2 , FeCl_2 и др.^{177, 181}. Следует отметить, что реакция Гриньяра оказалась малопритодной для синтеза метилированного полифенила из 4,4'-дйод-3,3'-диметилбифенила и 2,5-дибромтолуола¹⁸². Коршак^{183, 184} обнаружил и изучил случай получения полифенилов из магнийгалондариллов и гексахлорэтана без добавления солей: $2\text{ArMgX} + \text{C}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{ArAr} + \text{MgXCl} + \text{C}_2\text{Cl}_4$. Этим путем из магнийбромбензола при 22° получают 35% бифенила.

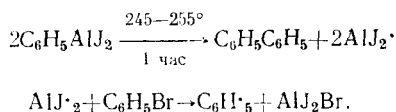
Благодаря промежуточному образованию радикалов раствор реактива Гриньяра в присутствии гексахлорэтана более энергично инициирует полимеризацию стирола.

д. *Получение полифенилов из других металлоорганических соединений.* Аналогично реагентам Гриньяра ведут себя и некоторые другие металлоорганические соединения. Например, фениллитий окисляется бромистым бутилом с CoCl_2 , давая 67% бифенила, в то время как в отсутствие соли идет обычный синтез Вюрца — Фиттига¹⁸⁰:



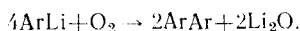
2,2'-Дилитийбифенил в присутствии TiCl_4 , CuCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 или CoCl_2 образует смесь ароматических углеводородов, в том числе бифенил (до 79%), *о*-кватерфенил (до 38%), *о*-сексифенил (до 8%) и *о*-октафенил (до 1,4%)¹⁸⁵.

Вдовцова и Цукерваник¹⁸⁶ показали, что дйодид фенилалюминия при нагревании с бромбензолом в бензоле превращается на 97,7% в бифенил.



Как и в опытах Караша, выделены *p*-терфенил, *p*-кватерфенил и *p*-квинквифенил. При замесе бромбензола *p*-хлор- или *p*-бромтолуолом метилбифенилы не образуются, а бифенил остается основным продуктом реакции (выход до 30%).

Кроме галогидпроизводных при окислении металлоорганических соединений в полифенилы может быть использован и кислород. Так, фенил и *p*-бифениллитий в эфире окисляются соответственно в бифенил (выход 65%) и *p*-кватерфенил (85%)¹⁸⁷:



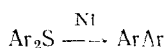
Фениллитий и трифениллитий при окислении кислородом в бензоле, наряду с фенолом (17—26%), дают 20—25% бифенила^{188, 189}.

Термическое разложение трифенилталлия^{190, 191} и тетрафенилхромойдида¹⁹² и каталитическое разложение дифенилртути и тетрафенилсвинца

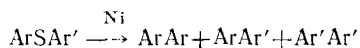
в присутствии Pd и других металлов^{193, 194} приводит к образованию бифенила. Биарилы являются также продуктами фотохимических реакций (например, ^{195–198}) и некоторых сложных реакций, таких как взаимодействие арилнатрия (-лития) с N₂O¹⁹⁹, магнийгалоидариллов с нитроароматическими²⁰⁰ и азоксисоединениями²⁰¹ или с йодарилдихлоридами²⁰² и т. д. Во многих металлоорганических синтезах наблюдается их побочное образование и иногда в значительных количествах (например, ^{203–208}).

5. ОБЕССЕРИВАНИЕ И ДЕСЕЛЕНИЗАЦИЯ

Обессеривание тиоэфиров, дисульфидов, тиофенолов и их сложных эфиров скелетным никелем или никелевым катализатором Сабатье при достаточно высокой температуре приводит к получению биариллов²⁰⁹:

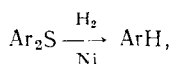


Реакцию проводят при 15-часовом нагревании в запаянной трубке в присутствии бензола или без него. Образование бифенила в значительной степени происходит уже при 180°. Дифенилдисульфид, превращающийся при 140° на 84–87% в дифенилсульфид, при 180° дает 54%, а при 220° 65–85% бифенила. Если исходное соединение содержит два различных арильных радикала, или взята смесь двух веществ, то одновременно получают три углеводорода:



В некоторых случаях из смолистых продуктов реакции удается выделить *p*-терфенил (до 6% теоретического количества).

Применяемый никелевый катализатор предварительно обезгаживают при 200°. Остающееся при этом небольшое количество H₂ участвует в побочной реакции



не оказывая влияния на протекание основного процесса: с никелем, обезгаженным при 500° и практически не содержащим H₂, выход биариллов не снижается. Восстановленная железная контактная масса, применяемая для очистки промышленных газов, при 350° реагирует с дифенилсульфидом, причем продукт также состоит главным образом из бифенила²¹⁰.

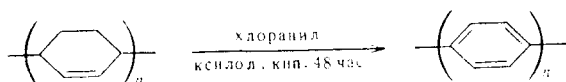
Селеноорганические соединения ведут себя аналогично серусодержащим. В то время как при 140° (14,5 часов) дифенилдиселенид с обезгаженным скелетным никелем дает 21,5% дифенилселенида и 31% бифенила, при 180° за 8 часов образуется 72% бифенила²¹¹. Ди-(*o*-метилфенил)-селенид с выходом 52% превращается в 2,2'-диметилбифенил.

II. СИНТЕЗЫ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА МОЛЕКУЛЫ (ДЕГИДРИРОВАНИЕ)

Реакцию дегидрирования полициклических гидроароматических соединений используют в двух направлениях: 1) для синтеза полифениловых углеводородов заданного строения и 2) для определения структуры неизвестных гидроароматических соединений. Дегидрирование проводят либо при помощи веществ, являющихся акцепторами водорода, либо в присутствии катализаторов. Условия реакции зависят от выбора дегидрирующего агента и от строения исходного соединения. В качестве дегидрирующих агентов наиболее употребительны хлоранил (тетрахлорбензохинон), сера и селен. Предпочтение часто отдают хлоранилу, позво-

ляющему проводить реакцию при сравнительно низкой температуре. (Нехлорированный бензохинон как дегидрирующий агент значительно менее активен²¹²).

Ароматизация происходит с избытком хлоранила в кипящем ксилоле (140—145°) в течение 4—48 часов. Насыщенные циклические углеводороды в этих условиях не дегидрируются²¹³. Реакция, по-видимому, протекает по радикальному механизму²¹³. Этим способом на основе углеводородов, содержащих в полициклической цепи циклогексеновые, циклогексadiensовые и ароматические звенья, синтезирован ряд двух—шестиатомных полифенилов^{1, 167, 212, 214—218}. Примечательно, что наиболее полная ароматизация поли-1,3-циклогексадиена в полифенил также была достигнута с применением хлоранила²¹⁹.



Дегидрирование серой происходит при 180—250° обычно в течение 1,5—5 часов. Иногда необходимо более продолжительное нагревание^{80, 220}. В некоторых случаях процесс ведут в растворителе (хинолин)^{80, 221}. Ароматизации подвергаются замещенные арилциклогексены^{80, 134, 220, 222—226}, реже непосредственно циклические спирты и углеводороды различной степени ненасыщенности^{223, 227—229}. Интересно наблюдение, сделанное при синтезе диметилбифенилов¹³³. Оказывается, смесь серы и палладированного угля действует энергичнее, чем каждый компонент в отдельности: реакция протекает быстрее и при более низкой температуре (190—200°). Следует отметить, что дегидрирование серой иногда осложняется перегруппировкой подвижной алкильной группы. Так, были неудачны попытки получения этим путем 3- и 4-трет-бутилбифенила: благодаря миграции трет-бутильной группы продукт содержал смесь изомеров⁷⁶.

Селен часто применяется в синтезе полифенилов, особенно из арилзамещенных циклогексанов^{230—238}. Дегидрирование проводят при 320—370°.

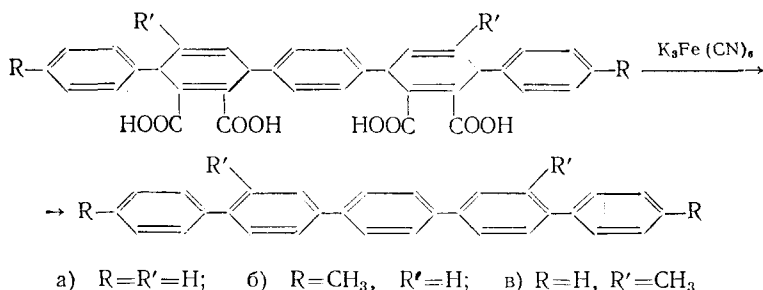
Употребление других дегидрирующих агентов встречается лишь в единичных случаях, например брома при 160°^{237, 238}, дифенилдисульфида при 250—260°²³⁹ и N-бромсукцинимид в четыреххлористом углероде²⁴⁰.

Из катализаторов, пожалуй, наиболее часто используется палладий на активированном угле. При его помощи синтезированы полифениловые углеводороды, содержащие до 8 ароматических ядер в молекуле^{77, 133, 241—249}. Помимо Pd/C пригодны и другие катализаторы дегидрирования, а именно: Pd/Al₂O₃^{250, 251}, Pt/C^{230, 252}, Pt/Al₂O₃²⁵³, Cr₂O₃/Al₂O₃^{254—257} и восстановленный хромит никеля²⁵⁸.

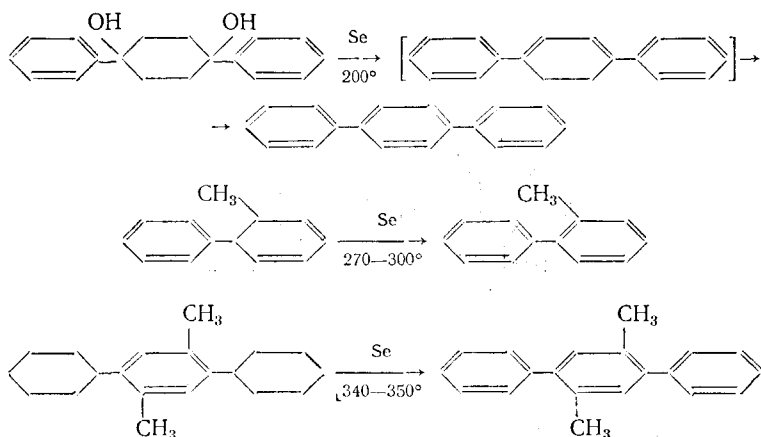
О зависимости условий дегидрирования полициклических гидроароматических соединений от их строения можно сделать несколько общих замечаний.

1. Как и следовало ожидать, с увеличением числа двойных связей в исходной молекуле облегчается и ее превращение в ароматическую систему. Поэтому наибольшей склонностью к дегидрированию обладают арилзамещенные циклогексадиены. 1,3-Дифенилциклогексадиен-1,3 уже при стоянии подвергается автоокислению²⁴², его *p*-изомер теряет водород при перегонке²²⁵, а фенилциклогексадиен при гидрировании на палладированном угле при 20° благодаря необратимому катализу образует смесь бифенила и фенилциклогексана²⁵⁹. Если в диеновом цикле содержатся карбоксильные группы, как, например, в 3,6-дифенил-3,6-дигидрофталевой кислоте²⁶⁰ или в тетракарбоновых кислотах тетрагидро-*p*-квинквифе-

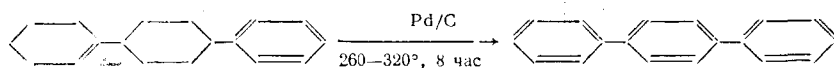
нилов²⁶¹, то уже при слабом нагревании с раствором красной кровяной соли одновременно происходит окисление и декарбоксилирование.



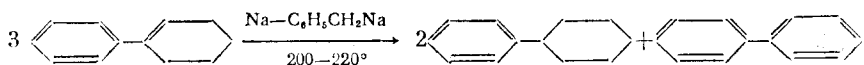
Возрастание трудности дегидрирования при переходе к более насыщенным соединениям можно проследить на нескольких примерах. В то время как 1,4-дифенилциклогександиол-1,4 с селеном дает *p*-терфенил при 200°²⁶², 2-фенил-Δ³-тетрагидротолуол для своего превращения в 2-метилбифенил требует температуры 270—300°²⁶³, а 1,4-диметил-2,5-дициклогексилбензол ароматизируется лишь при 340—350°²⁶⁴:



Диарилциклогексаны гладко переходят в полифенилы с палладиевым катализатором в кипящем цимоле (177°)^{242, 244—247}. Для получения же *p*-терфенила из 1-фенил-4-(циклогексен-1'-ил)-циклогексана необходимо восьмичасовое нагревание при 260—320°²⁴⁸:

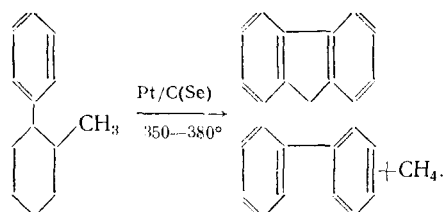


Роль двойной связи, сопряженной с фенильным ядром, отчетливо видна при сравнении дегидрирования 1-фенилциклогексена и фенилциклогексана. Если первый хлоранилом за 4 часа превращается в бифенил на 52%²¹², то второй с увеличенным количеством агента за 16 часов образует только 13% продукта²¹³. В присутствии натрийбензилнатриевого катализатора 1-фенилциклогексен почти количественно диспропорционируется при 200—220°²⁶⁵:

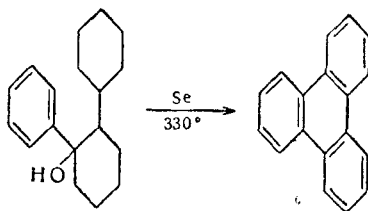


Для дегидрирования же получающегося фенилциклогексана нужна более высокая температура (не ниже 240°).

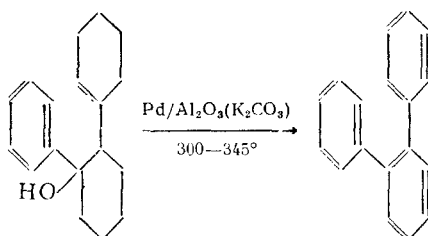
2. Наличие заместителя в *о*-положении к междудерной связи может приводить к нежелательным побочным реакциям и требует особой осторожности в выборе условий эксперимента. Так, 1-метил-2-фенилциклогексан при 350—380° на 20%-ном платинированном угле или при дегидрировании селеном дает в качестве основного продукта флуорен; одновременно происходит частичное отщепление метильной группы с образованием бифенила ²⁵¹:



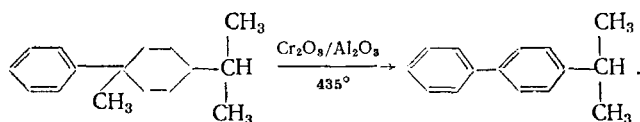
Нагревание 3-*p*-толил-3-ментена с серой при 220—230° приводит с выходом 85% к 3,4'-диметил-6-изопропилбифенилу ²²⁰. Повышение же температуры на 100° влечет за собой образование значительных количеств 2,6,9,9-тетраметилфлуорена и 2,6,9-триметилфенантрена. Аналогичная конденсация может происходить и в случае циклического заместителя. Дегидрированием 1-фенил-2-циклогексилциклогексанола при помощи селена получают конденсированную систему трифенилена ²³⁴:



Однако ароматизация одного из изомерных 1-фенил-2-(циклогексен-1'-ил)-циклогексанолов-1 (т. пл. 58—59°) на катализаторе Pd/Al₂O₃, предварительно прокипяченном с 5%-ным раствором K₂CO₃, приводит к *о*-терфенилу (выход 63%) ²⁵⁰:



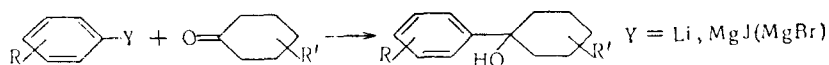
3. В некоторых случаях дегидрирование может сопровождаться отщеплением или перемещением алкильных и алкенильных заместителей. Так, 1,4-дифенил-5-этилциклогексен-1 на 30%-ном Pd/C при 320° превращается в *p*-терфенил на 86,5% ²⁴¹. Выше был приведен пример миграции алкильной группы при дегидрировании серой. При алкил-арильном гемзамещении алкильная группа, как правило, отщелляется ^{230, 253, 255, 256}. На этом основан запатентованный способ получения 4-алкилбифенилов дегидрогенизацией 1-алкил-1-фенил-4-алкилциклогексанов ²⁵⁶:



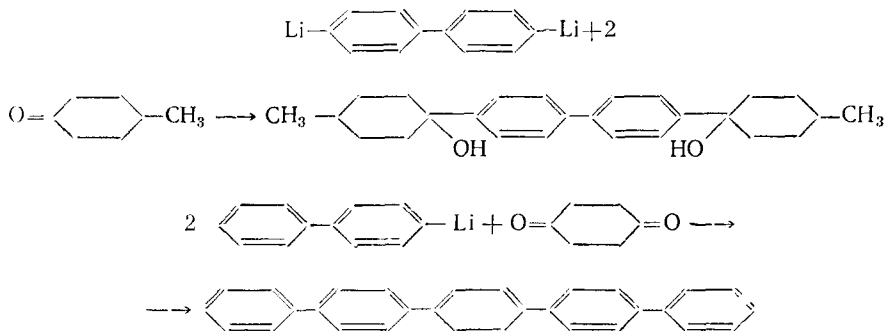
4. Получение полифениловых углеводородов в отдельных случаях возможно из производных гидроароматических углеводородов. Например, при дегидрировании селеном 4-бром-4'-циклогексилбифенила происходит замена атома брома на водород и образуется *p*-терфенил²³⁸.

В синтезе полифениловых углеводородов дегидрирование является заключительной стадией, и цепочечная полициклическая молекула должна быть создана предварительно. Один путь получения исходного гидроароматического соединения заключается в «сшивании» между собой отдельных циклических молекул, другой же связан с циклизацией и образованием новых ядер.

Соединение готовых циклов осуществляется следующими способами: металлоорганическим синтезом по типу реакции Гриньяра, циклоалкилированием ароматических соединений, восстановлением циклических кетонов в пинаконы и полимеризацией циклоолефинов или циклодиенов. Наиболее общее значение имеет первый из них. Нарастание цепи здесь достигается взаимодействием замещенных циклогексанов с ариллитием или магнийгалондарилем:

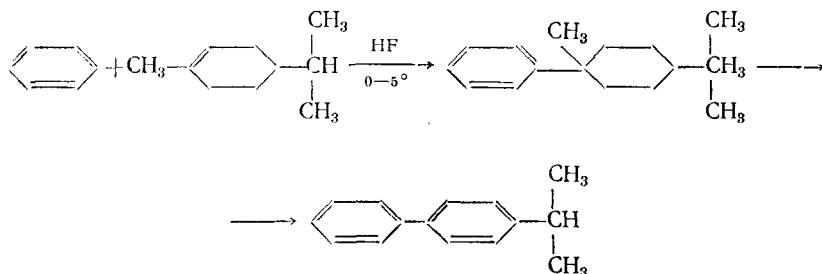


Применение дилитийбифенила²¹⁸, циклогександиона-1,4¹⁸⁷ и бициклогександиона-4,4' дает возможность удлинять циклическую цепь сразу в двух направлениях:

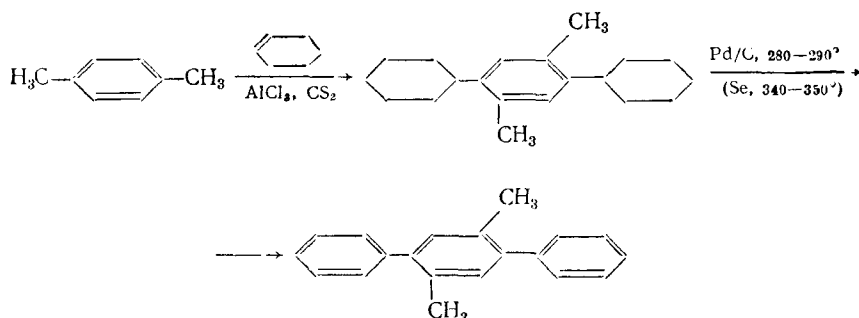


Большие возможности рассматриваемого метода демонстрируются синтезом целой гаммы *m*-диарилбензолов, осуществленным на основе моноэтилового эфира дигидрорезорцина^{242, 244–247}.

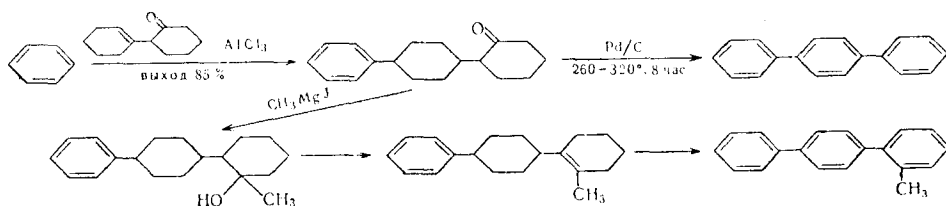
Реакция циклоалкилирования неоднократно использовалась для получения полупродуктов в синтезе *p*-полифениловых углеводородов^{73, 231, 232, 237, 248, 256, 264, 266}. Для получения 4-алкилбифенилов было рекомендовано алкилирование бензола дигидротерпенами или дигидротерпеновыми спиртами в присутствии HF²⁵⁶:



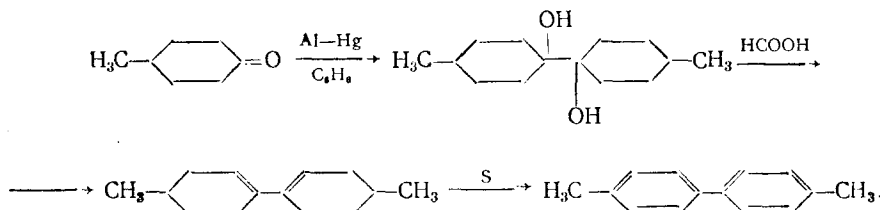
Алкилированием *p*-ксилола циклогексеном в присутствии AlCl_3 был синтезирован 2',5'-диметил-*p*-терфенил²⁶⁴.



Конденсация бензола с циклогексилбромидом была применена при получении *p*-терфенила²³⁷. Интересно применение в синтезе *p*-терфенилов и циклогексенилциклогексанона²⁴⁸. В некоторых случаях хорошие результаты в качестве алкилирующего агента дает циклогексильный эфир *p*-толуолсульфокислоты²⁶⁶.

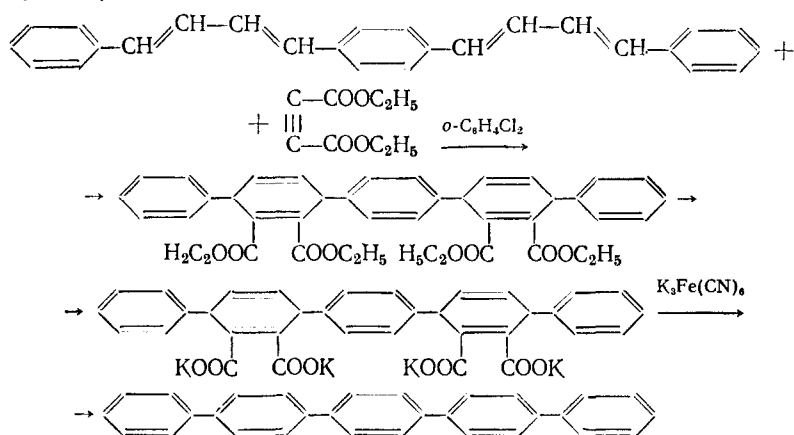


Следует отметить, что реакции циклоалкилирования посвящено большое число работ. Ее изучение, как правило, связано с использованием дегидрирования для доказательства строения полученных продуктов. Но лишь в отдельных случаях эти продукты приобретают значение как исходные в синтезе полифенилов. То же самое относится и к реакции полимеризации ненасыщенных циклических соединений^{219, 258}. Что касается восстановления циклогексанонов в пинаконы, то этот способ успешно был применен для получения симметричных бифенилов²²⁸:

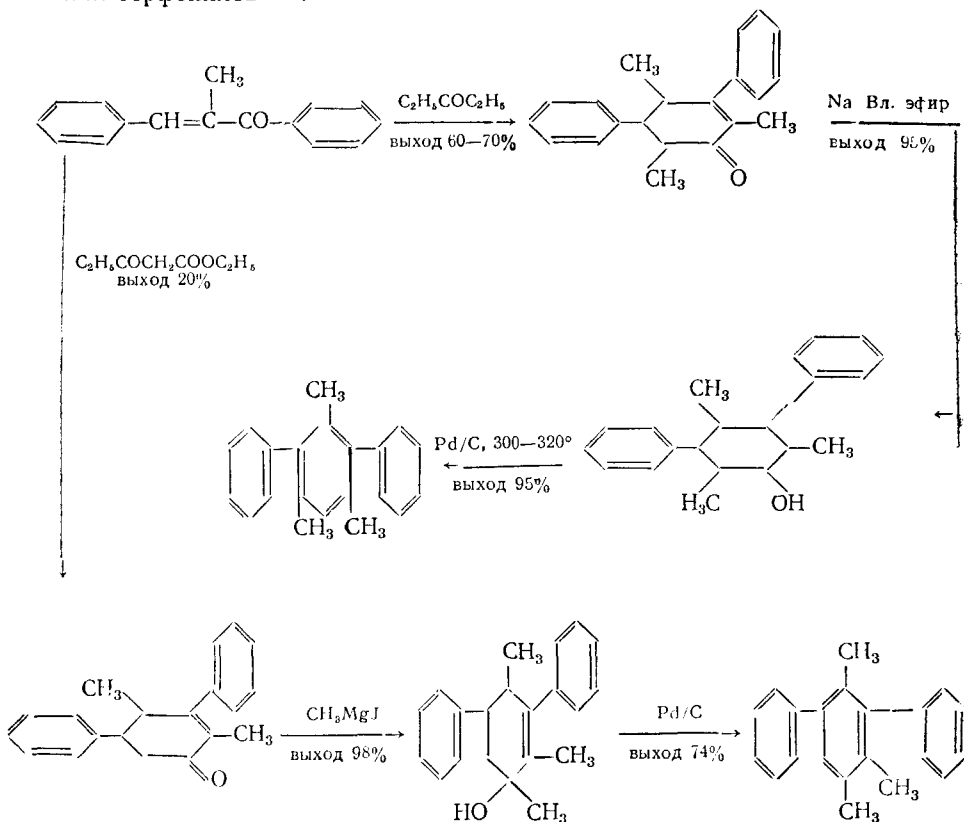


К другого рода методам построения многоядерной цепочечной молекулы относятся, в первую очередь, диеновый синтез и реакция Михаэля. В этом случае за счет совместной циклизации алифатических участков исходных молекул создаются новые ядра, которые и образуют единую цепь с уже имеющимися во взятых соединениях. Диеновый синтез весьма удобен для получения полифениловых углеводородов, и лишь относительная труднодоступность исходных веществ подчас ограничивает

его применение. В настоящее время на основе этого метода синтезированы разнообразные полифенилы до квинквифенилов включительно^{241, 249, 260, 261, 263, 267}. *p*-Квинквифенил, например, получен по следующей схеме²⁶¹:

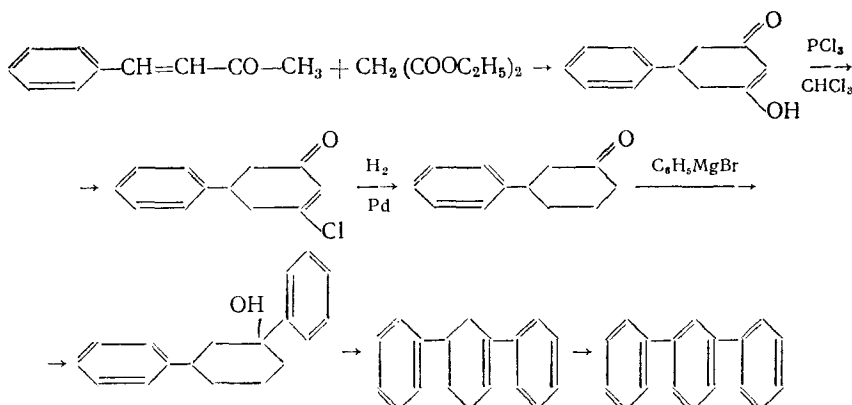


Конденсация Михаэля была применена для получения изомерных триметил-*m*-терфенилов²⁴⁹:

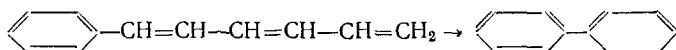


Конденсируя α -бензилиден- α' -фенилацетон с малоновым эфиром, можно перейти к соединениям группы *p*-терфенила²³⁵.

Образование на промежуточных стадиях гидроароматических кетонов позволяет далее наращивать цепь при помощи металлоорганических реагентов, комбинируя таким образом оба способа. На этом основан один из методов синтеза *m*-терфенила⁸⁰.



Еще одна возможность образования бициклической молекулы заключается в циклизации 1-фенилгексатриена-1,3,5 над Al_2O_3 при 350° ²⁵⁹:



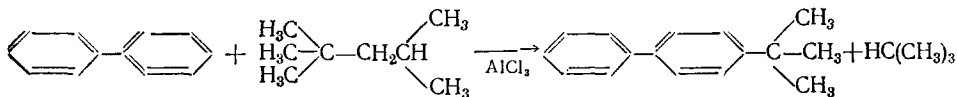
III. СИНТЕЗЫ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА МОЛЕКУЛЫ

1. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Реакция алкилирования бифенила интересна как наиболее дешевый способ получения перспективных в промышленном отношении соединений ^{254 268-273}. Бифенил взаимодействует с олефинами и галоидалкилами в присутствии AlCl_3 , образуя обычно смесь моно-, ди-, а иногда и триалкилбифенилов ^{268 269, 274, 275}. Диизобутилен при $70-75^\circ$ и соотношении реагентов 1:1 дает 32,5% алкилата, который состоит из 52,6% моно-, 29,9% ди- и 17,5% три-трет.-октилбифенилов ²⁶⁹. Конденсация же с 1-бромгексаном при 0° в растворе гексана приводит к моно- и дигексилбифенилам с общим выходом 80% ²⁷⁵.

Завгородний и Сидельникова ²⁷⁶ изучали алкилирование бифенила псевдобутиленом с катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. При $50-100^\circ$ и молярных отношениях бифенил : псевдобутилен : катализатор = 1—4 : 1 : 0,2—0,3 образуются главным образом монобутилбифенилы. Их выход достигает 58—60% при содержании в алкилате 92%. Выше 70° в процессе алкилирования происходит изомеризация псевдобутилена. Поэтому продукт представляет собой смесь *p*-втор.- и *p*-трет.-бутилбифенила, относительные количества которых зависят от условий реакции.

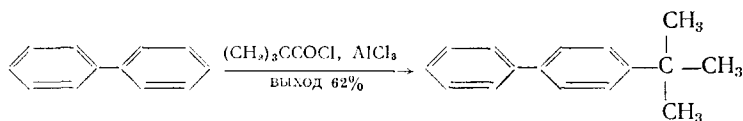
Насыщенный углеводород — 2,2,4-триметилпентан также алкилирует бифенил в присутствии AlCl_3 , давая моно-трет.-бутилбифенилы, из которых вымораживанием выделяют *p*-изомер (выход 27%) ²⁷⁷.



Ромадан и другие исследовали действие спиртов на бифенил. С катализатором H_3PO_4 реакция протекает в избытке спирта при нагревании в течение 10—20 часов ²⁷⁸. Основным продуктом являются *p*-моноалкилбифенилы (выход до 60%). Оптимальная температура определяется строением спирта. Так, для амиловых спиртов это $120-125^\circ$, для бутиловых $90-110^\circ$. Скорость реакции возрастает при переходе от нормальных к третичным спиртам. Алкилирование изоспиртами сопровождается изомеризацией и приводит к трет.-алкилбифенилам. С катализатором BF_3

реакция проводится в две стадии^{273, 279}: 1) получение молекулярного соединения $2\text{ROH} \cdot \text{BF}_3$ при насыщении охлажденного спирта фтористым бором, 2) алкилирование бифенила комплексом $2\text{ROH} \cdot \text{BF}_3$ при 162—170°. При нормальном давлении протекает преимущественно *p*-монозамещение, но при давлении 25—30 атм количество *p,p'*-диалкилзамещенных увеличивается до 46—50%. Общий выход алкилбифенилов составляет 80—98%. В присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ требуется более продолжительное нагревание реакционной массы и больший избыток спирта²⁸⁰. Выход же продуктов не превышает 65%. Авторы предполагают промежуточное образование ненасыщенных углеводородов или непосредственно алкилкатионов, например, при диссоциации молекулярного соединения спирта нормального строения с BF_3 .

Интересными примерами алкилирования являются получение этилбифенилов нагреванием бифенила и диэтилбензола с AlCl_3 при 80—110°²⁸¹ и получение *p*-трет.-бутилбифенила при попытке ацилирования бифенила хлорангидридом триметилуксусной кислоты²⁸²:



2. СИНТЕЗ ЧЕРЕЗ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

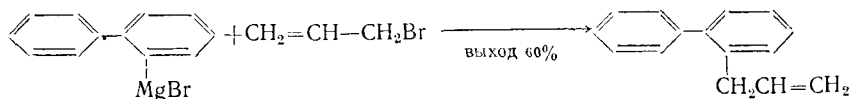
Алкилзамещенные полифенилы могут быть получены восстановлением жирноароматических кетонов. Этим путем, например, были синтезированы *p*-алкилбифенилы, боковая цепь которых содержит до 18 углеродных атомов^{64, 281, 283—287}, 4-алкил-*m*-терфенилы²⁸⁸ и 4-бутил-*o*-терфенил²⁸⁹. Восстановление кетонов проводят по Клемменсену амальгмированным цинком с соляной кислотой^{281, 284, 286, 287, 289}, гидразингидратом со щелочью²⁸⁸, гидроксиламином с металлическим калием²⁸⁵ или йодистым водородом²⁸³. Иногда целесообразно и даже необходимо предварительно получить соответствующий карбинол, дегидратация которого к тому же позволяет синтезировать полифениловые углеводороды с ненасыщенной боковой цепью^{281, 290}. Например, восстановление 2,2'-диацетилбифенила по Клемменсену протекает аномально²⁹⁰. Поэтому его при помощи алюмогидрида лития сначала превращают в гликоль, последний дегидратируют в 2,2'-дивинилбифенил и только потом гидрированием получают 2,2'-диэтилбифенил.

Взаимодействие жирноароматического кетона с магниорганическими соединениями приводит к третичным спиртам и далее к полифенилам с разветвленными боковыми цепями. Этот способ, например, предлагался для синтеза *p*-изопропенил-^{291—293} и *p,p'*-диизопропенилбифенила²⁹⁴, используемых в качестве мономеров. Так же из стеарилбифенила и магнийхлорбутила был получен 1-бутилоктадецилбифенил²⁸⁷. Дегидратация спиртов и гликолей осуществляется обычными методами с учетом склонности образующего олефина к полимеризации^{271, 281, 287, 291—298}.

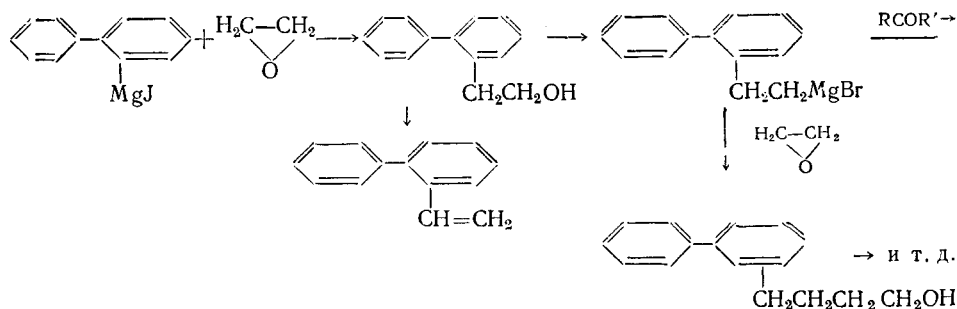
3. МАГНИОГАЛОИДПОЛИФЕНИЛОВ

Взаимодействие магнигалоидполифенилов с алифатическими альдегидами и кетонами позволяет получить разнообразные алкил- и алкенилполифенилы, в частности алкилбифенилы^{76, 254, 257, 281, 291—293, 299—302}. Этим путем синтезированы *o*-замещенные бифенилы с тяжелыми ненасыщенными заместителями^{300, 301}, получение которых любым другим способом было бы весьма затруднительно или невозможно.

Если заменить карбонильное соединение аллилгалогенидом, можно ввести двойную связь в β-положение боковой цепи³⁰²:



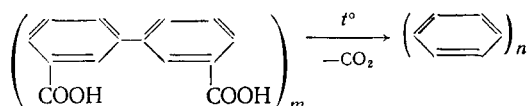
Дополнительные возможности создает и применение окиси этилена вместо карбонильных соединений³⁰²:



Кроме того, металлоорганические соединения алкилируются непосредственно. Так, действием CH_3HSO_4 на 4-литий-*p*-терфенил был синтезирован с выходом 67% 4-метил-*p*-терфенил²²², 2-магнийдифенил с диэтилсульфатом дает 42% 2-этилбифенила²⁵⁴.

4. УДАЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

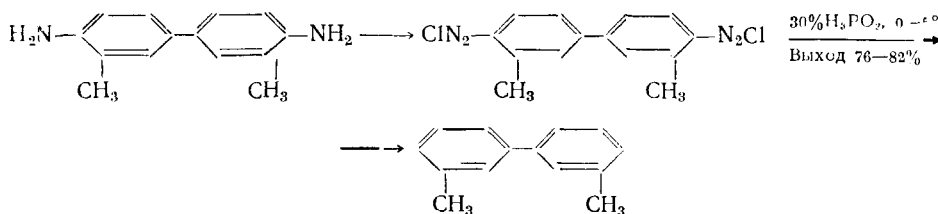
Полифениловые углеводороды могут быть получены декарбоксилированием ароматических кислот. Так, *o*-терфенил образуется при сухой перегонке серебряной соли *o*-терфенил-2-карбоновой кислоты¹³⁵. Ангидрид *p*-кватерфенил-2,3'-дикарбоновой кислоты дает углеводород при нагревании с основным карбонатом меди в хинолине²⁶⁷. Полимер, полученный дезаминированием 4,4'-диаминобифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты, при повышенной температуре, по-видимому, превращается в полифенил⁹⁸⁻¹⁰⁰:



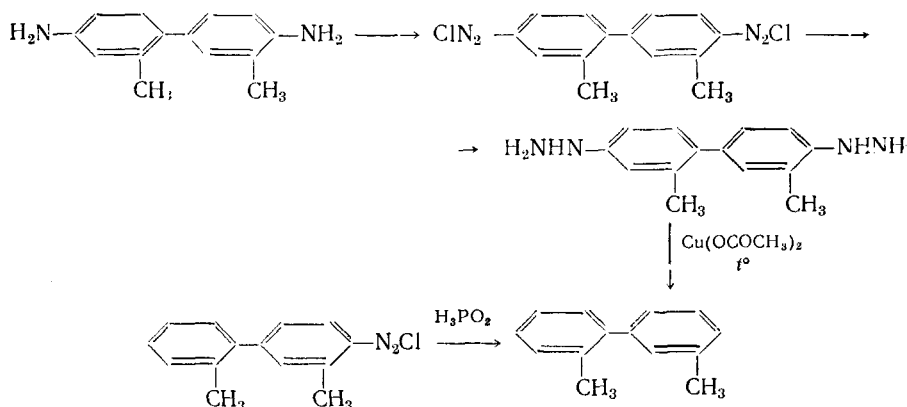
Расщепление различных карбонилсодержащих соединений было использовано для синтеза 3',6'-диметил-³⁰³ и незамещенного *o*-терфенила²¹⁸.

Гидроксильная и метоксильная группа могут быть удалены перегонкой с цинковой пылью³⁰⁴⁻³⁰⁶. Другой путь превращения фенолов в углеводороды — восстановление фосфорнокислых эфиров³⁰⁷. Например, диэтил-*p*-бифенилилфосфат действием щелочного металла в жидком аммиаке восстанавливается в бифенил с выходом 75—80%.

Также обычными методами³⁰⁸ осуществляется и дезаминирование. Так, диазотированный *o*-толидин восстанавливают 30%-ной фосфорноватистой кислотой в 3,3'-диметилбифенил³⁰⁹:



2,3'-Диметилбензидин предварительно переводят в соответствующий гидразин и перегонкой с ацетатом меди окисляют в 2,3'-диметилбифенил¹³⁷. Последний можно синтезировать и при помощи фосфорноватистой кислоты из 4-амино-2',3-диметилбифенила³¹⁰:

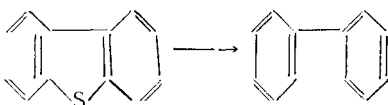


Диазосоль 4-амино-*p*-терфенила образует *p*-терфенил при восстановлении стannитом натрия в щелочи³¹¹. Из бензидина получают бифенил диазотированием и действием либо Cu_2O в $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CH}_3\text{OOH}$ ³¹², либо фосфорноватистой кислоты или кипящего этилового спирта³⁰⁸ (выход 23—80%).

Известны также отдельные примеры дегалонирования⁸¹, деселенизации³¹³, отщепления кремнийсодержащих групп³¹⁴ и т. п.

5. СИНТЕЗ ИЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Молекула некоторых соединений с пятичленным гетероциклом имеет углеродный полифениловый скелет. Так, дибензтиофен можно рассматривать как бифенил с серным мостиком в положении 2,2'. Если дибензтиофен обработать скелетным никелем в кипящем спирте, происходит его обессеривание — атом серы заменяется на 2 атома водорода, и с выходом до 97,5% получается бифенил³¹⁵:



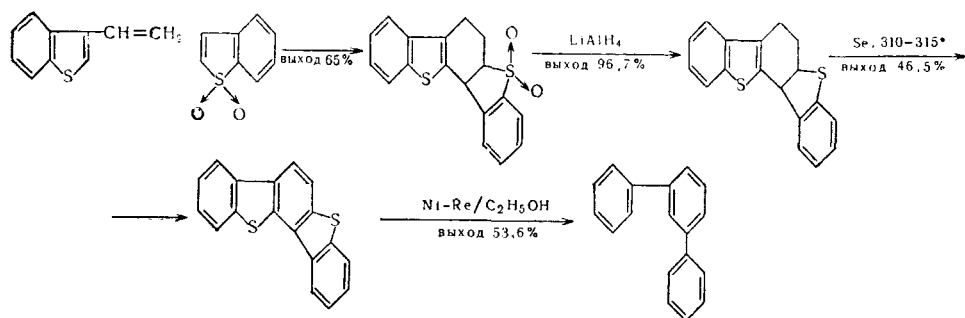
Дибензселенофен в этих условиях образует бифенил с низким выходом, но при проведении реакции в 10—20%-ном растворе спирта в бензоле примерно с двадцатикратным по отношению к весу образца количеством никеля выход повышается до 87%³¹³. Окись и дихлорид дибензселенофена дают 72% бифенила.

При кипячении дибензтиофена с литием (молярное отношение 1:2,2) в диоксане 30,5% исходного соединения также превращается в бифенил³¹⁶.

Дибензфуран с литием дает лишь *o*-оксибифенил.

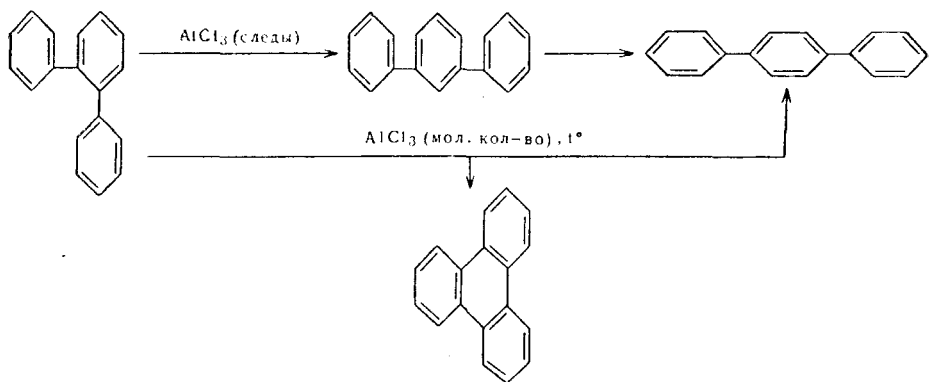
Обессеривание никелем может сопровождаться заменой на водород функциональных групп, имеющих в исходном соединении. Благодаря параллельно протекающему дегалонированию из 2-бромдибензтиофена получается бифенил с выходом ~35%³¹⁶. В качестве примера использования рассматриваемого метода можно привести интересный ряд превращений, включающий получение гетероциклического соединения и

обессеривание последнего с образованием *m*-терфенила³¹⁷:



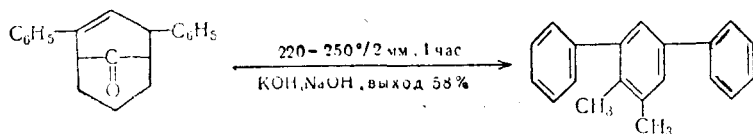
IV. СИНТЕЗЫ С ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ И РАСЩЕПЛЕНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОГО УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА МОЛЕКУЛЫ

Реакции изомеризации или расщепления циклического углеродного скелета молекулы имеют значение для синтеза полифениловых углеводородов только в исключительных случаях. *o*-Терфенил под влиянием следов AlCl_3 переходит в изомерные терфенилы²¹⁷. Сначала образуется *m*-терфенил, который далее постепенно превращается в *p*-изомер. Одновременно с перегруппировкой происходит реакция конденсации, роль которой возрастает с повышением температуры и увеличением количества AlCl_3 . Если при нагревании со сплавом AlCl_3 — NaCl при 130° главным продуктом является *p*-терфенил, то при 200° преобладают продукты конденсации, из которых выделен трифенилен:

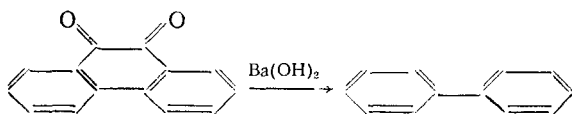


При пиролизе *o*-терфенила в отсутствие AlCl_3 трифенилен не образуется.

Примерами расщепления циклической молекулы могут служить получение 4',5'-диметил-*m*-терфенила нагреванием в вакууме 2,4-дифенил-бицикло-(3,3,1)-нонен-2-она-9 со смесью NaOH и KOH ³¹⁸:



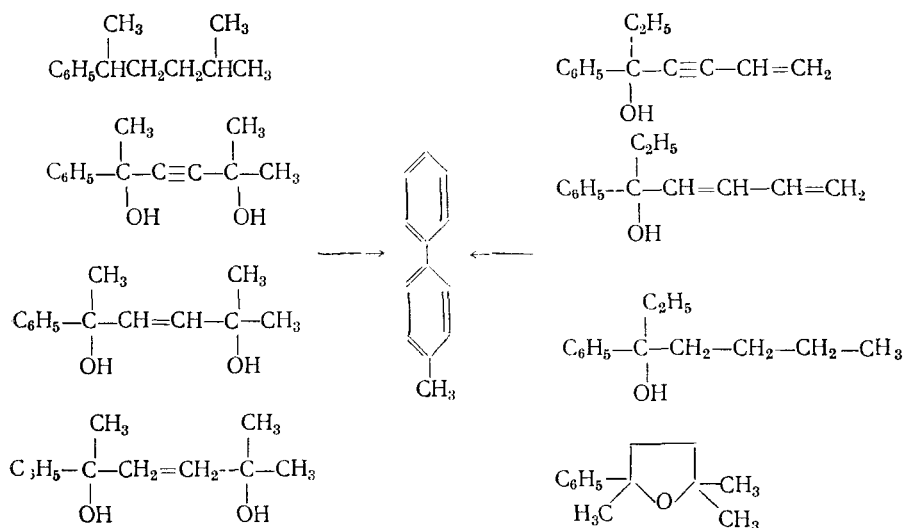
и получение бифенила термическим расщеплением фенантренхинона с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ³¹⁹:



Нужно отметить и образование бифенилов в условиях дегидрогенизационного катализа из бициклических соединений, содержащих семичленное кольцо ^{320, 321}.

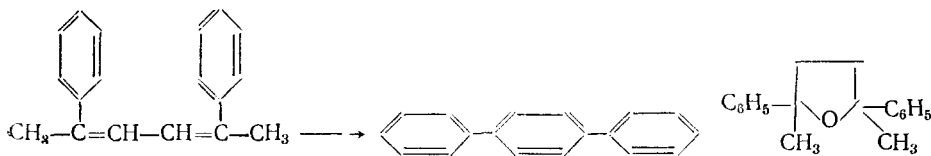
V. СИНТЕЗЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОТДЕЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ ПОЛИФЕНИЛОВОЙ ЦЕПИ (ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ)

Боковая цепь жирноароматических соединений, содержащая не менее чем 6 углеродных атомов, на алюмохромовом катализаторе способна циклизоваться в отдельное ароматическое кольцо, не конденсированное с уже имеющимся в исходной молекуле ³²²⁻³²⁶. Помимо углеводов, дегидроциклизации могут быть подвергнуты кислородсодержащие соединения (гликоли, тетрагидрофураны, спирты). Выделяющаяся в процессе реакции вода не препятствует ароматизации.



При получении 4-метилбифенила из различных веществ, представленных на схеме, на катализаторе $\text{MgO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2 : 18 : 80) наилучший выход (45—47%) дает 2,2,5-триметил-5-фенилтетрагидрофуран (550°, 0,36 кг/л кат. час) ³²³ и 2-метил-5-фенилгександиол-2,5 (555°, 0,66 кг/л кат. час) ³²². Интересно, что последний в иных условиях, а именно при действии HF или H_2SO_4 циклизуется в смесь 1,2,4-триметилнафталина и 1,1,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина ³²⁷.

Применение диарилзамещенных соединений, в которых имеется достаточно длинная алифатическая цепь, позволяет синтезировать терфенилы ^{328, 329}. Так, 2,5-дифенилгексадиен-2,4 и 2,5-диметил-2,5-дифенилтетрагидрофуран ароматизируются при 530° на том же катализаторе в *p*-терфенил с выходом 45—50%.



Границы использования реакции каталитической дегидроциклизации в синтезе полифенилов в настоящее время установить трудно, так как отмеченные примеры — лишь первые случаи такого рода. Ароматизация же высших парафинов и олефинов, как и алкилбензолов с более короткими боковыми цепями, изученная подробнее, приводит к образованию конденсированных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, M. Seibel, H. O. Wirth, *Makromol. Chem.*, **29**, 164 (1959).
2. Органические реакции, ИЛ, 1950, 2, стр. 244.
3. P. E. Tanta, *Chem. Rev.*, **38**, 149 (1946).
4. O. C. Dermer, M. T. Edmison, там же, **57**, 77 (1957).
5. G. R. Ames, там же, **58**, 895 (1958).
6. M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. France*, (2), **6**, 272 (1866).
7. H. Schmidt, G. Schultz, *Ann.*, **203**, 118 (1880).
8. G. Schultz, там же, **174**, 201 (1874).
9. К. Андрианов, Ф. Квитнер, В. Титова, *Пром. орг. хим.*, **4**, 161 (1937).
10. А. П. Руденко, Б. А. Казанский, *ДАН*, **128**, 99 (1959).
11. Г. И. Краснокутский, М. С. Немцов, *ЖОХ*, **4**, 132 (1934).
12. J. M. Weiss, C. R. Downs, *Ам. пат.* 1322983 (1919); *C. A.*, **14**, 287 (1920).
13. T. Maki, S. Kato, S. Kunitomo, K. Obayashi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **53**, 177 (1950); *C. A.*, **47**, 5920 (1953).
14. S. Chudzynski, *Przemysl. Chem.*, **6**, 189 (1950).
15. Герм. пат. 555079 (1929); *C. A.*, **26**, 5101 (1932).
16. O. Drossbach, E. Roell, *Ам. пат.* 1996738 (1935); *C. A.*, **29**, 3351 (1935).
17. Англ. пат. 356189 (1930); *C. A.*, **26**, 4342 (1932).
18. O. Drossbach, E. Roell, *Ам. пат.* 199739 (1935); *C. A.*, **29**, 3352 (1935).
19. Англ. пат. 369613 (1930); *C. A.*, **27**, 2158 (1933).
20. A. J. Grant, C. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 933 (1917).
21. A. G. Banus, J. Guiteras, *Anales, soc. españ. fis. quim.*, **31**, 255 (1933); *C. A.*, **27**, 2948 (1933).
22. К. А. Андрианов, Ф. А. Квитнер, *Авт. свид.* 51420 (1937).
23. А. П. Руденко, *Канд. диссертация*, МГУ, М., 1953.
24. А. В. Фрост, *Хим. твердого топлива*, **4**, 171 (1933).
25. А. А. Введенский, А. В. Фрост, *ЖОХ*, **2**, 542 (1932).
26. Франц. пат. 715017 (1931); *C. A.*, **26**, 1626 (1932).
27. J. E. Moose, W. N. Pritchard, *Ам. пат.* 1968154 (1934); *C. A.*, **28**, 5834 (1934).
28. C. F. Prutton, *Ам. пат.* 2208517 (1940); *C. A.*, **35**, 134 (1941).
29. W. H. Williams, *Ам. пат.* 1978069 (1934); *C. A.*, **29**, 182 (1935).
30. Л. А. Михайлова, Р. Л. Глобус, Р. П. Ластовский, К. А. Дунаевская, *Вещества высокой чистоты и реактивы. Сб. статей*, Госхимиздат, 1959, стр. 11.
31. R. L. Jenkins, *Ам. пат.* 2489215 (1949); *C. A.*, **44**, 2030 (1950).
32. Е. П. Каплан, А. Д. Петров, *ЖПХ*, **33**, 1226 (1960).
33. T. J. Scott, *Ам. пат.* 1894283 (1933); *C. A.*, **27**, 2459 (1933).
34. T. E. Warren, C. B. Durgin, *Ам. пат.* 1891514 (1932); *C. A.*, **27**, 1896 (1933).
35. C. Conover, A. E. Huff, *Ам. пат.* 2143509 (1939); *C. A.*, **33**, 2903 (1939).
36. T. J. Scott, *Англ. пат.* 312902 (1928); *C. A.*, **24**, 866 (1930).
37. Y. Hasaka, M. Takehisa, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **58**, 1001 (1955); *C. A.*, **50**, 12922 (1956).
38. Y. Hasaka, M. Takehisa, *Repts. Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo*, **52**, 30 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 51189.
39. J. P. Wibaut, H. M. Romijn, H. D. Willink, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, **53**, 581 (1934).
40. C. H. Lowe, C. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2666 (1923).
41. W. H. Williams, *Ам. пат.* 1981015 (1934); *C. A.*, **29**, 409 (1935).
42. С. Нагата, Т. Мацуяма, Х. Эгуги, *Яп. пат.*, 3261 (1956); *РЖХим.*, **1959**, 9614.
43. J. H. Saunders, R. J. Slocombe, *Ам. пат.* 2702307 (1955); *C. A.*, **50**, 1084 (1956).
44. W. H. Williams, *Ам. пат.* 1976468 (1934); *C. A.*, **28**, 7263 (1934).
45. F. T. Miles, *Ам. пат.* 2344258 (1944); *C. A.*, **38**, 3667 (1944).
46. L. Silverman, K. Trego, W. Houk, M. E. Shideler, *J. Appl. Chem.*, **8**, 616 (1958).
47. P. Pascal, C. Coupard, *C. r.*, **214**, 757 (1942).
48. C. J. Coupard, *Ам. пат.* 2377759 (1945); *C. A.*, **39**, 4628 (1945).
49. H. Rost, *Англ. пат.* 481725 (1938); *C. A.*, **32**, 6771 (1938).
50. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, *ЖФХ*, **28**, 1386 (1954).
51. F. Porter, *Ам. пат.* 2392875 (1946); *C. A.*, **40**, 2470 (1946).

52. Y. Hosaka, T. Naito, Y. Urano. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **57**, 282 (1954); C. A., **49**, 13132 (1955).
53. R. V. Kleinschmidt, Ам. пат. 2023637 (1935); C. A., **30**, 688 (1936).
54. M. Nisi, J. Soc. Hiroshima Univ., **A19**, 407 (1955); РЖХим., **1959**, 10742.
55. C. Boelhouwer, H. I. Waterman, Res. Corresp., Suppl. to Research, **9**, 11 (1956); C. A., **50**, 13617 (1956).
56. A. P. Davis, J. Phys. Chem., **35**, 3330 (1931).
57. T. Carnelley, J. Chem. Soc., **37**, 701 (1880).
58. H. Blades, A. T. Blades, E. W. Steacie, Canad. J. Chem., **32**, 298 (1954).
59. V. N. Ipatieff, B. Kvetinskas, E. E. Meisinger, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3323 (1953).
60. M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., **46**, 2339 (1924).
61. W. S. Grieve, D. H. Hey, J. Chem. Soc., **1938**, 108.
62. W. S. Grieve, D. H. Hey, там же, **1934**, 1797.
63. M. Gomberg, J. C. Pernert, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1372 (1926).
64. N. P. Buu-Hoi, N. H. óan, R. Royer, Bull. Soc. Chim. France, **1950**, 489.
65. D. H. Hey, J. Chem. Soc., **1932**, 2636.
66. J. Elks, J. W. Haworth, D. H. Hey, там же, **1940**, 1284.
67. M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc., **49**, 236 (1927).
68. M. R. Pettit, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., **1954**, 1941.
69. O. Kühling, Ber., **28**, 41, (1895).
70. E. Bamberger, там же, **30**, 366 (1897).
71. J. W. Haworth, D. H. Hey, J. Chem. Soc., **1940**, 361.
72. H. France, I. M. Heilbron, D. H. Hey, там же, **1940**, 369.
73. H. France, I. M. Heilbron, D. H. Hey, там же, **1938**, 1364.
74. E. C. Butterworth, D. H. Hey, там же, **1938**, 116.
75. H. France, I. M. Heilbron, D. H. Hey, там же, **1939**, 1283.
76. C. S. Rondstedt, H. S. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1769 (1955).
77. C. S. Rondstedt, H. S. Blanchard, J. Org. Chem., **21**, 229 (1956).
78. A. Kliegl, H. Huber, Ber., **53**, 1646 (1920).
79. J. I. Cadogan, D. H. Hey, D. H. Williams, J. Chem. Soc., **1954**, 3352.
80. H. France, I. M. Heilbron, D. H. Hey, там же, **1939**, 1288.
81. R. B. Carlin, E. A. Swakon, J. Am. Chem. Soc., **77**, 966 (1955).
82. R. Möhlau, R. Berger, Ber., **26**, 1994 (1893).
83. W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1939**, 864.
84. C. L. Knowles, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 896 (1921).
85. R. Oda, K. Nakano, Repts. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **19**, 91 (1949); C. A., **45**, 7543 (1951).
86. R. Oda, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., **14**, 195 (1952); C. A., **48**, 1935 (1954).
87. L. Gatterman, Ber., **23**, 1226 (1890).
88. O. Gerngross, C. Schachnow, R. Jonas, там же, **57**, 747 (1924).
89. O. Gerngross, M. Dunkel, там же, **57**, 739 (1924).
90. E. Knoevenagel, там же, **28**, 2049 (1895).
91. H. Hodgson, E. Marsden, J. Chem. Soc., **1945**, 274.
92. D. H. Hey, там же, **1934**, 1966.
93. H. Wieland, Ann., **514**, 145 (1934).
94. R. L. Hardie, R. H. Thomson, J. Chem. Soc., **1958**, 1286.
95. J. W. Cook, G. T. Dickson, J. Jack, J. D. Loudon, J. McKewen, J. Mac-Millan, W. F. Williamson, там же, **1950**, 139.
96. W. Bryd, Roczniki Chem., **7**, 436 (1927); C. A., **22**, 2372 (1928).
97. E. R. Alexander, R. E. Burge, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3100 (1950).
98. В. П. Парнин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1499.
99. А. А. Берлин, В. П. Парнин, Изв. Высш. уч. завед., Х и XI, **1**, 122 (1958).
100. А. А. Берлин, В. П. Парнин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1674.
101. H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., **58**, 285 (1925).
102. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, Austral. J. Chem., **10**, 40 (1957).
103. M. Karelsky, K. H. Pausacker, там же, **11**, 39 (1958).
104. D. R. Augood, D. H. Hey, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **1952**, 2094.
105. D. H. Hey, B. W. Pengilly, G. H. Williams, там же, **1955**, 7.
106. R. L. Dannley, B. Zaremsky, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1588 (1955).
107. J. I. Cadogan, D. H. Hey, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **1954**, 794.
108. D. H. Hey, A. Nechvatal, T. S. Robinson, там же, **1951**, 2892.
109. D. R. Augood, S. H. Williams, Chem. Rev., **57**, 123 (1957).
110. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеи, ДАН, **127**, 348 (1959).
111. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеи, там же, **127**, 803 (1959).
112. О. А. Реутов, Теорет. проблемы орг. хим., изд. МГУ, **1956**, стр. 280.
113. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, Е. А. Израилевич, ЖФХ, **31**, 1019 (1957).
114. Chang Shin, D. H. Hey, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **1959**, 1871.
115. D. L. DeTar, R. A. Long, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4742 (1958).
116. Г. А. Разуваев, Б. Г. Затеи, Г. Г. Петухов, ДАН, **130**, 336 (1960).
117. H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., **58**, 764 (1925).

118. M. Busch, W. Schmidt, там же, **62**, 2612 (1929).
119. M. Busch, W. Weber, J. prakt. Chem., **146**, 1 (1936).
120. F. R. Mayo, M. D. Hurwitz, J. Am. Chem. Soc., **71**, 776 (1949).
121. F. Ullmann, G. M. Meyer, Ann., **332**, 38 (1904).
122. N. Kornblum, D. L. Kendall, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5782 (1952).
123. R. Pummerer, R. Bittner, Ber., **57**, 84 (1924).
124. S. T. Bowden, J. Chem. Soc., **1931**, 1111.
125. R. B. Carlin, J. Am. Chem. Soc., **67**, 928 (1945).
126. W. W. Moyer, S. R. Adams, там же, **51**, 630 (1929).
127. E. Schreiner, J. prakt. Chem., **81**, 422 (1910).
128. C. Liebermann, M. Kardos, Ber., **46**, 198 (1913).
129. E. Boedtker, Bull. Soc. Chim. France, **45**, 645 (1929).
130. W. E. Bachmann, H. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2089 (1927).
131. J. Alphen, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, **50**, 1111 (1931).
132. D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. E. Turner, J. Chem. Soc., **1950**, 711.
133. E. A. Johnson, там же, **1957**, 4155.
134. P. M. Everitt, D. M. Hall, E. E. Turner, там же, **1956**, 2286.
135. A. M. Sadler, G. Powell, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2650 (1934).
136. A. W. Crossley, C. H. Hampshire, J. Chem. Soc., **99**, 721 (1911).
137. F. Mayer, K. Freitag, Ber., **54**, 347 (1921).
138. A. C. Sircar, J. N. Majumdar, J. Ind. Chem. Soc., **5**, 417 (1928); C. A., **23**, 129 (1929).
139. R. Kuhn, Ann., **475**, 131 (1929).
140. R. Scholl, K. Liese, K. Michelson, Ber., **43**, 512 (1910).
141. S. Claesson, R. Gehm, W. Kern, Makromol. Chem., **7**, 46 (1951).
142. R. Gehm, Acta Chem. Scand., **5**, 270 (1951).
143. R. Pummerer, L. Seligsberger, Ber., **64**, 2477 (1931).
144. R. Pummerer, там же, 802 (1933).
145. W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, Nature, **147**, 675 (1945).
146. R. Fittig, Ann., **121**, 363 (1862).
147. R. Fittig, там же, **132**, 202 (1864).
148. F. Riese, там же, **164**, 1161 (1872).
149. F. D. Chattaway, M. A. Evans, R. C. Evans, J. Chem. Soc., **69**, 98 (1896).
150. G. Goldschmidt, Monatsh., **7**, 40 (1886).
151. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., **4**, 93 (1949).
152. G. A. Edwards, G. Goldfinger, там же, **16**, 589 (1955).
153. М. М. Котон, ЖПХ, **32**, 6 (1959).
154. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Хим. волокна, **1959**, 3.
155. В. Хюккель, Теоретич. основы орг. хим., ИЛ, т. I, 1955, стр. 586.
156. G. Wittig, W. Merkle, Ber., **75**, 1491 (1942).
157. O. Blum-Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1999 (1938).
158. A. A. Morton, J. T. Massengale, G. M. Richardson, там же, **62**, 126 (1940).
159. G. Schultz, Ann., **174**, 230 (1874).
160. H. H. Schlubach, E. C. Goes, Ber., **55**, 2889 (1922).
161. G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, там же, **73**, 1193 (1940).
162. E. F. Jenny, J. D. Roberts, Helv. Chim. Acta, **38**, 1248 (1955).
163. G. Wittig, Angew. Chem., **69**, 245 (1957); Усп. химии, **27**, 291 (1958).
164. E. Späth, Monatsh., **34**, 1975 (1915).
165. Я. И. Михайленко, О. М. Засыпкина, ЖРФХО, **53**, 343 (1921).
166. Е. А. Вдовцова, И. П. Цукерваник, ДАН, **80**, 61 (1951).
167. C. E. Castro, R. M. Keefer, L. J. Andrews, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2322 (1958).
168. J. Krizewsky, E. E. Turner, J. Chem. Soc., **115**, 559 (1919).
169. E. E. Turner, J. Proc. Royal Soc. N. S. Wales, **54**, 37 (1920); C. A., **15**, 670 (1921).
170. E. Sakellarios, T. Kyrimis, Ber., **57**, 322 (1924).
171. J. H. Gardner, P. Borgstrom, J. Amer. Chem. Soc., **51**, 3375 (1929).
172. J. H. Gardner, L. Joseph, F. Gollub, там же, **59**, 2583 (1937).
173. I. Gazopoulos, Praktika (Akad. Athenon), **7**, 180 (1932); C. A., **28**, 4726 (1934).
174. H. Gilman, M. Lichtenwalter, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 957 (1939).
175. H. Gilman, J. M. Straley, Rec. trav. chim., **55**, 821 (1936).
176. E. A. Bickley, J. H. Gardner, J. Org. Chem., **5**, 126 (1940).
177. M. S. Kharasch, E. K. Fields, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2316 (1941).
178. Л. М. Сморгонский, А. Б. Брукер, Усп. химии, **15**, 81 (1946).
179. M. S. Kharasch, D. C. Sayles, E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., **66**, 481 (1944).
180. M. S. Kharasch, D. W. Lewis, W. B. Reynolds, там же, **65**, 498 (1943).
181. L. W. Woods, Iowa State Coll. J. Sci., **19**, 61 (1944); C. A., **39**, 693 (1945).
182. W. Kern, R. Gehm, M. Seibel, Makromol. Chem., **15**, 170 (1955).
183. В. В. Коршак, ЖОХ, **9**, 1153 (1939).
184. В. В. Коршак, Т. Д. Козаренко, там же, **22**, 771 (1952).
185. G. Wittig, G. Lehmann, Ber., **90**, 875 (1957).
186. Е. А. Вдовцова, И. П. Цукерваник, ЖОХ, **24**, 558 (1954).
187. E. Müller, T. Töpel, Ber., **72**, 273 (1939).

188. H. A. Pacevitz, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1603 (1939).
189. H. Gilman, R. G. Jones, там же, **62**, 2353 (1940).
190. H. Gilman, R. G. Jones, там же, **62**, 2357 (1940).
191. H. Gilman, R. G. Jones, там же, **61**, 1513 (1939).
192. F. Hein, H. Pauling, Ztschr. anorgan. und allgem. Chem., **273**, 209 (1953).
193. Г. А. Разуваев, М. М. Котон, ЖОХ, **4**, 647 (1934).
194. М. М. Котон, там же, **4**, 653 (1934).
195. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, **90**, 569 (1953).
196. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, М. А. Шубенко, В. А. Войтович, Укр. хим. журн., **22**, 45 (1956).
197. Г. А. Разуваев, М. А. Шубенко, ДАН, **67**, 1049 (1949).
198. Г. А. Разуваев, М. А. Шубенко, ЖОХ, **20**, 175 (1950).
199. R. Meier, Ber., **86**, 1483 (1953).
200. Д. Н. Курсанов, П. А. Солодков, ЖОХ, **5**, 1487 (1935).
201. Д. Н. Курсанов, А. С. Курсанова, А. Н. Блохина, там же, **8**, 1786 (1938).
202. Н. Н. Мельников, там же, **5**, 28 (1935).
203. W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, J. N. Nickerk, J. Chem. Soc., **1943**, 326.
204. H. Gilman, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1571 (1929).
205. А. Е. Чичибабин, С. Елгазин, В. А. Ленгольд, ЖРФХО, **60**, 347 (1928).
206. G. P. Mueller, R. May, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3313 (1949).
207. A. Kaluszyner, S. Reuter, там же, **75**, 5126 (1953).
208. R. Quelet, Bull. Soc. Chim. France, **45**, 255 (1929).
209. H. Hauptmann, W. F. Walter, C. Marino, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5832 (1958).
210. А. Н. Башкиров, Н. Л. Барабанов, ДАН, **104**, 854 (1955).
211. H. Hauptmann, W. F. Walter, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4929 (1955).
212. R. T. Arnold, C. J. Collins, там же, **61**, 1407 (1939).
213. N. Dost, K. Nes, Rec. trav. chim., **70**, 403 (1951).
214. R. T. Arnold, C. Collins, W. Zenk, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 983 (1940).
215. R. B. Carlin, H. P. Landerl, там же, **75**, 3969 (1953).
216. D. G. Ott, G. G. Smith, там же, **77**, 2325 (1955).
217. C. F. Allen, F. P. Pingert, там же, **64**, 1365 (1942).
218. H. Gilman, E. A. Weipert, там же, **79**, 2281 (1957).
219. C. S. Marvel, G. E. Hertzell, там же, **81**, 448 (1959).
220. J. J. Ritter, V. Bogert, там же, **62**, 1509 (1940).
221. D. H. Hey, E. R. Jackson, J. Chem. Soc., **1934**, 645.
222. H. Gilman, E. A. Weipert, J. Org. Chem., **22**, 446 (1954).
223. I. R. Sherwood, W. F. Short, R. Stansfield, J. Chem. Soc., **1932**, 1832.
224. M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **68**, 571 (1946).
225. F. Mayer, R. Schiffner, Ber., **65**, 1337 (1932).
226. E. Ghigi, там же, **71**, 684 (1938).
227. I. R. Sherwood, W. E. Short, J. Chem. Soc., **1932**, 1641.
228. C. Musante, Gazz. Chim. Ital., **72**, 496 (1942); C. A., **38**, 3273 (1944).
229. А. С. Браун, Б. В. Иоффе, Научн. бюлл. ЛГУ, **20**, 11 (1949).
230. Н. Г. Сидорова, И. А. Тучинская, ЖОХ, **27**, 1763 (1957).
231. F. R. Basford, J. Chem. Soc., **1936**, 1593.
232. N. Buu-Hoi, P. Cagniant, C. r., **216**, 381 (1943).
233. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 945.
234. C. D. Nenitzescu, D. Curcaneanu, Ber., **70**, 346 (1937).
235. G. R. Ames, W. Davey, J. Chem. Soc., **1957**, 3480.
236. Н. Г. Сидорова, Ю. В. Валибеков, ЖОХ, **26**, 516 (1956).
237. J. Braun, Ber., **60**, 1180 (1927).
238. F. R. Basford, J. Chem. Soc., **1936**, 1780.
239. M. Nakazaki, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., **2c**, 19 (1951); C. A., **46**, 7067 (1952).
240. M. Mousseron, R. Jacquier, Bull. Soc. Chim. France, **1951**, 106.
241. K. Alder, J. Haydn, Ann., **570**, 201 (1950).
242. G. F. Woods, I. W. Tucker, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2174 (1948).
243. A. M. Downes, N. S. Gill, F. Lions, там же, **72**, 3404 (1950).
244. G. F. Woods, I. W. Tucker, там же, **70**, 3340 (1948).
245. G. F. Woods, F. T. Reed, там же, **71**, 1348 (1949).
246. G. F. Woods, A. L. Artsdale, F. T. Reed, там же, **72**, 3221 (1950).
247. R. L. Alexander, J. Org. Chem., **21**, 1464 (1956).
248. B. K. Ganguly, S. M. Mikherji, Nature, **168**, 1003 (1951).
249. F. Langer, F. Wessely, Monatsh., **86**, 887 (1955).
250. I. Plešek, P. Munk, Chem. listy, **51**, 980 (1957).
251. Н. Г. Сидорова, ЖОХ, **27**, 1472 (1957).
252. Н. П. Сонов, М. Л. Ковнер, там же, **28**, 2145 (1958).
253. V. N. Ipatieff, H. Pines, Ам. пат. 2658089 (1953); C. A., **48**, 12175 (1954).
254. I. A. Goodman, P. H. Wise, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3076 (1950).
255. V. N. Ipatieff, E. E. Meisinger, H. Pines, там же, **72**, 2772 (1950).
256. V. N. Ipatieff, H. Pines, Ам. пат. 2630460 (1953); C. A., **48**, 2777 (1954).

257. I. A. Goodman, P. H. Wise, Natl. Advisory, Comm. Aeronaut. Tech. Note, **2260**, 29 (1951); C. A., **45**, 7986 (1951).
258. S. M. McElvain, J. W. Langston, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1759 (1944).
259. G. F. Woods, N. C. Bolgiano, D. E. Duggan, там же, **77**, 1860 (1955).
260. H. Lohaus, Ann., **516**, 295 (1935).
261. T. W. Campbell, R. N. McDonald, J. Org. Chem., **24**, 736 (1959).
262. E. Müller, G. Sok. Ber., **70**, 1990 (1937).
263. E. Lehmann, W. Paasche, там же, **68**, 1146 (1935).
264. W. Deuschel, Helv. Chim. Acta, **34**, 2403 (1951).
265. H. Pines, M. Kolobielski, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1693 (1957).
266. W. I. Hickinbottom, N. W. Rogers, J. Chem. Soc., **1957**, 4124.
267. F. Bergmann, J. Weizman, J. Org. Chem., **9**, 415 (1944).
268. S. Nazakura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **55**, 458 (1952); C. A., **48**, 13664 (1954).
269. G. H. Coleman, R. H. Rigtterink, Ам. пат. 2617837 (1952); C. A., **47**, 3034 (1953).
270. H. Suida, Австр. пат. 132042 (1932); C. A., **27**, 2691 (1933).
271. W. Treibs, R. Griessbach, K. Lohs, Пат. ГДР, 13512 (1957); 13550 (1957); РЖХим., **1959**, 20439.
272. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 737.
273. И. А. Ромадан, Т. И. Рендель, ЖОХ, **26**, 202 (1956).
274. A. A. Levine, O. W. Cass, Англ. пат. 497284 (1938); C. A., **33**, 3820 (1939).
275. Е. С. Покровская, Р. Я. Сушик, ЖОХ, **11**, 170 (1941).
276. С. В. Загородный, В. И. Сидельникова, ДАН, **118**, 96 (1958).
277. A. V. Grosse, J. M. Mavity, V. N. Ipatieff, J. Org. Chem., **3**, 448 (1938).
278. И. А. Ромадан, В. К. Берзиня, ЖОХ, **25**, 282 (1955).
279. И. А. Ромадан, Уч. зап. Лав. ун-та, **14**, 49 (1957).
280. И. А. Ромадан, С. Э. Берга, ЖОХ, **28**, 413 (1958).
281. W. F. Huber, M. Renoll, A. G. Rossow, D. T. Mowry, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1109 (1946).
282. E. Rothstein, R. W. Saville, J. Chem. Soc., **1949**, 1950.
283. L. Gattermann, Ann., **347**, 347 (1906).
284. K. Auwers, W. Jülicher, Ber., **55**, 2167 (1922).
285. N. P. Buu-Hoi, R. Royer, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **70**, 825 (1951).
286. S. Matsuda, H. Matsuda, S. Kikkawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **57**, 845 (1954); C. A., **49**, 10898 (1955).
287. L. A. Mikeska, C. F. Smith, E. Lieber, J. Org. Chem., **2**, 499 (1938).
288. N. P. Buu-Hoi, R. Royer, там же, **16**, 320 (1951).
289. C. F. Allen, D. M. Burness, C. O. Edens, C. J. Kibler, I. F. Salminen, там же, **14**, 169 (1949).
290. D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie, E. E. Turner, J. Chem. Soc., **1956**, 3475.
291. Англ. пат., 633646 (1949); C. A., **46**, 532 (1952).
292. D. T. Mowry, R. B. Seymour, Ам. пат., 2544393 (1951); C. A., **45**, 4960 (1951).
293. D. T. Mowry, J. Dazzi, M. Renoll, R. W. Shortridge, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1916 (1948).
294. S. Patai, S. Schoenberg, L. Rajbenbach, Bull. Res. Council Israel, **A5**, 257 (1956); РЖХим., **1957**, 57449.
295. W. Treibs, R. Griessbach, K. Lohs, Пат. ГДР, 13540 (1957); РЖХим., **1958**, 29765.
296. M. Mechling, M. Morgner, K. Lohs, Пат. ГДР, 13286 (1957); РЖХим., **1958**, 29807.
297. C. F. Allen, D. M. Burness, J. A. Allan, J. Org. Chem., **14**, 173 (1949).
298. D. E. Cook, E. E. Turner, J. Chem. Soc., **1937**, 117.
299. C. K. Bradsher, R. W. Wert, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2806 (1940).
300. C. K. Bradsher, S. T. Amore, там же, **63**, 493 (1941).
301. C. K. Bradsher, S. T. Amore, там же, **65**, 2016 (1943).
302. J. R. Dice, T. E. Watkins, H. L. Schuman, там же, **72**, 1738 (1950).
303. C. E. Allen, J. Allan, там же, **64**, 1260 (1942).
304. F. Fichter, E. Grether, Ber., **36**, 1407 (1903).
305. C. C. Price, G. P. Mueller, J. Am. Chem. Soc., **66**, 628 (1944).
306. F. Kögl, J. J. Postowsky, Ann., **445**, 159 (1925).
307. G. W. Kenner, N. R. Williams, J. Chem. Soc., **1955**, 522.
308. Органические реакции, ИЛ, **1950**, 2, 285.
309. N. Kornblum, Org. Syntheses, **21**, 30 (1941); C. A., **35**, 6252 (1941).
310. R. H. Wilson, J. Appl. Chem., **3**, 37 (1953).
311. R. Pummerer, J. Binapfl, K. Bittner, K. Schuegraf, Ber., **55**, 3095 (1922).
312. H. H. Hodgson, S. Birtwell, E. Marsden, J. Chem. Soc., **1944**, 112.
313. G. E. Wiseman, E. S. Gould, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1706 (1954).
314. R. A. Benkeser, W. Schroeder, O. H. Thomas, там же, **80**, 2283 (1958).

315. F.F.Blicke, D.G.Sheets, там же, **71**, 4010 (1949).
316. H.Gilman, D.L.Esmaу, там же, **75**, 2947 (1953).
317. W.Davies, Q.N.Porter, J. Chem. Soc., **1957**, 4961.
318. A.C.Cope, E.L.Wick, F.S.Fawcett, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6156 (1954).
319. И.С.Хайкин, Авт. свид., 42995 (1935).
320. С.И.Хромов, Е.С.Баленкова, ДАН, **89**, 1025 (1953).
321. С.И.Хромов, И.М.Кузнецова, Е.С.Баленкова, ЖОХ, **26**, 3302 (1953).
322. И.Л.Котляревский, М.С.Шварцберг, ЖОХ, **29**, 2639 (1959).
323. М.С.Шварцберг, И.Л.Котляревский, там же, **29**, 3255 (1955).
324. И.Л.Котляревский, М.И.Бардамова, М.С.Шварцберг, там же, **29**, 3252 (1959).
325. М.С.Шварцберг, М.И.Бардамова, И.Л.Котляревский, там же, **30**, 436 (1960).
326. И.Л.Котляревский, Л.Б.Фишер, А.С.Заняна, М.П.Терлугова, А.Н.Волков, М.С.Шварцберг, Изв. высш. уч. завед., Х и XI, **2**, 608 (1959).
327. M.C.Kloetzel, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3405 (1940).
328. И.Л.Котляревский, М.С.Шварцберг, Авт. свид. 123525 (1959).
329. И.Л.Котляревский, М.С.Шварцберг, З.П.Троценко, ЖОХ, **30**, 440 (1960).

Институт химии
Восточно-Сибирского
филиала Сибирского
отделения АН СССР