

547.31

## О КУМУЛЕНАХ

*П. Кадъо, В. Ходкевич, Ж. Раусс-Годино\**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	617
II. Получение соединений, имеющих одну кумуленовую систему с нечетным числом двойных связей	618
А. Получение бутатриенов	618
Б. Получение гексапентаенов	625
В. Получение октагептаенов и деканонаенов	630
III. Получение соединений, содержащих кумуленовую систему, сопряженную с хиноидной	632
А. Методы получения	632
Б. Общие свойства	633
IV. Получение соединений, содержащих две кумуленовые системы, сопряженные с ароматическим ядром	633
А. Бис-бутатриены	635
Б. Бис-гексапентаены	635
V. Приготовление соединений, содержащих две кумуленовые системы, сопряженные с гидроароматическим ядром	636
А. Создание системы $n'$ -числом двойных связей из соединений, в которых уже есть $n$ двойных связей	636
Б. Бис-гексапентаены	638
VI. Изомерия кумуленовых систем с нечетным числом двойных связей	641
VII. Свойства кумуленов с нечетным числом двойных связей	642
А. Химические свойства	642
Б. Физические свойства	646
В. Теоретические исследования	648
VIII. Кумулены с четным числом двойных связей — тетраарилпентатетраены	648
А. Получение	648
Б. Свойства	649

## I. ВВЕДЕНИЕ

Кумулены — вещества, содержащие систему сопряженных двойных связей типа (I):



Только кумулены с нечетным числом  $n$  могут быть получены несколькими общими методами (от  $n=1$  до  $n=9$ ), ряд с четными  $n$  практически известен лишь для алленовых соединений.

Большинство кумуленов, описанных до настоящего времени, замещено четырьмя ароматическими радикалами; такой тип замещения придает им большую устойчивость.

\* Перев. с франц. М. В. Лазаревой под ред. А. М. Сладкова из Bull. Soc. Chim. France, 1961, 2176.

Первые работы по кумуленам относятся к 1920 г. Изучение этих веществ значительно продвинулось в течение последних 20 лет, особенно благодаря развитию области химии ацетиленовых соединений. Недавно было описано несколько типов соединений, состоящих из двух кумуленовых систем. Достигнутые результаты оправдывают внимание, которое мы уделяем кумуленам, содержащим более двух двойных связей (I,  $n \geq 3$ ).

## II. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, ИМЕЮЩИХ ОДИНУ КУМУЛЕНОВУЮ СИСТЕМУ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Соединения типа (II) были получены с  $n=3, 5, 7$  и  $9$  и являются в большинстве изученных случаев кумуленами, замещенными четырьмя арильными радикалами (в *o*-, *m*- или *p*-положении):

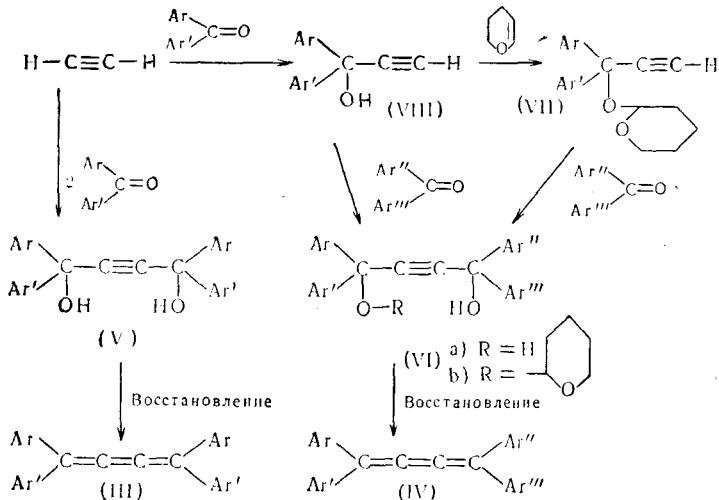


Соединения (II) составляют самый обширный класс описанных кумуленов.

### A. Получение бутатриенов

#### 1. Восстановление бутин-диолов-1,4

Восстановление бутин-2-диолов-1,4 оказалось наиболее доступным методом получения бутатриенов. Чаще всего этот метод использовался для синтеза симметричных (III) и несимметричных (IV) тетраарилбутатриенов. Ниже приводится схема получения таких соединений из ацетиlena:



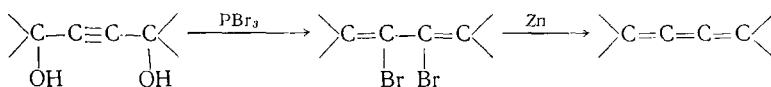
Восстановление двух диастереоизомеров тетраарилбутиндиола также приводит к получению тетраарилбутатриена; так, из диолов (V) и (VI) образуются, соответственно, триены (III) и (IV).

В то время как симметричные диолы (V) могут быть легко получены в чистом виде обычными методами алкинирования ароматических кетонов, получение несимметричных диолов (VI) несколько затруднено вследствие хорошо известной обратимости реакций такого типа<sup>1,2</sup>. В этом случае лучше проводить синтез в несколько стадий: защита гид-

роксила спирта (VIII) превращает его в пирановый эфир (или метокси-пирановый эфир) и позволяет получить монопирановое производное (VI b), восстановление которого в триен легко осуществляется в кислой среде.

Основные применяемые восстановители: НJ в уксуснокислом<sup>3</sup>, водном<sup>4,5</sup> или водно-ацетоновом<sup>5</sup> растворе, при разной продолжительности восстановления; смесь KJ с серной кислотой в спирте<sup>6</sup>; РJ<sub>2</sub> в эфире<sup>7,8</sup> или сероуглероде<sup>9</sup> в присутствии триэтиламина<sup>10</sup>; РВг<sub>3</sub> в пиридине<sup>1,5,10-16</sup>.

С некоторыми алифатическими или арилалифатическими гликолями образуется соответствующий 2,3-дигалогенбутадиен, который затем восстанавливают цинком<sup>10,17</sup>:



CrCl<sub>2</sub> в безводном эфире, насыщенном соляной кислотой<sup>10</sup>; SnCl<sub>2</sub> в водных или безводных средах в присутствии соляной<sup>18</sup> или серной<sup>13</sup> кислот; натрий в жидким аммиаке<sup>5</sup>.

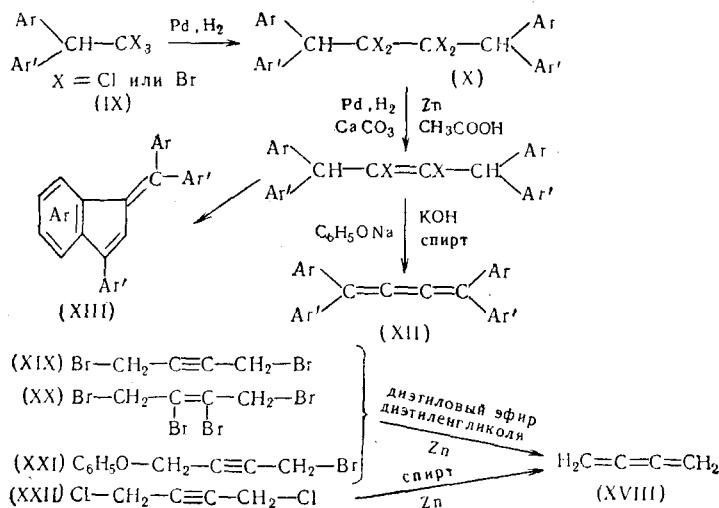
Чаще всего применяют трехбромистый фосфор в пиридине и соли двухвалентного олова в кислой среде.

Эти методы позднее были распространены на бутатриены, частично замещенные водородом<sup>18</sup>, алифатическими радикалами (метильным, трет.-бутильным, стирильным<sup>12,18</sup>) или на радикалы, образующиеся из объемистых циклических кетонов (2,2,5,5-тетраметилциклогексанон)<sup>10</sup>.

Из табл. 1 видна зависимость выходов бутатриенов от природы и величины четырех радикалов, замещающих атомы водорода ненасыщенной системы.

## 2. Дегидрогалогенирование 1,1,4,4-тетраарил-2,3-дигалоидбутенов

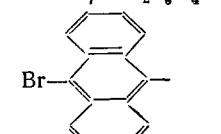
Применявшиеся реакции обобщены в нижеприведенной схеме; частичное восстановление диарилтригалоидэтанов (IX) приводит к образованию 2,2,3,3-тетрагалоидбутанов (X), которые при дальнейшем восстановлении превращаются в 1,1,4,4-тетраарилдигалоген-2,3-бутены (смеси *цис*- и *транс*-изомеров) (XI). Последующее дегидрогалогенирование продолжительным кипячением в спиртовом растворе в присутствии этилата натрия или калия приводит к соответствующим триенам (XII):



$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{R}'''$	$\text{R}'$	$\text{R}''$	$\text{R}'''$	Метод (a)	Выход, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\text{макс}}, \text{мкм}$
$\text{C}_4\text{H}_4$	$\text{H}-$	$\text{H}-$	$\text{H}-$	$\text{F}^{18}$	52—65	—	228 438
$\text{C}_4\text{F}_4$	$\text{F}-$	$\text{F}-$	$\text{F}-$	$\text{B}^{20}$	50	—	—
$\text{C}_8\text{H}_{12}$	$\text{CH}_3-$	$\text{CH}_3-$	$\text{CH}_3-$	$\text{A}^{21}$	—	—	—
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}^2$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{Br}-$	$\text{F}^{22}$	3	137	—
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{NO}_2-$	$\text{F}^{23}$	34	112—114	450
$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{Br}-$	$\text{F}^{(b)22}$	—	—	—
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{H}-$	$\text{H}-$	$\text{A} \text{ SnCl}_2^{18}$	—	309—311	400 430
$\text{C}_{22}\text{H}_{36}$				$\text{A} \text{ CrCl}_2, \text{P}_2\text{J}_4,$ $\text{PBr}_3^{10}$	16	150	230 271, 5(c)
$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{S}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}-$	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}-$	$\text{A} \text{ JH}^6$	27	205	466
$\text{C}_{24}\text{H}_{28}$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	$\text{A} \text{ PBr}_3^{12, 14}$	$\text{30}^{12}$ $\text{44c}$ $\text{mpanc}$	$105^{12}$ $105$ $\text{trans}$ [24.5]	245 322, 5
$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{Br}_2$				$\text{A} \text{ PBr}_3^{11, 16}$	64	345	450 481
$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$				$\text{A} \text{ PBr}_3$	24	—	460 491
$\text{C}_{28}\text{H}_{16}$				$\text{A} \text{ JH}^4$	9	300	—
$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_4$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4-$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4-$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4-$	$\text{A} \text{ P}_2\text{J}_4^8$	90	330	451 483
				$\text{A} \text{ JK}_2\text{SO}_4\text{H}_2^6$	82, 4	324—330	—
				$\text{A} \text{ PBr}_3^{16}$	330	484	—
				$\text{F}^{24}$	94—99	299	436
				$p\text{-BrC}_6\text{H}_4-$	—	—	—

$C_{28}H_{16}Cl_4$	$p\text{-Cl}C_6H_4-$	$p\text{-Cl}C_6H_4-$	$p\text{-Cl}C_6H_4-$	$B$	285 288
$C_{28}H_{17}Br$	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$p\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^1$	242 456
$C_{28}H_{17}NO_2$	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$A\text{ PBr}_3^{16}$	$(d)$	46 470
$C_{28}H_{18}$	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$A\text{ PBr}_3^{14}$	51	242-245 <sup>16</sup> 454 455 <sup>16</sup>
			$\text{PBr}_3^5$	64	276 448
			$\text{Na, NH}_3$	32	
$C_{28}H_{18}Br_2$	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$m\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^3$	44 49-60
	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$p\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^{1,13}$	200 268
$C_{28}H_{18}BrCl$	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$o\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^3$	173 182
	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$m\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^3$	20 20
	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$p\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^3$	180 20
	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$o\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^3$	20-35 25
	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$p\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^3$	208 251
	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$p\text{-Br}C_6H_4-$	$A\text{ P}_2^{19}$	246-247 13
	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$p\text{-Cl}C_6H_4-$	$A\text{ PBr}_3^{5,13}$	45 n 25 68
			$\text{o-Cl}C_6H_4$	$\text{o-Cl}C_6H_4$	173 209 A <sub>1</sub> <sub>2</sub> <sub>3</sub> <sub>4</sub> <sub>5</sub> <sub>6</sub> <sub>7</sub> <sub>8</sub> <sub>9</sub> <sub>10</sub> <sub>11</sub> <sub>12</sub> <sub>13</sub> <sub>14</sub> <sub>15</sub> <sub>16</sub> <sub>17</sub> <sub>18</sub> <sub>19</sub> <sub>20</sub> <sub>21</sub> <sub>22</sub> <sub>23</sub> <sub>24</sub> <sub>25</sub> <sub>26</sub> <sub>27</sub> <sub>28</sub> <sub>29</sub> <sub>30</sub> <sub>31</sub> <sub>32</sub> <sub>33</sub> <sub>34</sub> <sub>35</sub> <sub>36</sub> <sub>37</sub> <sub>38</sub> <sub>39</sub> <sub>40</sub> <sub>41</sub> <sub>42</sub> <sub>43</sub> <sub>44</sub> <sub>45</sub> <sub>46</sub> <sub>47</sub> <sub>48</sub> <sub>49</sub> <sub>50</sub> <sub>51</sub> <sub>52</sub> <sub>53</sub> <sub>54</sub> <sub>55</sub> <sub>56</sub> <sub>57</sub> <sub>58</sub> <sub>59</sub> <sub>60</sub> <sub>61</sub> <sub>62</sub> <sub>63</sub> <sub>64</sub> <sub>65</sub> <sub>66</sub> <sub>67</sub> <sub>68</sub> <sub>69</sub> <sub>70</sub> <sub>71</sub> <sub>72</sub> <sub>73</sub> <sub>74</sub> <sub>75</sub> <sub>76</sub> <sub>77</sub> <sub>78</sub> <sub>79</sub> <sub>80</sub> <sub>81</sub> <sub>82</sub> <sub>83</sub> <sub>84</sub> <sub>85</sub> <sub>86</sub> <sub>87</sub> <sub>88</sub> <sub>89</sub> <sub>90</sub> <sub>91</sub> <sub>92</sub> <sub>93</sub> <sub>94</sub> <sub>95</sub> <sub>96</sub> <sub>97</sub> <sub>98</sub> <sub>99</sub> <sub>100</sub> <sub>101</sub> <sub>102</sub> <sub>103</sub> <sub>104</sub> <sub>105</sub> <sub>106</sub> <sub>107</sub> <sub>108</sub> <sub>109</sub> <sub>110</sub> <sub>111</sub> <sub>112</sub> <sub>113</sub> <sub>114</sub> <sub>115</sub> <sub>116</sub> <sub>117</sub> <sub>118</sub> <sub>119</sub> <sub>120</sub> <sub>121</sub> <sub>122</sub> <sub>123</sub> <sub>124</sub> <sub>125</sub> <sub>126</sub> <sub>127</sub> <sub>128</sub> <sub>129</sub> <sub>130</sub> <sub>131</sub> <sub>132</sub> <sub>133</sub> <sub>134</sub> <sub>135</sub> <sub>136</sub> <sub>137</sub> <sub>138</sub> <sub>139</sub> <sub>140</sub> <sub>141</sub> <sub>142</sub> <sub>143</sub> <sub>144</sub> <sub>145</sub> <sub>146</sub> <sub>147</sub> <sub>148</sub> <sub>149</sub> <sub>150</sub> <sub>151</sub> <sub>152</sub> <sub>153</sub> <sub>154</sub> <sub>155</sub> <sub>156</sub> <sub>157</sub> <sub>158</sub> <sub>159</sub> <sub>160</sub> <sub>161</sub> <sub>162</sub> <sub>163</sub> <sub>164</sub> <sub>165</sub> <sub>166</sub> <sub>167</sub> <sub>168</sub> <sub>169</sub> <sub>170</sub> <sub>171</sub> <sub>172</sub> <sub>173</sub> <sub>174</sub> <sub>175</sub> <sub>176</sub> <sub>177</sub> <sub>178</sub> <sub>179</sub> <sub>180</sub> <sub>181</sub> <sub>182</sub> <sub>183</sub> <sub>184</sub> <sub>185</sub> <sub>186</sub> <sub>187</sub> <sub>188</sub> <sub>189</sub> <sub>190</sub> <sub>191</sub> <sub>192</sub> <sub>193</sub> <sub>194</sub> <sub>195</sub> <sub>196</sub> <sub>197</sub> <sub>198</sub> <sub>199</sub> <sub>200</sub> <sub>201</sub> <sub>202</sub> <sub>203</sub> <sub>204</sub> <sub>205</sub> <sub>206</sub> <sub>207</sub> <sub>208</sub> <sub>209</sub> <sub>210</sub> <sub>211</sub> <sub>212</sub> <sub>213</sub> <sub>214</sub> <sub>215</sub> <sub>216</sub> <sub>217</sub> <sub>218</sub> <sub>219</sub> <sub>220</sub> <sub>221</sub> <sub>222</sub> <sub>223</sub> <sub>224</sub> <sub>225</sub> <sub>226</sub> <sub>227</sub> <sub>228</sub> <sub>229</sub> <sub>230</sub> <sub>231</sub> <sub>232</sub> <sub>233</sub> <sub>234</sub> <sub>235</sub> <sub>236</sub> <sub>237</sub> <sub>238</sub> <sub>239</sub> <sub>240</sub> <sub>241</sub> <sub>242</sub> <sub>243</sub> <sub>244</sub> <sub>245</sub> <sub>246</sub> <sub>247</sub> <sub>248</sub> <sub>249</sub> <sub>250</sub> <sub>251</sub> <sub>252</sub> <sub>253</sub> <sub>254</sub> <sub>255</sub> <sub>256</sub> <sub>257</sub> <sub>258</sub> <sub>259</sub> <sub>260</sub> <sub>261</sub> <sub>262</sub> <sub>263</sub> <sub>264</sub> <sub>265</sub> <sub>266</sub> <sub>267</sub> <sub>268</sub> <sub>269</sub> <sub>270</sub> <sub>271</sub> <sub>272</sub> <sub>273</sub> <sub>274</sub> <sub>275</sub> <sub>276</sub> <sub>277</sub> <sub>278</sub> <sub>279</sub> <sub>280</sub> <sub>281</sub> <sub>282</sub> <sub>283</sub> <sub>284</sub> <sub>285</sub> <sub>286</sub> <sub>287</sub> <sub>288</sub> <sub>289</sub> <sub>290</sub> <sub>291</sub> <sub>292</sub> <sub>293</sub> <sub>294</sub> <sub>295</sub> <sub>296</sub> <sub>297</sub> <sub>298</sub> <sub>299</sub> <sub>300</sub> <sub>301</sub> <sub>302</sub> <sub>303</sub> <sub>304</sub> <sub>305</sub> <sub>306</sub> <sub>307</sub> <sub>308</sub> <sub>309</sub> <sub>310</sub> <sub>311</sub> <sub>312</sub> <sub>313</sub> <sub>314</sub> <sub>315</sub> <sub>316</sub> <sub>317</sub> <sub>318</sub> <sub>319</sub> <sub>320</sub> <sub>321</sub> <sub>322</sub> <sub>323</sub> <sub>324</sub> <sub>325</sub> <sub>326</sub> <sub>327</sub> <sub>328</sub> <sub>329</sub> <sub>330</sub> <sub>331</sub> <sub>332</sub> <sub>333</sub> <sub>334</sub> <sub>335</sub> <sub>336</sub> <sub>337</sub> <sub>338</sub> <sub>339</sub> <sub>340</sub> <sub>341</sub> <sub>342</sub> <sub>343</sub> <sub>344</sub> <sub>345</sub> <sub>346</sub> <sub>347</sub> <sub>348</sub> <sub>349</sub> <sub>350</sub> <sub>351</sub> <sub>352</sub> <sub>353</sub> <sub>354</sub> <sub>355</sub> <sub>356</sub> <sub>357</sub> <sub>358</sub> <sub>359</sub> <sub>360</sub> <sub>361</sub> <sub>362</sub> <sub>363</sub> <sub>364</sub> <sub>365</sub> <sub>366</sub> <sub>367</sub> <sub>368</sub> <sub>369</sub> <sub>370</sub> <sub>371</sub> <sub>372</sub> <sub>373</sub> <sub>374</sub> <sub>375</sub> <sub>376</sub> <sub>377</sub> <sub>378</sub> <sub>379</sub> <sub>380</sub> <sub>381</sub> <sub>382</sub> <sub>383</sub> <sub>384</sub> <sub>385</sub> <sub>386</sub> <sub>387</sub> <sub>388</sub> <sub>389</sub> <sub>390</sub> <sub>391</sub> <sub>392</sub> <sub>393</sub> <sub>394</sub> <sub>395</sub> <sub>396</sub> <sub>397</sub> <sub>398</sub> <sub>399</sub> <sub>400</sub> <sub>401</sub> <sub>402</sub> <sub>403</sub> <sub>404</sub> <sub>405</sub> <sub>406</sub> <sub>407</sub> <sub>408</sub> <sub>409</sub> <sub>410</sub> <sub>411</sub> <sub>412</sub> <sub>413</sub> <sub>414</sub> <sub>415</sub> <sub>416</sub> <sub>417</sub> <sub>418</sub> <sub>419</sub> <sub>420</sub> <sub>421</sub> <sub>422</sub> <sub>423</sub> <sub>424</sub> <sub>425</sub> <sub>426</sub> <sub>427</sub> <sub>428</sub> <sub>429</sub> <sub>430</sub> <sub>431</sub> <sub>432</sub> <sub>433</sub> <sub>434</sub> <sub>435</sub> <sub>436</sub> <sub>437</sub> <sub>438</sub> <sub>439</sub> <sub>440</sub> <sub>441</sub> <sub>442</sub> <sub>443</sub> <sub>444</sub> <sub>445</sub> <sub>446</sub> <sub>447</sub> <sub>448</sub> <sub>449</sub> <sub>450</sub> <sub>451</sub> <sub>452</sub> <sub>453</sub> <sub>454</sub> <sub>455</sub> <sub>456</sub> <sub>457</sub> <sub>458</sub> <sub>459</sub> <sub>460</sub> <sub>461</sub> <sub>462</sub> <sub>463</sub> <sub>464</sub> <sub>465</sub> <sub>466</sub> <sub>467</sub> <sub>468</sub> <sub>469</sub> <sub>470</sub> <sub>471</sub> <sub>472</sub> <sub>473</sub> <sub>474</sub> <sub>475</sub> <sub>476</sub> <sub>477</sub> <sub>478</sub> <sub>479</sub> <sub>480</sub> <sub>481</sub> <sub>482</sub> <sub>483</sub> <sub>484</sub> <sub>485</sub> <sub>486</sub> <sub>487</sub> <sub>488</sub> <sub>489</sub> <sub>490</sub> <sub>491</sub> <sub>492</sub> <sub>493</sub> <sub>494</sub> <sub>495</sub> <sub>496</sub> <sub>497</sub> <sub>498</sub> <sub>499</sub> <sub>500</sub> <sub>501</sub> <sub>502</sub> <sub>503</sub> <sub>504</sub> <sub>505</sub> <sub>506</sub> <sub>507</sub> <sub>508</sub> <sub>509</sub> <sub>510</sub> <sub>511</sub> <sub>512</sub> <sub>513</sub> <sub>514</sub> <sub>515</sub> <sub>516</sub> <sub>517</sub> <sub>518</sub> <sub>519</sub> <sub>520</sub> <sub>521</sub> <sub>522</sub> <sub>523</sub> <sub>524</sub> <sub>525</sub> <sub>526</sub> <sub>527</sub> <sub>528</sub> <sub>529</sub> <sub>530</sub> <sub>531</sub> <sub>532</sub> <sub>533</sub> <sub>534</sub> <sub>535</sub> <sub>536</sub> <sub>537</sub> <sub>538</sub> <sub>539</sub> <sub>540</sub> <sub>541</sub> <sub>542</sub> <sub>543</sub> <sub>544</sub> <sub>545</sub> <sub>546</sub> <sub>547</sub> <sub>548</sub> <sub>549</sub> <sub>550</sub> <sub>551</sub> <sub>552</sub> <sub>553</sub> <sub>554</sub> <sub>555</sub> <sub>556</sub> <sub>557</sub> <sub>558</sub> <sub>559</sub> <sub>560</sub> <sub>561</sub> <sub>562</sub> <sub>563</sub> <sub>564</sub> <sub>565</sub> <sub>566</sub> <sub>567</sub> <sub>568</sub> <sub>569</sub> <sub>570</sub> <sub>571</sub> <sub>572</sub> <sub>573</sub> <sub>574</sub> <sub>575</sub> <sub>576</sub> <sub>577</sub> <sub>578</sub> <sub>579</sub> <sub>580</sub> <sub>581</sub> <sub>582</sub> <sub>583</sub> <sub>584</sub> <sub>585</sub> <sub>586</sub> <sub>587</sub> <sub>588</sub> <sub>589</sub> <sub>590</sub> <sub>591</sub> <sub>592</sub> <sub>593</sub> <sub>594</sub> <sub>595</sub> <sub>596</sub> <sub>597</sub> <sub>598</sub> <sub>599</sub> <sub>600</sub> <sub>601</sub> <sub>602</sub> <sub>603</sub> <sub>604</sub> <sub>605</sub> <sub>606</sub> <sub>607</sub> <sub>608</sub> <sub>609</sub> <sub>610</sub> <sub>611</sub> <sub>612</sub> <sub>613</sub> <sub>614</sub> <sub>615</sub> <sub>616</sub> <sub>617</sub> <sub>618</sub> <sub>619</sub> <sub>620</sub> <sub>621</sub> <sub>622</sub> <sub>623</sub> <sub>624</sub> <sub>625</sub> <sub>626</sub> <sub>627</sub> <sub>628</sub> <sub>629</sub> <sub>630</sub> <sub>631</sub> <sub>632</sub> <sub>633</sub> <sub>634</sub> <sub>635</sub> <sub>636</sub> <sub>637</sub> <sub>638</sub> <sub>639</sub> <sub>640</sub> <sub>641</sub> <sub>642</sub> <sub>643</sub> <sub>644</sub> <sub>645</sub> <sub>646</sub> <sub>647</sub> <sub>648</sub> <sub>649</sub> <sub>650</sub> <sub>651</sub> <sub>652</sub> <sub>653</sub> <sub>654</sub> <sub>655</sub> <sub>656</sub> <sub>657</sub> <sub>658</sub> <sub>659</sub> <sub>660</sub> <sub>661</sub> <sub>662</sub> <sub>663</sub> <sub>664</sub> <sub>665</sub> <sub>666</sub> <sub>667</sub> <sub>668</sub> <sub>669</sub> <sub>670</sub> <sub>671</sub> <sub>672</sub> <sub>673</sub> <sub>674</sub> <sub>675</sub> <sub>676</sub> <sub>677</sub> <sub>678</sub> <sub>679</sub> <sub>680</sub> <sub>681</sub> <sub>682</sub> <sub>683</sub> <sub>684</sub> <sub>685</sub> <sub>686</sub> <sub>687</sub> <sub>688</sub> <sub>689</sub> <sub>690</sub> <sub>691</sub> <sub>692</sub> <sub>693</sub> <sub>694</sub> <sub>695</sub> <sub>696</sub> <sub>697</sub> <sub>698</sub> <sub>699</sub> <sub>700</sub> <sub>701</sub> <sub>702</sub> <sub>703</sub> <sub>704</sub> <sub>705</sub> <sub>706</sub> <sub>707</sub> <sub>708</sub> <sub>709</sub> <sub>710</sub> <sub>711</sub> <sub>712</sub> <sub>713</sub> <sub>714</sub> <sub>715</sub> <sub>716</sub> <sub>717</sub> <sub>718</sub> <sub>719</sub> <sub>720</sub> <sub>721</sub> <sub>722</sub> <sub>723</sub> <sub>724</sub> <sub>725</sub> <sub>726</sub> <sub>727</sub> <sub>728</sub> <sub>729</sub> <sub>730</sub> <sub>731</sub> <sub>732</sub> <sub>733</sub> <sub>734</sub> <sub>735</sub> <sub>736</sub> <sub>737</sub> <sub>738</sub> <sub>739</sub> <sub>740</sub> <sub>741</sub> <sub>742</sub> <sub>743</sub> <sub>744</sub> <sub>745</sub> <sub>746</sub> <sub>747</sub> <sub>748</sub> <sub>749</sub> <sub>750</sub> <sub>751</sub> <sub>752</sub> <sub>753</sub> <sub>754</sub> <sub>755</sub> <sub>756</sub> <sub>757</sub> <sub>758</sub> <sub>759</sub> <sub>760</sub> <sub>761</sub> <sub>762</sub> <sub>763</sub> <sub>764</sub> <sub>765</sub> <sub>766</sub> <sub>767</sub> <sub>768</sub> <sub>769</sub> <sub>770</sub> <sub>771</sub> <sub>772</sub> <sub>773</sub> <sub>774</sub> <sub>775</sub> <sub>776</sub> <sub>777</sub> <sub>778</sub> <sub>779</sub> <sub>780</sub> <sub>781</sub> <sub>782</sub> <sub>783</sub> <sub>784</sub> <sub>785</sub> <sub>786</sub> <sub>787</sub> <sub>788</sub> <sub>789</sub> <sub>790</sub> <sub>791</sub> <sub>792</sub> <sub>793</sub> <sub>794</sub> <sub>795</sub> <sub>796</sub> <sub>797</sub> <sub>798</sub> <sub>799</sub> <sub>800</sub> <sub>801</sub> <sub>802</sub> <sub>803</sub> <sub>804</sub> <sub>805</sub> <sub>806</sub> <sub>807</sub> <sub>808</sub> <sub>809</sub> <sub>8010</sub> <sub>8011</sub> <sub>8012</sub> <sub>8013</sub> <sub>8014</sub> <sub>8015</sub> <sub>8016</sub> <sub>8017</sub> <sub>8018</sub> <sub>8019</sub> <sub>8020</sub> <sub>8021</sub> <sub>8022</sub> <sub>8023</sub> <sub>8024</sub> <sub>8025</sub> <sub>8026</sub> <sub>8027</sub> <sub>8028</sub> <sub>8029</sub> <sub>8030</sub> <sub>8031</sub> <sub>8032</sub> <sub>8033</sub> <sub>8034</sub> <sub>8035</sub> <sub>8036</sub> <sub>8037</sub> <sub>8038</sub> <sub>8039</sub> <sub>8040</sub> <sub>8041</sub> <sub>8042</sub> <sub>8043</sub> <sub>8044</sub> <sub>8045</sub> <sub>8046</sub> <sub>8047</sub> <sub>8048</sub> <sub>8049</sub> <sub>8050</sub> <sub>8051</sub> <sub>8052</sub> <sub>8053</sub> <sub>8054</sub> <sub>8055</sub> <sub>8056</sub> <sub>8057</sub> <sub>8058</sub> <sub>8059</sub> <sub>8060</sub> <sub>8061</sub> <sub>8062</sub> <sub>8063</sub> <sub>8064</sub> <sub>8065</sub> <sub>8066</sub> <sub>8067</sub> <sub>8068</sub> <sub>8069</sub> <sub>8070</sub> <sub>8071</sub> <sub>8072</sub> <sub>8073</sub> <sub>8074</sub> <sub>8075</sub> <sub>8076</sub> <sub>8077</sub> <sub>8078</sub> <sub>8079</sub> <sub>8080</sub> <sub>8081</sub> <sub>8082</sub> <sub>8083</sub> <sub>8084</sub> <sub>8085</sub> <sub>8086</sub> <sub>8087</sub> <sub>8088</sub> <sub>8089</sub> <sub>8090</sub> <sub>8091</sub> <sub>8092</sub> <sub>8093</sub> <sub>8094</sub> <sub>8095</sub> <sub>8096</sub> <sub>8097</sub> <sub>8098</sub> <sub>8099</sub> <sub>80100</sub> <sub>80101</sub> <sub>80102</sub> <sub>80103</sub> <sub>80104</sub> <sub>80105</sub> <sub>80106</sub> <sub>80107</sub> <sub>80108</sub> <sub>80109</sub> <sub>80110</sub> <sub>80111</sub> <sub>80112</sub> <sub>80113</sub> <sub>80114</sub> <sub>80115</sub> <sub>80116</sub> <sub>80117</sub> <sub>80118</sub> <sub>80119</sub> <sub>80120</sub> <sub>80121</sub> <sub>80122</sub> <sub>80123</sub> <sub>80124</sub> <sub>80125</sub> <sub>80126</sub> <sub>80127</sub> <sub>80128</sub> <sub>80129</sub> <sub>80130</sub> <sub>80131</sub> <sub>80132</sub> <sub>80133</sub> <sub>80134</sub> <sub>80135</sub> <sub>80136</sub> <sub>80137</sub> <sub>80138</sub> <sub>80139</sub> <sub>80140</sub> <sub>80141</sub> <sub>80142</sub> <sub>80143</sub> <sub>80144</sub> <sub>80145</sub> <sub>80146</sub> <sub>80147</sub> <sub>80148</sub> <sub>80149</sub> <sub>80150</sub> <sub>80151</sub> <sub>80152</sub> <sub>80153</sub> <sub>80154</sub> <sub>80155</sub> <sub>80156</sub> <sub>80157</sub> <sub>80158</sub> <sub>80159</sub> <sub>80160</sub> <sub>80161</sub> <sub>80162</sub> <sub>80163</sub> <sub>80164</sub> <sub>80165</sub> <sub>80166</sub> <sub>80167</sub> <sub>80168</sub> <sub>80169</sub> <sub>80170</sub> <sub>80171</sub> <sub>80172</sub> <sub>80173</sub> <sub>80174</sub> <sub>80175</sub> <sub>80176</sub> <sub>80177</sub> <sub>80178</sub> <sub>80179</sub> <sub>80180</sub> <sub>80181</sub> <sub>80182</sub> <sub>80183</sub> <sub>80184</sub> <sub>80185</sub> <sub>80186</sub> <sub>80187</sub> <sub>80188</sub> <sub>80189</sub> <sub>80190</sub> <sub>80191</sub> <sub>80192</sub> <sub>80193</sub> <sub>80194</sub> <sub>80195</sub> <sub>80196</sub> <sub>80197</sub> <sub>80198</sub> <sub>80199</sub> <sub>80200</sub> <sub>80201</sub> <sub>80202</sub> <sub>80203</sub> <sub>80204</sub> <sub>80205</sub> <sub>80206</sub> <sub>80207</sub> <sub>80208</sub> <sub>80209</sub> <sub>80210</sub> <sub>80211</sub> <sub>80212</sub> <sub>80213</sub> <sub>80214</sub> <sub>80215</sub> <sub>80216</sub> <sub>80217</sub> <sub>80218</sub> <sub>80219</sub> <sub>80220</sub> <sub>80221</sub> <sub>80222</sub> <sub>80223</sub> <sub>80224</sub> <sub>80225</sub> <sub>80226</sub> <sub>80227</sub> <sub>80228</sub> <sub>80229</sub> <sub>80230</sub> <sub>80231</sub> <sub>80232</sub> <sub>80233</sub> <sub>80234</sub> <sub>80235</sub> <sub>80236</sub> <sub>80237</sub> <sub>80238</sub> <sub>80239</sub> <sub>80240</sub> <sub>80241</sub> <sub>80242</sub> <sub>80243</sub> <sub>80244</sub> <sub>80245</sub> <sub>80246</sub> <sub>80247</sub> <sub>80248</sub> <sub>80249</sub> <sub>80250</sub> <sub>80251</sub> <sub>80252</sub> <sub>80253</sub> <sub>80254</sub> <sub>80255</sub> <sub>80256</sub> <sub>80257</sub> <sub>80258</sub> <sub>80259</sub> <sub>80260</sub> <sub>80261</sub> <sub>80262</sub> <sub>80263</sub> <sub>80264</sub> <sub>80265</sub> <sub>80266</sub> <sub>80267</sub> <sub>80268</sub> <sub>80269</sub> <sub>80270</sub> <sub>80271</sub> <sub>80272</sub> <sub>80273</sub> <sub>80274</sub> <sub>80275</sub> <sub>80276</sub> <sub>80277</sub> <sub>80278</sub> <sub>80279</sub> <sub>80280</sub> <sub>80281</sub> <sub>80282</sub> <sub>80283</sub> <sub>80284</sub> <sub>80285</sub> <sub>80286</sub> <sub>80287</sub> <sub>80288</sub> <sub>80289</sub> <sub>80290</sub> <sub>80291</sub> <sub>80292</sub> <sub>80293</sub> <sub>80294</sub> <sub>80295</sub> <sub>80296</sub> <sub>80297</sub> <sub>80298</sub> <sub>80299</sub> <sub>80300</sub> <sub>80301</sub> <sub>80302</sub> <sub>80303</sub> <sub>80304</sub> <sub>80305</sub> <sub>80306</sub> <sub>80307</sub> <sub>80308</sub> <sub>80309</sub> <sub>80310</sub> <sub>80311</sub> <sub>80312</sub> <sub>80313</sub> <sub>80314</sub> <sub>80315</sub> <sub>80316</sub> <sub>80317</sub> <sub>80318</sub> <sub>80319</sub> <sub>80320</sub> <sub>80321</sub> <sub>80322</sub> <sub>80323</sub> <sub>80324</sub> <sub>80325</sub> <sub>80326</sub> <sub>80327</sub> <sub>80328</sub> <sub>80329</sub> <sub>80330</sub> <sub>80331</sub> <sub>80332</sub> <sub>80333</sub> <sub>80334</sub> <sub>80335</sub> <sub>80336</sub> <sub>80337</sub> <sub>80338</sub> <sub>80339</sub> <sub>80340</sub> <sub>80341</sub> <sub>80342</sub> <sub>80343</sub> <sub>80344</sub> <sub>80345</sub> <sub>80346</sub> <sub>80347</sub> <sub>80348</sub> <sub>80349</sub> <sub>80350</sub> <sub>80351</sub> <sub>80352</sub> <sub>80353</sub> <sub>80354</sub> <sub>80355</sub> <sub>80356</sub> <sub>80357</sub> <sub>80358</sub> <sub>80359</sub> <sub>80360</sub> <sub>80361</sub> <sub>80362</sub> <sub>80363</sub> <sub>80364</sub> <sub>80365</sub> <sub>80366</sub> <sub>80367</sub> <sub>80368</sub> <sub>80369</sub> <sub>80370</sub> <sub>80371</sub> <sub>80372</sub> <sub>80373</sub> <sub>80374</sub> <sub>80375</sub> <sub>80376</sub> <sub>80377</sub> <sub>80378</sub> <sub>80379</sub> <sub>80380</sub> <sub>80381</sub> <sub>80382</sub> <sub>80383</sub> <sub>80384</sub> <sub>80385</sub> <sub>80386</sub> <sub>80387</sub> <sub>80388</sub> <sub>80389</sub> <sub>80390</sub> <sub>80391</sub> <sub>80392</sub> <sub>80393</sub> <sub>80394</sub> <sub>80395</sub> <sub>80396</sub> <sub>80397</sub> <sub>80398</sub> <sub>80399</sub> <sub>80400</sub> <sub>80401</sub> <sub>80402</sub> <sub>80403</sub> <sub>80404</sub> <sub>80405</sub> <sub>80406</sub> <sub>80407</sub> <sub>80408</sub> <sub>80409</sub> <sub>80410</sub> <sub>80411</sub> <sub>80412</sub> <sub>80413</sub> <sub>80414</sub> <sub>80415</sub> <sub>80416</sub> <sub>80417</sub> <sub>80418</sub> <sub>80419</sub> <sub>80420</sub> <sub>80421</sub> <sub>80422</sub> <sub>80423</sub> <sub>80424</sub> <sub>80425</sub> <sub>80426</sub> <sub>80427</sub> <sub>80428</sub> <sub>80429</sub> <sub>80430</sub> <sub>80431</sub> <sub>80432</sub> <sub>80433</sub> <sub>80434</sub> <sub>80435</sub> <sub>80436</sub> <sub>80437</sub> <sub>80438</sub> <sub>80439</sub> <sub>80440</sub> <sub>80441</sub> <sub>80442</sub> <sub>80443</sub> <sub>80444</sub> <sub>80445</sub> <sub>80446</sub> <sub>80447</sub> <sub>80</sub>

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Брутто-формула	R	R'	R''	R'''	Метод (a)	Выход, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\text{max}}, \text{мкм}$
C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	A PBr <sub>3</sub> , SnCl <sub>2</sub> <sup>13</sup>	18	163	270 414
C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	A PBr <sub>3</sub> <sup>16</sup>	—	203	420
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	A PBr <sub>3</sub> <sup>13, 16</sup>	10 <sup>13</sup>	210	274 <sup>13</sup> 455 <sup>16</sup>
C <sub>28</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	A PBr <sub>3</sub> <sup>13, 16</sup>	20	195	274 453 <sup>13</sup>
							240	420 (f)
					F <sup>28</sup>	50	237	420
					B C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa <sup>26</sup>		236	
					KOH <sup>29</sup>		240	
					D <sup>30</sup>		240	
					B <sup>31</sup>	50	240	
					A JH <sup>313</sup>	85	235	
					F <sup>32</sup>		240	
					A JK, SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>6</sup>	85	237	
					A P <sub>2</sub> J <sup>7</sup>	30	236, 5—237	318 420
					A SnCl <sub>2</sub> <sup>18</sup>	32—57, 3	236	—
C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> ClO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	A PBr <sub>3</sub> <sup>13</sup>	25	210	280, 5 435
C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	A PBr <sub>3</sub> <sup>16</sup>	(d)	173	432
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	A PBr <sub>3</sub> <sup>13</sup>	(d)	251	470
C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	H—		A SnCl <sub>2</sub> <sup>33</sup>		196	433
C <sub>30</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> —	A PBr <sub>2</sub> <sup>1</sup>	35	236	—
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	H—	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CH—	F <sup>33</sup>			
C <sub>30</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	A PJ <sub>4</sub> <sup>9</sup>	23	236	
C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	A PBr <sub>3</sub> <sup>13, 16</sup>	—	199	435
						44	236	285, 5 440

$C_{32}H_{24}$	$C_6H_5-$ $C_6H_5-$	$\alpha-C_{10}H_7-$ $\beta-C_{10}H_7-$	$C_6H_5-$ $C_6H_5-$	$\alpha-C_{10}H_7-$ $\beta-C_{10}H_7-$	A $PBr_3^5$ A JK, $SO_4H_2^6$ $PBr_3^1$ A $P_2J_4^8$ B $KOH^{25,29}$ $32,34$	32 61 31 — 226 242	236 248 240 240 226 404	408 445 449 — — 448
$C_{32}H_{28}$	$p-CH_3C_6H_4-$	$p-CH_3C_6H_4-$	$p-CH_3C_6H_4-$	$p-C_3HC_6H_4-$	B $KOH^{27,29,35}$	53	242	—
$C_{32}H_{28}O_4$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	B $KOH^{27,29,35}$	53	242	—
$C_{33}H_{23}BrO$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$\beta-C_{10}H_7-$	$C_6H_5-$	$p-BrC_6H_4-$	A $PBr_3^1$	32	224	445
$C_{36}H_{36}$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	B $KOH^{36,37}$	—	183	400
$C_{36}H_{36}O_4$	$p-C_2H_5OC_6H_4-$	$p-C_3_2H_5OC_6H_4-$	$p-C_2H_5OC_6H_4-$	$p-C_2H_5OC_6H_4-$	B $KOH^{29}$	—	226	—
$C_{28}H_{28}O_2$	$\beta-C_{10}H_7-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$\beta-C_{10}H_7-$	A $PBr_3^1$	30	262	459
$C_{40}H_{28}$	$C_6H_5-$	$p-C_6H_5C_6H_5-$	$C_6H_5-$	$p-C_6H_5C_6H_4-$	A $PBr_3^5$ $NaNH_3^5$	64 32	276	448

(a) A: восстановление бутин-2-диола-1,4. B: дегидрогалогенирование тетраарилдигалоидбутенов. C: дегидратация окси-производного. D: окисление 1,1,4,4-тетраарилбутена. E: различные способы дегидрогалогенирования. F: способы, отличные от предыдущих

(b) Предполагаемая формула.

(c) Спектры см. рис. 2.

(d) Общий выход 20—30%.

(e) См. рисунок в тексте.

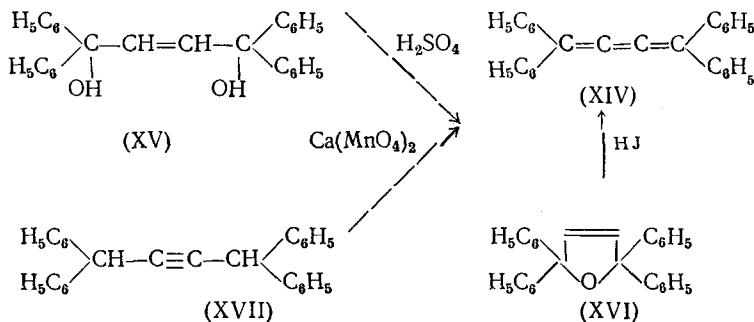
(f) Спектры см. рис. 1.

Этот метод применялся только для получения симметричных тетраарилбутатриенов<sup>24-27, 29-31, 34-37</sup>.

Получение триена (XII) часто сопровождается образованием малых количеств изомерного индена (XIII)<sup>29, 31, 34, 37</sup>.

### 3. Другие методы

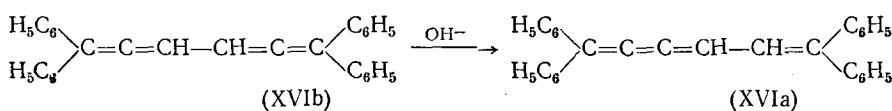
Тетрафенилбутатриен (XIV) был получен дегидрированием 1,1,4,4-тетрафенилбутен-2-диола-1,4 (XV) серной кислотой в уксуснокислой среде<sup>32</sup>, а 2,2,5,5-тетрафенилдигидрофuran (XVI) — действием иодистоводородной кислоты в той же среде<sup>3</sup>:



Следы триена (XIV) были также получены, исходя из соответствующего ацетиленового гликоля, путем сложной реакции<sup>28</sup>.

При окислении 1,1,4,4-тетрафенилбутена (XVII) перманганатом кальция в присутствии пиридиния образуется триен (XIV)<sup>30</sup>.

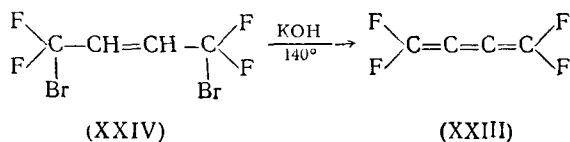
1,1,6,6-Тетрафенилгексатетраен-1,2,3,5-<sup>(XVI a)</sup> образуется путем протропной изомеризации соответствующего диаллена (XVI b) под действием щелочей<sup>33</sup>:



Бутатриен (XVIII) был получен, исходя из 1,4-дигидробутина-2 (XIV), 1,2,3,4-тетрабромбутена-2 (XX) и из 1-фенокси-4-бромбутина-2 (XXI), действием цинка при температуре  $\sim 100^\circ$  в диэтиловом эфире этиленгликоля с выходами порядка 50—70%<sup>19, 38</sup>. Авторы установили, что полярность применяемого растворителя имеет очень важное значение<sup>19</sup>. Аналогичный метод (действие цинка в этаноле на 1,4-дихлорбутин-2 (XXII) при температуре  $\sim 70^\circ$ ) привел к получению (XVIII)<sup>39</sup>. Все эти реакции следует проводить в инертной атмосфере.

Тетрафторбутатриен (XXIII) недавно был получен, с выходом  $\sim 50\%$ , дегидробромированием 1,4-дигидро-1,1,4,4-тетрафторбутена (XXIV) действием влажного  $\text{KOH}$  в токе азота при  $\sim 140^\circ$ <sup>20</sup>.

Триен (XXIII) и тетрафтораллен<sup>40</sup> являются двумя первыми описанными представителями перфторкумуленов.

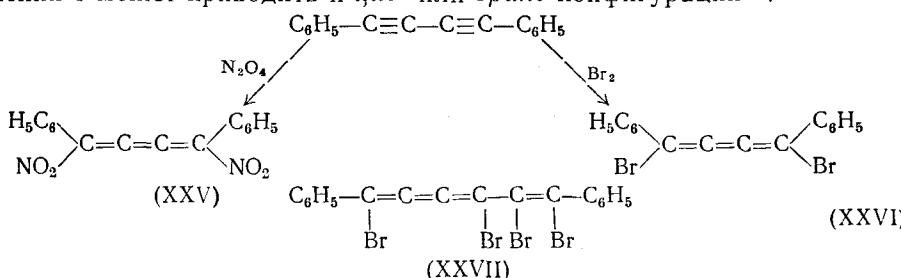


Соединения (XVIII) и (XXIII) очень неустойчивы и даже взрывчаты в жидким состоянии; они были охарактеризованы по их производным и при помощи физических методов — УФ-, ИК-спектрами, масс-спектрометрией и ядерно-магнитным резонансом.

1,4-дифенил-1,4-динитробутатриен (XXV) был получен действием  $\text{NO}_2$  при  $-20^\circ$  на дифенилдиацетилен<sup>23</sup>; он представляет собой устойчивый, красный продукт (выход 34%).

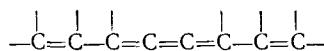
1,4-Дифенил-1,4-дигалогенбутатриен (XXVI) описан как желтое, устойчивое соединение, полученное действием галогена на дифенилдиацетилен (выход 3%<sup>22</sup>), причем главным продуктом реакции является тетрабромид.

Из дифенилтриацетиlena был получен (в виде следов) 1,6-дифенил-1,2,3,6-тетрабромгексатетраен-1,3,4,5 (XXVII); двойная связь в положении 1 может приводить к *цис*- или *транс*-конфигурации<sup>22</sup>:



Структуры, предложенные для соединений (XXV), (XXVI) и (XXVII), основываются только на соображениях спектроскопии.

Получение алифатического пентаэна (XXXV) сопровождается образованием небольшого количества вещества, которое не могло быть полностью идентифицировано; в нем предполагалось наличие следующей хромофорной группировки<sup>41</sup>:



Упомянем также о выделении продукта, описанного как 1,1,4,4-тетраметилбутатриен<sup>21</sup>, устойчивость которого заставляет сомневаться в предложенной структуре.

Наконец, отмечалось<sup>42</sup> существование триена  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  (XXVIII), имеющегося в природном виде в некоторых *Coreopsis*; этот продукт, как было установлено позднее<sup>43</sup>, оказался смесью полиацетиленов.

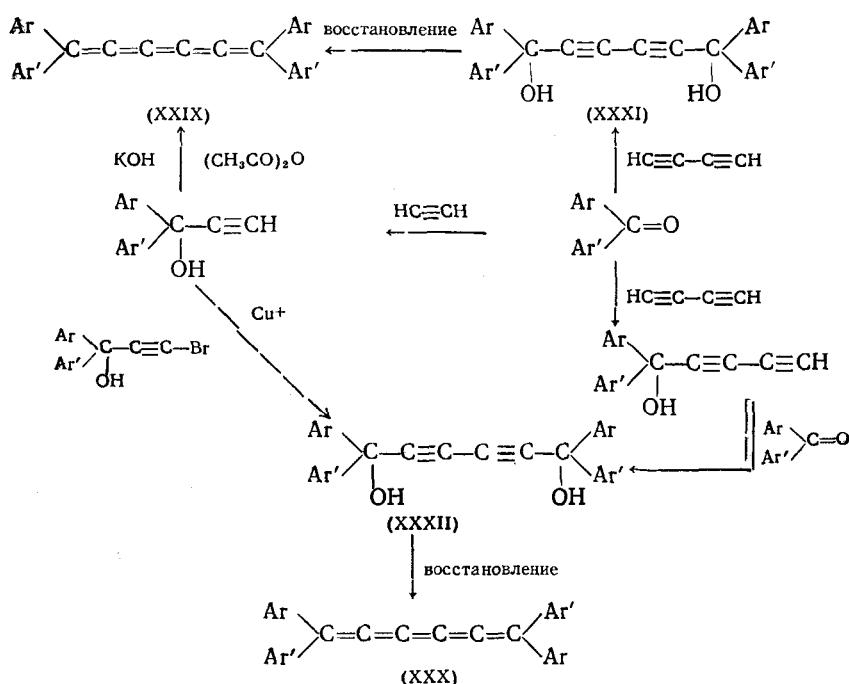
#### 4. Общие свойства

Тетраарилбутатриены представляют собой желтые или оранжевые твердые вещества<sup>1, 5, 13</sup>; частичное или полное замещение ароматических радикалов алифатическими приводит к бесцветным, менее устойчивым соединениям<sup>14, 18</sup>. Они не флуоресцируют<sup>7</sup>, хотя отмечались некоторые исключения<sup>5, 32</sup>. В табл. 1 сгруппированы описанные бутатриены по брутто-формулам и приведены их основные свойства.

#### Б. Получение гексапентаенов

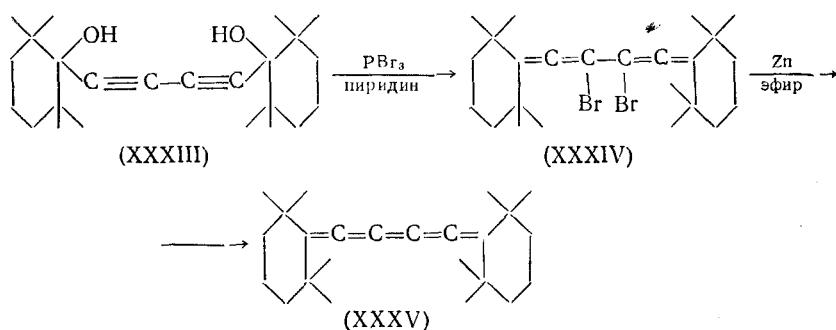
##### 1. Восстановление гексадиин-2,4-диолов-1,6

Этот метод, предложенный Р. Куном в 1938 г., является наиболее общим. Он применялся главным образом к получению симметричных (XXIX) и несимметричных (XXX) тетраарилгексапентаенов:



Симметричные тетраарилгексадииндиолы (XXXI) можно без затруднений получить конденсацией диацетилена с ароматическими катонами<sup>7, 8, 10, 12, 44</sup>. Синтез несимметричных тетраарилгексадииндиолов (XXXII) из диацетилена значительно сложнее, чем реакция с моноацетиленами вследствие обратимости этих реакций<sup>45</sup>. Разработан прекрасный метод получения таких кумуленов с использованием реакции Ходкевича<sup>46</sup>.

При этом применялись следующие основные восстановители: РJ<sub>2</sub> в эфире или в присутствии триэтиламина<sup>10</sup>; ацетат хрома в эфире, насыщенным HCl<sup>18</sup>; CrCl<sub>2</sub><sup>47</sup> в безводном эфире, насыщенным соляной кислотой; SnCl<sub>2</sub> в водных или безводных средах, в присутствии соляной<sup>18</sup> или серной<sup>48</sup> кислоты; PbBr<sub>8</sub> в присутствии пиридина<sup>15</sup>; с некоторыми алифатическими или арилалифатическими гликолями (XXXII) образуется дибромид (XXXIV) с диалленовой структурой, который под действием активированного цинка превращается в гексапентаен (XXXV)<sup>10, 12</sup>:

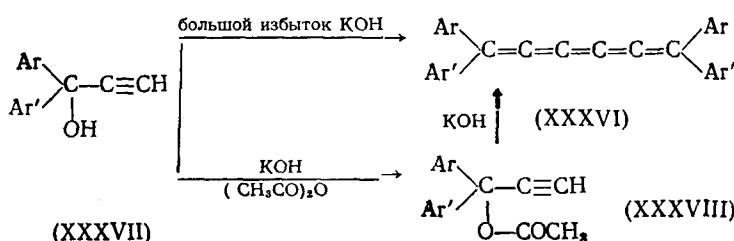


Этими методами были получены некоторые пентаены, частично замещенные атомами водорода<sup>18</sup>, алифатическими радикалами (метильным, трет.-бутильным)<sup>12, 18</sup> или из очень объемных кетонов (2, 2, 5, 5-тетраметил-циклогексанона)<sup>10</sup>.

## 2. Получение из диарилпропинолов

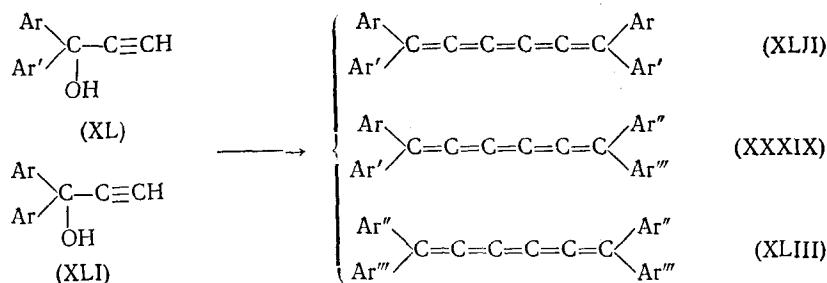
Тетраарилгексапентаены (XXXVI) могут быть также получены одновременным действием уксусного ангидрида и KOH в большом избытке, в эфире, на диарилпропинолы (XXXVII)<sup>44, 49-51</sup>.

Изучение этой любопытной реакции показало, что в качестве промежуточного продукта образуется ацетат (XXXVIII). Его можно выделять и затем превратить в кумулен (XXXVI) действием только одного KOH<sup>44</sup>:



Этот метод применялся и к получению несимметричных гексапентаенов (XXXIX); реакцию проводили со смесью двух диарилпропинолов (XL) и (XLI); три полученных кумулены (XXXIX), (XLII) и (XLIII) разделялись хроматографически.

Изучение относительных выходов трех предыдущих гексапентаенов в зависимости от относительной электроотрицательности арильных ядер спиртов (XL) и (XLI) позволило предложить механизм этой реакции<sup>44</sup>:



Тетрафенилгексапентаен (XLIV) можно получить с очень небольшим выходом, нагревая (XLV) с магнийорганическим соединением в тетрагидрофуране:

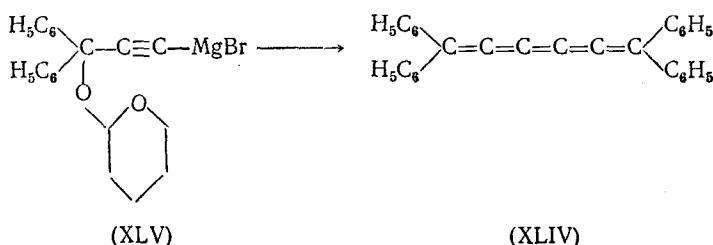


ТАБЛИЦА 2

$\text{R}' \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \diagup \text{R}''$		R''	R'	R''	R'	Метод, (a)	Выход, Т. пл., °C	$\lambda_{\text{макс.}} \text{мк}$
Брутто-формула	R	CH <sub>3</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub> —	—	—	—
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> —							
C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	H—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	H—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	A SnCl <sub>2</sub> <sup>18</sup>	—	445
C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	A SnCl <sub>2</sub> <sup>18</sup>	—	433 <sup>18</sup>
C <sub>24</sub> H <sub>30</sub>						P Br <sub>3</sub> <sup>18</sup>	437 <sup>12</sup>	
C <sub>25</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		CH <sub>3</sub> —	A PB <sub>3</sub> <sup>12</sup>	325	339 <sup>10(c)</sup>
C <sub>25</sub> H <sub>29</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—			A PB <sub>3</sub> <sup>12</sup>	317	358,5 459,5 <sup>12</sup>
C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		$\alpha$ -C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O—			A PB <sub>3</sub> <sup>12</sup>	—	
C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		$\alpha$ -C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S—			B <sub>36</sub> <sup>36</sup>	40	372 <sup>12</sup>
C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—			B <sub>36</sub> <sup>36</sup>	—	335
C <sub>27</sub> H <sub>16</sub>						A PB <sub>3</sub> <sup>12</sup>	—	
C <sub>27</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —			A PB <sub>3</sub> <sup>12</sup>	—	
C <sub>30</sub> H <sub>16</sub>								
C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>4</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —		<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —			A SnCl <sub>2</sub> <sup>18</sup>	0,8	249
C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —		<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —			A PB <sub>3</sub> <sup>12</sup>	344	409 <sup>12</sup>

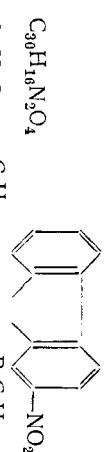
<chem>C30H16N2O4</chem>		A	<chem>PBr3^15</chem>	—	—	466	520	554
<chem>C30H18Br2</chem>	<chem>C6H5-Br-C6H4-Br-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>o-BrC6H4-</chem>	<chem>B38</chem>	<i>(d)</i>	367	435	465
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>m-BrC6H4-</chem>	<chem>B48</chem>	39	165	368	438
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-BrC6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	69	203	365	435
<chem>C30H18Cl2</chem>	<chem>C6H5-Cl-C6H4-Cl-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>o-ClC6H4-</chem>	<chem>B48</chem>	—	366	438	495
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-ClC6H4-</chem>	<chem>B48</chem>	41	220	369	438
<chem>C30H18N2O4</chem>	<chem>C6H5-N-C6H4-N-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>m-NO2C6H4-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>PBr15</chem>	—	365	495
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-NO2C6H4-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>PBr3^15</chem>	—	344	440
<chem>C30H18Br</chem>	<chem>C6H5-Br-C6H4-Br-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>m-BrC6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	—	—	445	532
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-BrC6H4-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>SnCl48</chem>	30	163	365
<chem>C30H19Cl</chem>	<chem>C6H5-Cl-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>o-ClC6H4-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>SnCl2^18</chem>	30	139	364
<chem>C30H19NO2</chem>	<chem>C6H5-NO2-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-NO2C6H4-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>SnCl2^18</chem>	30	139	438
<chem>C30H20</chem>	<chem>C6H5-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>B44</chem>	17	200	355	445
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>P2J7</chem>	4	302	512
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>C</chem>	<chem>Cl2^17</chem>	93,5	301	—
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>SnCl2</chem>	42,6	300	—	—
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>SnCl2</chem>	60	204	370	440
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>B44,48</chem>	8	—	488 (g)	—
<chem>C31H22O</chem>	<chem>C6H5-O-C6H4-O-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>C41</chem>	<i>(d)</i>	366	430	487
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>SnCl2^48</chem>	24	174	373
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>SnCl2^48</chem>	11	—	432
<chem>C32H22N2O6</chem>	<chem>p-NO2OC6H4-OC6H4-NO2-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-NO2C6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	11	—	502	555
<chem>C32H22NO2</chem>	<chem>C6H5-OC6H4-OC6H4-OC6H4-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-BrC6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	13	—	363	425
<chem>C32H22NO4</chem>	<chem>C6H5-OC6H4-OC6H4-OC6H4-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-NO2C6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	—	—	372	510
<chem>C32H24O2</chem>	<chem>C6H5-OC6H4-OC6H4-OC6H4-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-NO2C6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	—	—	372	537
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-</chem>	<chem>B48</chem>	—	—	360	440
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-</chem>	<chem>B44,48</chem>	12	—	490	503
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-</chem>	<chem>B44,48</chem>	17	375	425	506
<chem>C34H22</chem>	<chem>C6H5-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>β-C10H7-</chem>	<chem>B44</chem>	8,8	165	376	435
<chem>C34H22O</chem>	<chem>p-CH3C6H4-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3C6H4-</chem>	<chem>A</chem>	<chem>CH3CO2)2Cr8</chem>	70	170	500
<chem>C34H22O4</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	10	321—326	506	560
<chem>C35H22BrO</chem>	<chem>C6H5-Br-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	270	380	422	517
<chem>C35H22NO3</chem>	<chem>C6H5-NO2-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	15	195	372	435
<chem>C37H28O3</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-C6H4-C6H5-</chem>	<chem>C6H5-</chem>	<chem>β-C10H7-</chem>	<chem>B44</chem>	9,5	—	425	512
		<chem>C6H5-</chem>	<chem>p-CH3OC6H4-</chem>	<chem>B44</chem>	—	373	424	522

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Брутто-формула	R	R'	R''	Метод (a)	Выход, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\text{макс.}} \text{мк}$
C <sub>38</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> —	$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> —	B 44	—	423	472
C <sub>42</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> — p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> — p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	B 44 B 44 B 44	34 20 235	135 370 377	435 510 525

(a) A: Восстановление гексадин-2,4-диола-1,6. B: Действие уксусного ангидрида и KOH на 1,1-диарилпропин-2-ол-1. C: Из Mg-органического производного 1,1-дифенил-1-оксипирихалипропина. D: Формула ближе к продукту дегидратации.  
 (b) Очень неустойчивое масло.  
 (c) Спектр см. рис. 2.  
 (d) Получен только в растворе.  
 (e) Образуются седды.  
 (f) Очень неустойчив.  
 (g) Спектр см. рис. 1.  
 (h) Не выделен.

### 3. Прочие данные

Отметим выделение в качестве вторичного продукта вещества, описанного как 3,8-диметилдекапентаен-3,4,5,6,7 при дегидрировании 3-метилпентин-1-ола-3<sup>52</sup>, описанные свойства и стабильность этого соединения заставляют усомниться в формуле, ему приписываемой.

Была сделана попытка приготовить гексапентаен действием цинка на 1,6-дибромгексадин-2,4<sup>53</sup>, не приведшая к положительным результатам.

### 4. Общие свойства

Тетраарилгексапентаены представляют собой твердые вещества, с окраской от красной до фиолетовой<sup>8, 44, 48</sup>. Большинство из них устойчиво; некоторые, судя по окраске и различию в стабильности, обладают, вероятно, полиморфизмом<sup>44</sup>. Присутствие некоторых заместителей (α-тиенил, α-фурил) может сделать эти продукты очень лабильными<sup>44, 50</sup> до такой степени, что их нельзя охарактеризовать в растворе. Частичное замещение алифатическими радикалами или водородными атомами изменяет окраску до желтой<sup>12, 18</sup> и значительно понижает стабильность. Однако алифатические гексапентаены, полученные из пространственно затрудненных кетонов (пивалоферона, 2,2,5,5-тетраметилциклогексанона), довольно устойчивы<sup>10</sup>.

Гексапентаены не флуоресцируют<sup>7</sup>. Они чувствительны к нагреванию.

В табл. 2 собраны описанные гексапентаены, сгруппированные по их брутто-формулам, и приведены их основные характеристики.

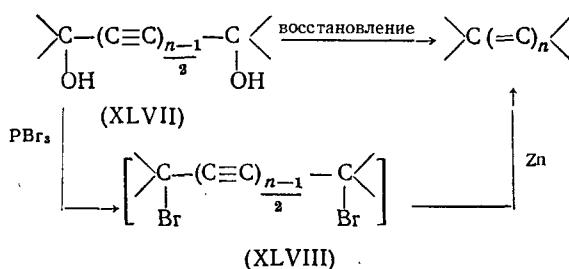
### В. Получение октагептаенов и деканонаенов

#### 1. Восстановление октатриин-2,4,6-диолов-1,8 и декатетраин-2,4,6,8-диолов-1,10

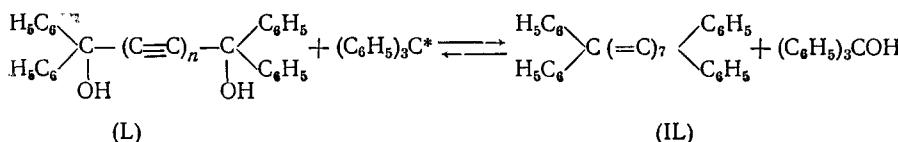
Было получено только три октагептаена (XILVI) ( $n=7$ ) и два деканонаена (XLVII) ( $n=9$ ). Ни одно из этих соединений не могло быть

выделено в чистом состоянии вследствие большой неустойчивости; они были охарактеризованы оптическими свойствами или в виде комплексов.

Единственным методом получения оказалось восстановление соответствующих три- или тетрацетиленовых гликоля (XLVII).  $PJ_2$  в присутствии пиридинина или, лучше, триэтиламина; применение одного  $PJ_2$  не достигает цели<sup>54</sup>; применяли также  $SnCl_2$  в кислой среде<sup>18, 41</sup> и  $PBf_3$  (для соединений — производных 2,2,5,5-тетраметилциклогексанона); образующийся дибромид (XLVIII) превращается в кумулен действием активного цинка в спирте<sup>10</sup>:

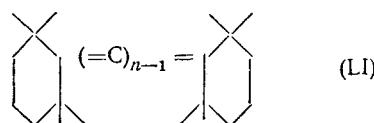


Упомянем оказавшуюся бесплодной попытку получения тетрафенил-октагептаена (IL), реакцией тетрафенилоктатрииндиола (L) с трифенильным радикалом<sup>64</sup>:



## 2. Общие свойства

Тетраарилоктагептаены довольно устойчивы в бензольном растворе; все попытки выделить их в кристаллическом состоянии приводили к образованию нерастворимого полимера<sup>54</sup>. Эти соединения образуют кристаллические аддукты типа комплексов Ван-дер-Ваальса; комплексы с дифенилметаном и бензофеноном окрашены в фиолетовый цвет; они почти бесцветны с антраценом и дифенилом:



Октаагтаен ( $LI$ ) ( $n=7$ ) наблюдали в виде кристаллов, которые разлагались в течение нескольких секунд. Деканонаен ( $LI$ ) ( $n=9$ ) существует только в растворе. В табл. 3 суммированы описанные результаты.

ТАБЛИЦА 3

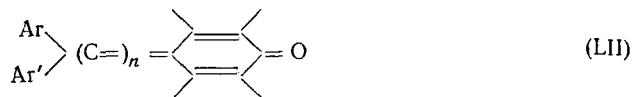
Брутто-формула	R	R'	n	Восстановитель	$\lambda_{\max}$ , м $\mu$
$C_{32}H_{16}$			7	$P_2J_4$ , $(C_2H_5)_3N^{54}$ $SnCl_2$ , $HCl^{18}$	540 597
$C_{32}H_{20}$	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	7	$P_2J_4$ , $(C_2H_5)_3N^{54}$ $SnCl_2$ , $HCl^{18}$	530 557
$C_{26}H_{30}$			7	$PBr_3$ , затем $Zn^{10}$	267 284 400,5 (b)
$C_{34}H_{20}$	$C_6H_5-$	$C_6H_5-$	9	$SnCl_2$ , $HCl^4$	314 338 365 (a) 454 526 573 606 663
$C_{28}H_{30}$			9	$PBr_3$ , затем $Zn^{10}$	280 304,5 325 (b) 390 465

(a) Спектры см. рис. 1.

(b) Спектры см. рис. 2.

### III. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КУМУЛЕНОВУЮ СИСТЕМУ, СОПРЯЖЕННУЮ С ХИНОИДНОЙ

Кумулен-хиноны, известные в настоящее время, отвечают общей формуле (LII), где  $n=1,2$  или 3; центральное ядро может быть 9,10-дигидроантраценом, 9,10-дигидрофенантреном или 13,14-пентаценом

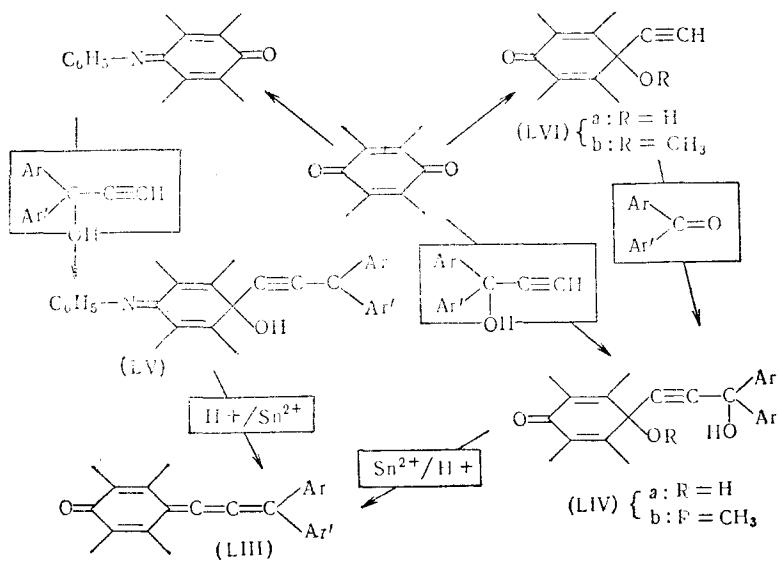


(LII) с  $n=1$  можно получить действием диарилдихлорметанов на анtron<sup>56-59</sup>, а LII с  $n=2$  ( $Ar=Ar'=C_6H_5$ ) — конденсацией дифенилэтилмагнийбромида с антрахиноном, затем — дегидрированием промежуточного спирта<sup>58</sup>. (LII) с  $n=3$ , которые являются единственными, укладывающимися в рамки настоящей статьи, можно получить различными путями из хинонов.

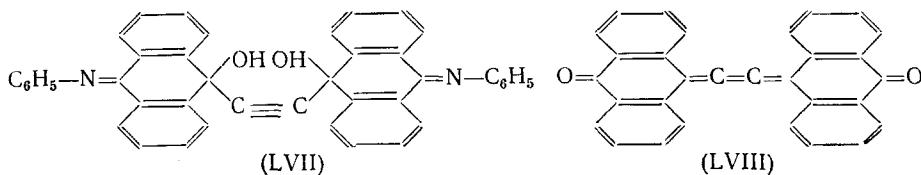
#### А. Методы получения

Триены (LIII) были получены: восстановлением гликолей (LIV a) или их эфиров (LIV b),  $SnCl_2$  в присутствии соляной<sup>60</sup>, серной<sup>58</sup> кислот или ацетилхлорида<sup>58, 61</sup>, либо  $PJ_2$ <sup>60</sup>; восстановлением соответствующих анилов  $SnCl_2$  в солянокислой среде ( $C=N$ -связь анила гидролизуется в этих условиях).

Гликоли (LVI a) могут быть получены непосредственно из хинонов и диарилпропионов или в две стадии через монохинолы (LVI a). Хинолы лучше применять в форме эфиров (LVI b), во избежание в следующей стадии неудобств, обусловленных обратимостью реакции алкинирования.



Наконец, отметим, что восстановление LVII солями двухвалентного олова позволяет получить триен (LVIII), в котором кумуленовая система сопряжена с двумя хиноидными группировками<sup>62</sup>:

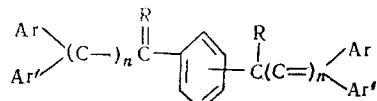


## Б. Общие свойства

В табл. 4 сгруппированы полученные результаты. Кумуленхионы (LIII) являются устойчивыми соединениями (стабилизованными за счет резонанса). Цвет их меняется от красного (дигидроантраценовый ряд) до синевато-фиолетового (дигидропентаценовый ряд).

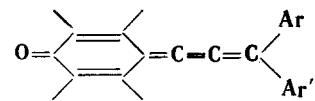
#### IV. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ КУМУЛЕНОВЫХ СИСТЕМЫ, СОПРЯЖЕННЫХ С АРОМАТИЧЕСКИМ ЯДРОМ

Полученные соединения относятся к типу (LIX):



В случае бис-бутатренов ( $n=3$ , R=H или  $C_6H_5$ ), центральное ядро (обычно бензольное) является дизамещенным в  $p$ -<sup>16, 48, 63</sup> или  $m$ -положениях <sup>48</sup> двумя кумуленовыми системами; в некоторых случаях оно может быть дополнительно замещенным (например, группой  $NO_2^{16}$ ). Два представителя этого класса (где центральное ядро является бензольным или антраценовым) были описаны как дипентатетраены <sup>63</sup>; эта ошибка была исправлена <sup>16</sup>.

ТАБЛИЦА 4



Брутто-формула	Ar	Ar'	Дигидропроизводные	Метод	Выход, %	Т. пл. °C	$\lambda_{\max} \text{m}\mu$				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O			9,10-антрацена	A	76	278 (разл.) <sup>60</sup>	247,5	276,5	338,5	487,5	515
C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> BrO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — <i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—	—	B	—	278 <sup>62</sup>	—	—	—	—	—
C <sub>29</sub> H <sub>17</sub> ClO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — <i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—	—	A	40	228	—	257	292	—	499
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—	—	A	23	164	59	256	277	331	481
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	—	—	A	45	220	—	257	288	332	497
C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	—	—	A	93	242 <sup>58,61</sup>	258	269	288	334	496
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	O	9,10-фенантрена	B	70,5	226 <sup>62,60</sup>	256	—	280	342	520,5
	—	—	—	A	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>			9,10-антрацена	B	33	323 <sup>62</sup>	223	—	286	—	500
C <sub>37</sub> H <sub>20</sub> O			13,14-пентацена	A	37	296 (разл.) <sup>60</sup>	243,5	284	325	515	553
C <sub>37</sub> H <sub>22</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	—	13,14-пентацена	A	50	234 (разл.) <sup>60</sup>	283	325	376	493,5	529,5

(a) А: восстановление гликолей LIV или их эфиров. В: восстановление анилов LV солями олова.

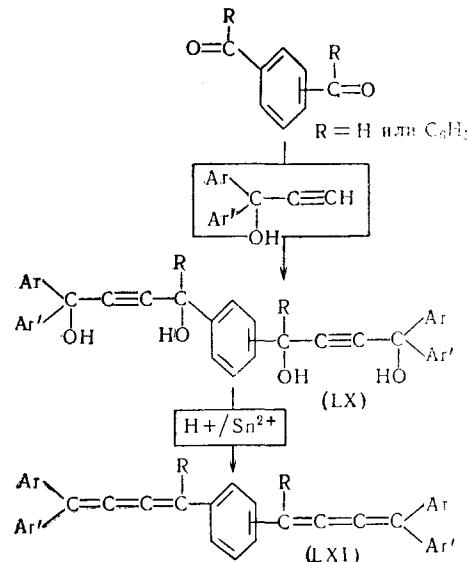
(b) Спектр см. рис. 4.

В случае бис-гексапентаенов ( $n=5$ ,  $R=C_6H_5$ ) центральное ядро является дизамещенным в *m*-<sup>48</sup> или *p*-положениях <sup>64</sup> двумя кумуленовыми системами.

### A. Бис-бутатриены

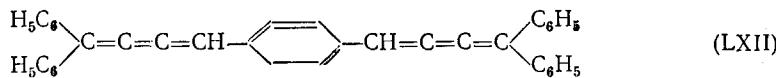
#### 1. Получение

Тетролы (LX) были получены конденсацией терефталевого альдегида <sup>16, 63</sup> терефталофенона <sup>48, 63</sup> или изофтальофенона <sup>48</sup> с диарилпропинолами. Их восстановление в бис-бутатриены (LXI) может быть выполнено посредством  $SnCl_2$  в солянокислой <sup>16, 63</sup>, сернокислой <sup>48</sup> среде или в присутствии ацетилхлорида <sup>48</sup>.



#### 2. Общие свойства

Бис-бутатриены (LXI) представляют собой твердые вещества оранжевого или красного цвета, с замечательной стабильностью, даже для соединения (LXII), которое содержит в каждой кумуленовой системе водород:

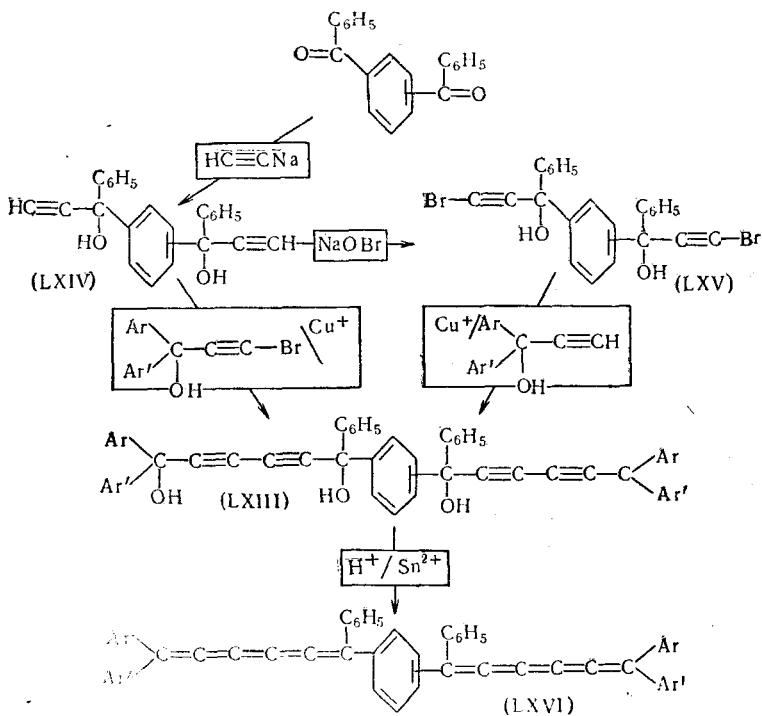


В табл. 5 суммированы полученные результаты.

### B. Бис-гексапентаены

#### 1. Получение

Тетролы (LXIII) могут быть получены реакцией Ходкевича <sup>46</sup>, между гликолем (LXIV) и бромидарилпропинолом или между дибромгликолем (LXV) и диарилпропинолом. Последний путь является более общим. Восстановление бис-гексапентаенов (LXVI) проводят при помощи  $SnCl_2$  в солянокислой среде:



Эти реакции были проведены, исходя из терефталофенона<sup>48, 64</sup> и изофталофенона<sup>48</sup>.

## 2. Общие свойства

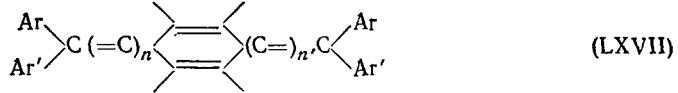
Бис-гексапентаены (LXVI) являются твердыми веществами, от фиолетового до фиолетово-черного цвета (производные терефталофенона), или с окраской от красной до фиолетовой (производные изофталофенона).

Устойчивость соединений, полученных из терефталофенона, весьма примечательна, но она меньше, чем у производных изофталофенона.

В табл. 6 приведены полученные результаты.

## V. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ КУМУЛЕНОВЫЕ СИСТЕМЫ, СОПРЯЖЕННЫЕ С АРОМАТИЧЕСКИМ ЯДРОМ

Соединения типа (LXVII) были получены для  $n=1, 2$  и  $3$  и  $n'=1, 2$  и  $3$ . Центральное ядро может иметь структуру 1,4-дигидробензола, 9,10-дигидроантрацена или 13,14-дигидропентадиена



### A. Создание системы с $n'$ -числом двойных связей из соединений, в которых уже есть $n$ -двойных связей

#### 1. Получение

Бис-кумулены (LXVIII) можно получить восстановлением  $\text{SnCl}_2$  гликолей (LXIX a) или их эфиров (LXIX b) в тетрагидрофуране в присутствии  $\text{HCl}$  или ацетилхлорида<sup>58</sup>. Алкоголи (LXIX) можно полу-

ТАБЛИЦА 5

Брутто-формула	Ar	Ar'	R	X	Заме-щение в ядре	Выход, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\max}$ , мк
$C_{38}H_{26}O_2N$	$C_6H_5-C_6H_5-$		H—	$NO_2-$	<i>p</i>	67	$>360^{16}$	
$C_{38}H_{26}$	$C_6H_5-C_6H_5-$		H—	H—	<i>p</i>	75	$235^{16,63}$	285 370 475 507(a)
$C_{50}H_{30}$			$C_6H_5-$	H—	{ <i>m</i> <i>p</i>	53 55	244 (разл.) <sup>48</sup> 338 (разл.) <sup>48</sup>	330 471 432 524
$C_{50}H_{30}Br_4$	$p\text{-Br}C_6H_4-p\text{-Br}C_6H_4-$	$C_6H_5-$	H—	{ <i>m</i> <i>p</i>	61 50	$168^{48}$ $530^{48}$	324 435 410 495	
$C_{50}H_{34}$	$C_6H_5-C_6H_5-$	$C_6H_5-$	H—	{ <i>m</i> <i>p</i>	82 $70^{48}$	$180^{48}$ $227^{16}, 264^{48}, 280$	325 423 405 485 <sup>48(a)</sup>	
$C_{28}H_{18}$			$C_6H_5-$	H—	{ <i>m</i> <i>p</i>	20 15	199 (разл.) <sup>48</sup> 387 (разл.) <sup>48</sup>	335 487 449 544

(a) Спектры, см. рис. 5.

ТАБЛИЦА 6

Брутто-формула	Ar	Замещение в центральном ядре	Выход перекристаллизованного продукта, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\max}$ , мк
$C_{54}H_{32}Br_2$	$o\text{-Br}C_6H_4-$	{ <i>m</i> <i>p</i>	55 78	435 (разл.) <sup>64</sup>	367 434 494
	$m\text{-Br}C_6H_4-$	{ <i>m</i> <i>p</i>	— 80	371 442 437 507	369 433 476 597
	$p\text{-Br}C_6H_4-$	<i>p</i>	85	445 (разл.) <sup>64</sup> 375	475 (разл.) <sup>64</sup> 432 492 600
$C_{54}H_{32}Cl_2$	$p\text{-Cl}C_6H_4-$	{ <i>m</i> <i>p</i>	— 87	372 480 (разл.) <sup>64</sup> 373	432 503,5 440 478 595
	$p\text{-NO}_2C_6H_4-$	{ <i>m</i> <i>p</i>	— 90	370 430 (разл.) <sup>64</sup> 353	438 500 513 440 605
$C_{54}H_{32}N_2O_4$	$C_6H_4-$	{ <i>m</i> <i>p</i>	55 90	364 (разл.) <sup>48</sup> 369 485 (разл.) <sup>64</sup> 372	435 500 (a) 476 585 (a)
$C_{54}H_{34}$				372 437	479 596
$C_{56}H_{38}O_2$	$m\text{-CH}_3OC_6H_4-$	<i>p</i>	80	440 (разл.) <sup>64</sup> 372	442 428 519
	$p\text{-CH}_3OC_6H_4-$	{ <i>m</i> <i>p</i>	— 80	450 (разл.) <sup>64</sup> 377	374 431 486 599

(a) Спектры, см. рис. 6.

чить прямой конденсацией диарилпропинолов с кумуленхинонами (LXX), или в две стадии. Сначала получают ацетиленовый спирт (LXXI a); затем последний или, лучше, его метиловый эфир (LXXI b) конденсируют с ароматическим кетоном<sup>58</sup>. Имеющаяся уже система двойных связей может иметь значения  $n=1$  и  $n=2$ . Член с  $n=3$  нельзя получить этим методом, вследствие неактивности карбонильной группы дифенилпропадиенилidenантрона (LXX,  $n=3$ ).

## 2. Общие свойства

Кумулены (LXVIII) представляют собой твердые, оранжевые и красные, не флуоресцирующие вещества. Описанные соединения приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

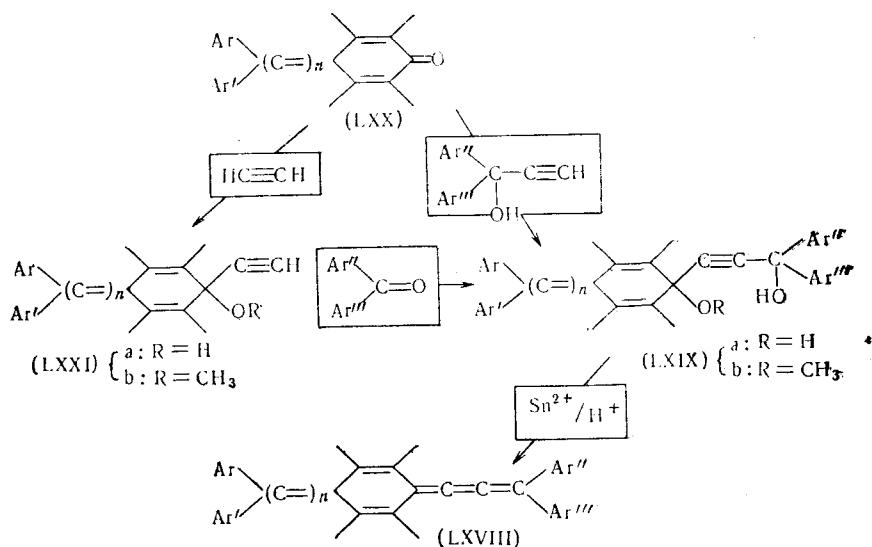
Брутто-формула	Ar	Ar'	n	Выход, %	T.. пл., °C	$\lambda_{\text{max}}$ , $m_{\mu}$
$C_{40}H_{26}$			1	60	280 <sup>58</sup>	243,5 256 276,5 343 513
$C_{42}H_{27}Br$			1	77	300 <sup>58</sup>	244 277 335 478,5
$C_{42}H_{28}$			1	90	310 <sup>58</sup>	242 278 337 470 (a)
$C_{43}H_{28}$			2	18	248 <sup>58</sup>	242 280 440 462 (a)
$C_{57}H_{36}$			1	66	400 <sup>58</sup>	241 265 343 523

(a) Спектры, см. рис. 7.

## Б. Создание двух систем с $n$ - и $n'$ -числом двойных связей

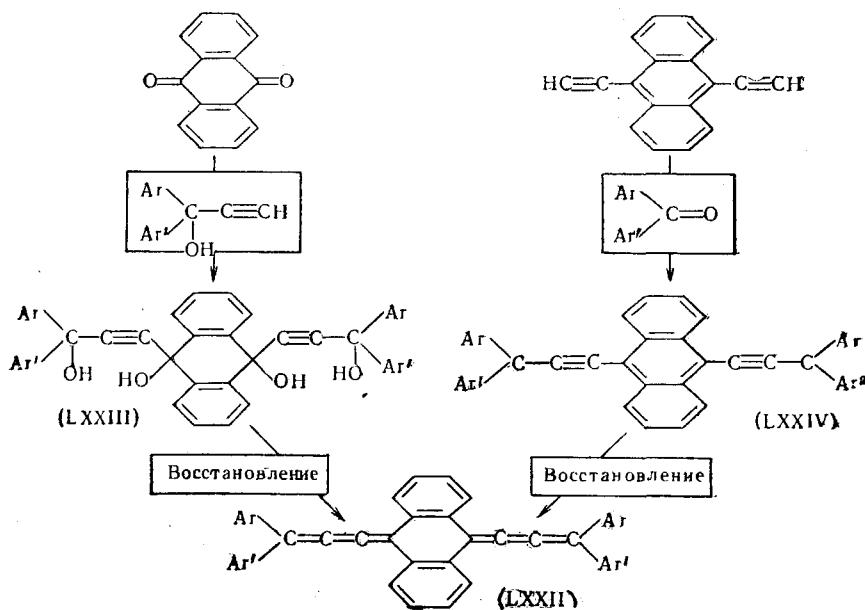
### 1. Получение

Для получения бис-кумуленов (LXXII) предложено два пути. В первом используют конденсацию различных хинонов с диарилпропинолами; образующиеся тетролы восстанавливают затем  $\text{SnCl}_2$  в солянокислой среде<sup>60,65</sup>. Этот процесс не позволяет избежать неудобств, связанных с сильной обратимостью реакции образования дихинолов (LXXIII). Он не может быть применен к тетролам (LXXIII) с центральным дигидробензольным ядром<sup>60</sup>. Второй метод исходит из алкинирования ароматических кетонов *p*-диэтинилбензолом<sup>60,66</sup> или мезодиэтинилантрацентом<sup>58,66</sup>. Промежуточный гликоль (LXXIV) восстанавливают  $\text{SnCl}_2$  в солянокислой среде<sup>58,60</sup>.



## 2. Общие свойства

Бис-кумулены (LXXII) представляют собой твердые вещества с зеленоватым металлическим блеском, плохо растворимые даже в хлороформе, в котором они дают интенсивно-фиолетовые растворы.



В табл. 8 приведены описанные результаты.

ТАБЛИЦА 8



Брутто-формула	Ar	Ar'	Дегидрированное ядро	Выход, %	T. пл., °C	λ <sub>max</sub> , мк				
C <sub>36</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	1,4-бензола	(a)	— <sup>60</sup>	330	—	—	593,5	
C <sub>44</sub> H <sub>24</sub>			9,10-антрацена	(b)	— <sup>58,60</sup>					
C <sub>44</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—	51	>560 <sup>58</sup>	253	307	345 560	360 597	440 603
C <sub>44</sub> H <sub>28</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	—	65	>365 <sup>60</sup>	257,5	293,5	540	583	
C <sub>48</sub> H <sub>32</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	13,14-пентацена	100 (d)	545 <sup>58</sup>	252	300	348	358	550
				75	540 <sup>58</sup>	253	302	343	360	438,5
C <sub>52</sub> H <sub>32</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	13,14-пентацена	61	>370 <sup>60</sup>	280	346	362	528	606
									565	

(a) В виде фиолетово-красного раствора, продукт не выделен.

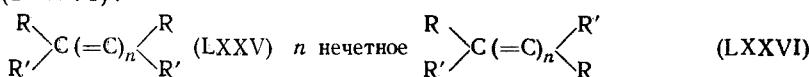
(b) Продукт нестабильный, в чистом состоянии не выделен.

(c) Спектры, см. рис. 7.

(d) Неперекристаллизованный продукт.

## VI. ИЗОМЕРИЯ КУМУЛЕНОВЫХ СИСТЕМ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

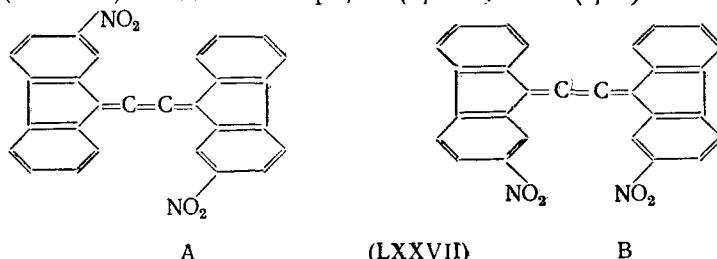
Кумуленовые системы с нечетным числом двойных связей обладают, благодаря *sp*-гибридизации своих центральных атомов углерода, плоской структурой (4 концевых заместителя лежат в одной плоскости). Логично предположить, что такие соединения, замещенные у каждого конца двумя различными радикалами, должны проявлять изомерию *цис*-*транс*-типа; в этом случае возможно разделение двух изомеров (LXXV) и (LXXVI):



Были сделаны многочисленные попытки для проверки этой гипотезы и разделения двух изомеров (LXXV) и (LXXVI)<sup>5, 8, 9, 11, 14, 15</sup> или изомеризации выделенных продуктов различными методами<sup>5, 9</sup>.

Только недавно были получены положительные результаты в ряду бутатриенов, и то лишь в отдельных частных случаях.

Кун и Шоллер<sup>11</sup> описывают разделение бис-2-нитродифенилена бутатриена (LXXVII) на два изомера, А (*транс*) и В (*цис*)



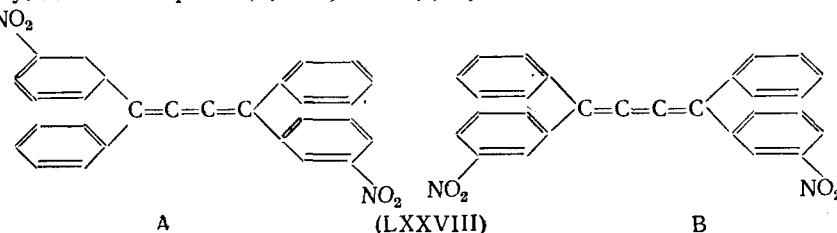
Разделение производилось хроматографически, на окиси алюминия № II, в растворе бромбензола, при охлаждении твердой  $\text{CO}_2$  с ацетоном во избежание изомеризации. Чтобы определить структуры этих двух изомеров, авторы изучили различие в физических свойствах: более низкую растворимость А (отношение растворимостей в бромбензоле А:В=1:5), хроматографическое поведение, определение  $R_f$  (А элюируется легче), дипольные моменты, ИК- и рентгеновские спектры (последние различны) и УФ-спектры (они идентичны).

В результате продукт А был идентифицирован как *транс*-LXXVII, а В — как *цис*-LXXVII.

Авторы изучали термическую изомеризацию А → В в растворе бромбензола и получили следующие результаты:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	0	20	40	
Время изомеризации половины продукта, в мин.		850	60	5

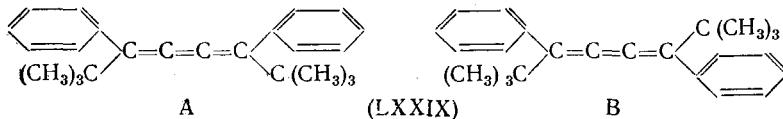
Кун и Блюм<sup>15</sup> изучили ди-(*m*-нитрофенил)-1,4-дифенил-1,4-бутатриен (LXXVIII). Им удалось выделить способом, аналогичным предыдущему, два изомера А (*транс*) и В (*цис*):



Основные результаты приведены в нижеследующей таблице:

	A (транс)	B (цик)
Стерическая чистота, %	100	80
Температура плавления, °С	212—213,5	212—212,5
Растворимость в бензоле	Достаточно велика	плохая
Термическая изомеризация (выше 160°)	Не происходит	Превращается в А (100%)
Фотохимическая изомеризация	→	смесь А + В ←

Недавно Ясобедский<sup>14</sup> исследовал изомерию 1,4-дифенил-ди-1,4-трет.-бутилбутатриена (LXXIX):



Разделение изомеров, А (*цис*, т. пл. 104—105°) и В (*транс*, т. пл. 124—125°) осуществлялось фракционированной кристаллизацией из метанола или этанола. Для установления структур А и В автор сопоставил точки плавления, растворимости, затравку раствора одного изомера другим, спектральные методы; все это не дало ему никаких результатов.

Термическая изомеризация при нагревании в спирте с обратным холодильником привела к 15%-му превращению  $A \rightarrow B$  в течение 5 часов.

При фотохимической изомеризации 80% изомера В превращается в А через 12 час., тогда как облучение А приводит к образованию полимеров.

Наконец, Кун и Фишер<sup>16</sup> хроматографировали на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,4-дифенил-1-*p*-метоксифенил-4-*p*-нитрофенилбутатриен и 1,4-дифенил-1-*p*-метоксифенил-4-*m*-нитрофенилбутатриен. В каждом из этих случаев наблюдалось образование двух резко разделенных зон. Однако концентрирование соответствующих элюатов привело к выделению только одного продукта, очевидно, вследствие очень быстрой изомеризации.

Вышеприведенные результаты ограничиваются первыми членами кумуленов, изомерия которых могла быть предсказана теорией Лебеля и Вант-Гоффа. Теоретическое объяснение<sup>67</sup> основывалось на том, что связи центральной цепи кумуленов имеют характер частично тройной связи; последняя обладает некоторой степенью осевой симметрии в распределении  $\pi$ -электронного облака.

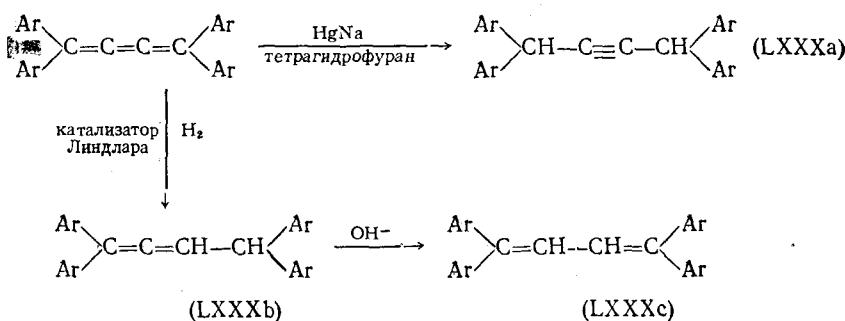
## VII. СВОЙСТВА КУМУЛЕНОВ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОИНЫХ СВЯЗЕЙ

## А. Химические свойства

## 1. Восстановление

Тетраарилбутатриены восстанавливались в тетраарилбутаны натрием в амиловом спирте<sup>29, 31, 35</sup>. Каталитическое гидрирование (в присутствии палладия на угле) может, в зависимости от условий, привести к образованию тетраарилбутанов<sup>31, 34</sup> или тетраарилбутадиенов<sup>24, 34, 35</sup>, обычно — с примесью небольшого количества тетраарилбутенов<sup>29</sup>. Восстановлением амальгамой цинка в уксусной кислоте были получены тетраарилбутадиены<sup>24, 29, 31, 34</sup>; применение цинковой пыли в уксусной кислоте приводит к образованию тетраарилбутинов<sup>24</sup>. Каталитическое гидрирование на катализаторе Линдлара позволяет получить тетра-

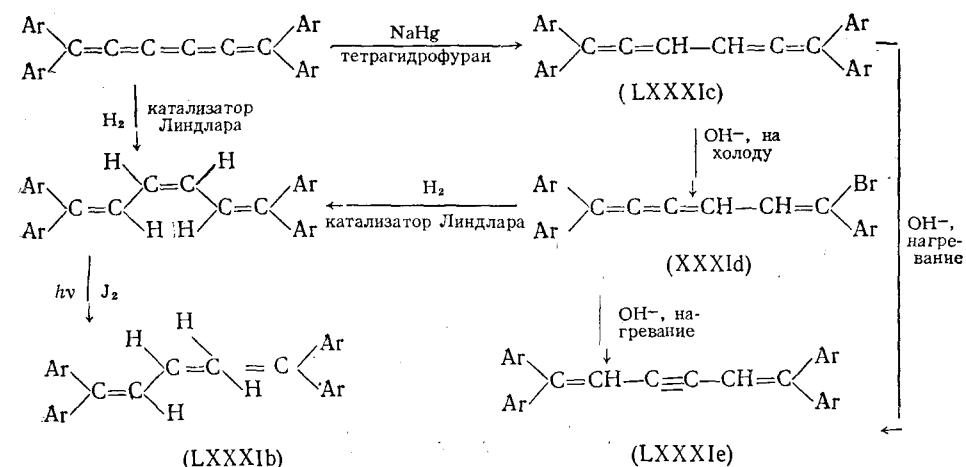
арилбутадиены (LXXX с) с очень хорошими выходами<sup>68</sup>. Восстановление тетраарилбутатриенов амальгамой натрия во влажном тетрагидрофуране изучалось на двух примерах<sup>33</sup>, в зависимости от заместителей оно приводит либо к тетраарилбутину (LXXX а), либо к аллену (LXXX б). Заметим, что последний изомеризуется под действием щелочей в соответствующий тетраарилбутадиен (LXXX с):



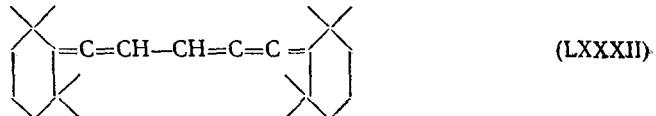
Изучалось и полное гидрирование бис-бутатриенов типа (LXI)<sup>16</sup> и (LXXII)<sup>60</sup> над никелем.

Катализитическое гидрирование тетраарилгексапентаенов (Ni-Ренея, Pd на угле) приводит к образованию соответствующих тетраарилгекса-нов<sup>7, 44</sup>, гидрирование сопровождается одновременной флуоресценцией, что заставляет предполагать промежуточный переход через сопряженную полиеновую систему<sup>7</sup>. Эта гипотеза была недавно проверена<sup>68</sup>; тетраарилгексапентаены, подвергнутые частичному гидрированию в присутствии катализатора Линдлара, превращались в сопряженные *цикло*-триены (LXXX а), не известные до настоящего времени; они могут изомеризоваться в *транс*-(LXXXb) при действии света, в присутствии следов иода.

Недавно удалось восстановить тетрафенилгексапентаен амальгамой натрия в тетрагидрофуране<sup>33</sup>; при этом образуется только диалленовое соединение (LXXXc). Последнее легко подвергается прототропии в щелочной среде; на холода получается триен (LXXXId), а при нагревании — дизен-ин XXXIe. Строение этих продуктов было установлено с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР и катализитического гидрирования.



При полном гидрировании ( $\text{Pt}, \text{H}_2$ ) алифатического гексапентаена (XXXV) образуется насыщенное соединение, но реакция может быть остановлена ( $\text{PdC}$ ) после присоединения половины теоретического количества водорода; в результате образуется соединение диалленовой структуры (LXXXII)<sup>67</sup>:



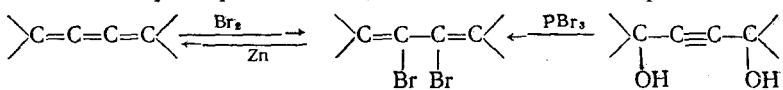
## 2. Окисление

Глубокое окисление тетраарил-кумуленов превращает их в соответствующие ароматические кетоны<sup>29, 31, 34, 35, 44</sup>. Озон обесцвечивает тетраарилгексапентаены<sup>7</sup>; на эти соединения не действует перманганат в присутствии пиридина<sup>7</sup>, тогда как в кислой среде окисление идет до ароматического кетона<sup>44</sup>. Это окисление в более мягких условиях позволяет остановиться на промежуточной стадии — соответствующем диацетиленовом гликколе<sup>44, 51</sup>:



### 3. Действие галогенов

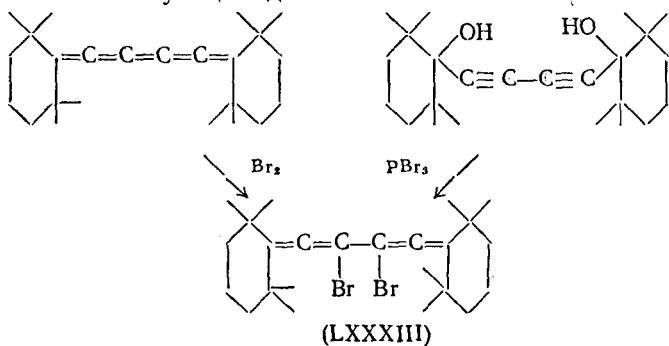
Бром медленно присоединяется к тетраарилбутатриенам, а иод не оказывает никакого действия<sup>5</sup>. Бромпроизводное, под действием меди и серебра, регенерируется в исходный триен<sup>5</sup>. Алифатические триены, если они не слишком объемисты, не присоединяют бром<sup>10</sup>, или образуют только 2,3-дигромпроизводное, даже с избытком брома<sup>14</sup>:



Дибромид идентичен полученному при действии трехбромистого фосфора на гликоль и может регенерироваться в исходный триен при действии цинка<sup>51</sup>.

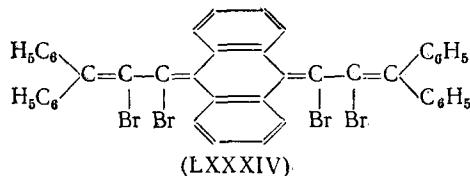
Тетраарилгексапентаены быстро присоединяют бром и медленнее — иод. При присоединении двух атомов брома получается более устойчивый продукт; тетрабромид (исчерпывающее присоединение) еще стабильней<sup>14</sup>.

Алифатические очень объемистые гексапентаены присоединяют лишь одну молекулу брома с образованием диалленового соединения (LXXXIII), идентичного полученному при действии трехбромистого фосфора на соответствующий диалленовый гликоль<sup>10</sup>:



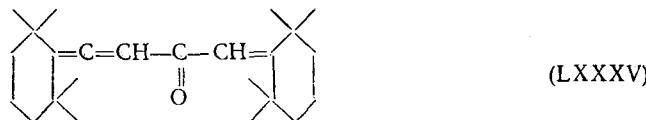
УФ-спектры соединений (LXXXII) и (LXXXIII) идентичны<sup>10</sup>. Гексапентаены могут регенерироваться при действии меди, серебра<sup>7</sup>, цинка<sup>10</sup> в вышеприведенные галоидопроизводные.

Бромирование бис-бутатриена (LXXXII) приводит к образованию тетрабромированного производного (LXXXIV):



#### 4. Гидратация

Сернокислотная гидратация пентаена (LXXXV) в растворе тетрагидрофурана с метанолом приводит к алленовому кетону (LXXXV)<sup>41</sup>:



#### 5. Действие кислот

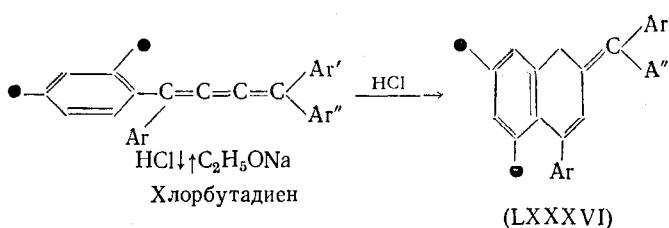
Концентрированная серная кислота обычно не вызывает галохромную реакцию; отмечались и исключения<sup>5, 14</sup>.

Треххлористая сурьма не дает окрашивания с тетраарилбутатриенами<sup>5</sup>. Частичное замещение алифатическими радикалами может привести к положительным результатам<sup>14</sup>. Аддукты  $SbCl_3$  с тетраарилгексапентаенами — коричневого цвета<sup>7</sup>.

Тетранитрометан обычно не дает цветных реакций ни с бутатриенами, ни с гексапентаенами<sup>5, 7</sup>, хотя имеется несколько исключений<sup>14, 37</sup>.

Бромистоводородная кислота может присоединяться к тетраарилбутатриенам<sup>5</sup>.

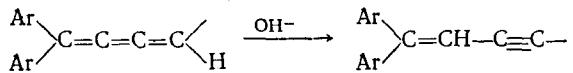
Соляная кислота в уксуснокислом растворе при нагревании изомеризует тетраарилбутатриены в замещенные индены<sup>24, 29</sup>; в зависимости от условий, можно также получить хлорбутадиены неопределенной структуры<sup>24</sup>, которые под действием этилата натрия регенерируются в исходный триен:



#### 6. Прочие реакции

Кумулены обычно нечувствительны к действию щелочей; однако некоторые из них, обладающие бутатриеновой системой, замещенной водородом, могут легко превращаться в изомерные енины посредством

прототропии<sup>33</sup>



Кумулены не вступают в диеновый синтез с малеиновым ангидрилом или с хиноном<sup>7</sup>.

При действии солнечного света на порошкообразные тетраарилбутатриены образуется димер с зеленовато-желтой флуоресценцией, неопределенной формулы<sup>24, 29, 31, 35</sup>, дающий галохромную реакцию с концентрированной серной кислотой<sup>29</sup> (красное окрашивание).

Реакционная способность карбонильной группы кумуленхинонов (LIII), по отношению к нуклеофильным реагентам быстро убывает с увеличением *n*-числа двойных связей<sup>58</sup>.

## Б. Физические свойства

### 1. Растворимость

Тетраарилкумулены растворимы в хлороформе, бензоле, сероуглероде, хуже — в этилацетате и практически нерастворимы в петролейном эфире, спирте и уксусной кислоте. Растворимость явно возрастает в присутствии алифатических заместителей.

### 2. УФ-спектры и спектры в видимой области

Спектроскопия является одним из лучших методов обнаружения и характеристики кумуленов. Было получено очень много данных. Соответствующие результаты приводились в табл. 1—8 с ссылками на литературу.

Спектры тетраарилкумуленов (II) состоят из многих полос: на рис. 1 показаны спектры тетрафенильных соединений (II)  $\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{Ar}''=\text{Ar}'''=\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>41</sup>.

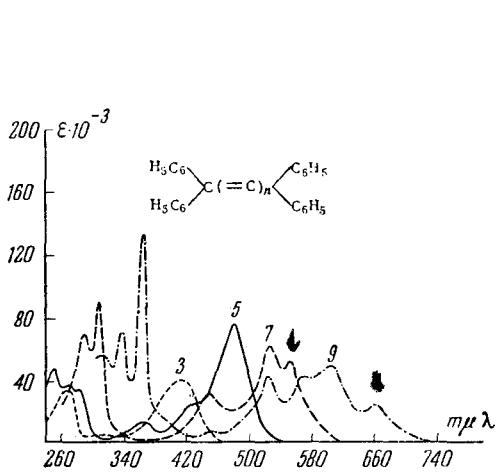


Рис. 1

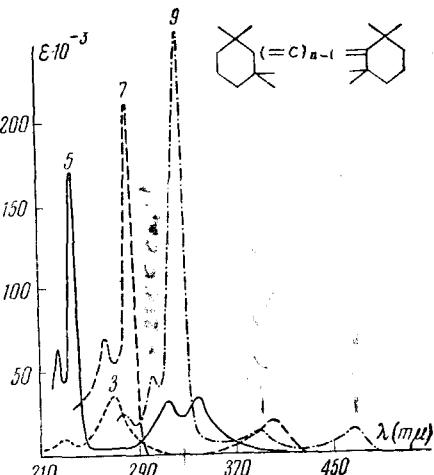


Рис. 2

Только одна полоса, с наибольшей длиной волны, является характеристической для данной системы и изменяется при замещениях. Замещение в мета- и пара-положениях в арильных ядрах всегда вносит

батохромный эффект, почти всегда одного и того же порядка<sup>5, 8, 13, 44, 48</sup>. Присутствие с двух сторон молекулы заместителей с сильными и противоположными эффектами может вызвать более значительное углубление скраски, чем сумма этих двух отдельных влияний порознь<sup>44</sup>.

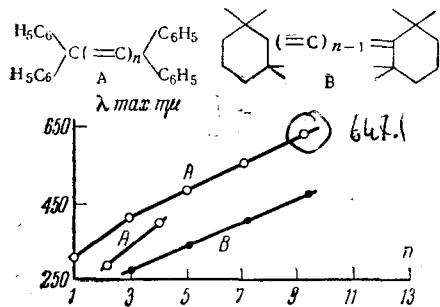


Рис. 3

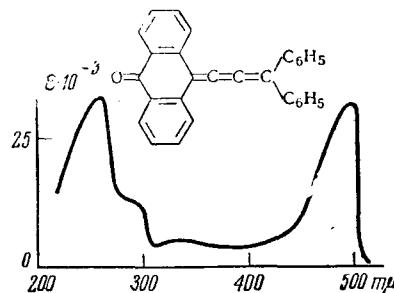


Рис. 4

Частичное или полное замещение алифатическими радикалами или водородом вызывает очень большой гипсохромный эффект<sup>12, 14, 18</sup>, который может усугубляться стерическими препятствиями<sup>10</sup>; общий вид спектра сильно видоизменяется<sup>10</sup> (см. рис. 2).

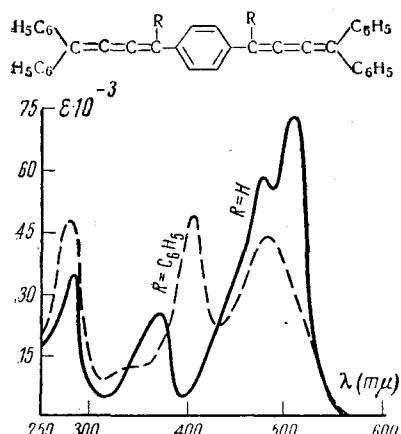


Рис. 5

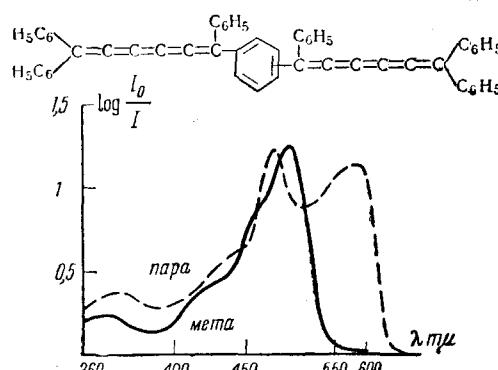


Рис. 6

Для данного ряда кумуленов главный пик полосы наибольшей длины волны смещается с замечательной регулярностью в зависимости от числа двойных связей (линейная зависимость, см. рис. 3).

На рис. 4 представлен спектр дифенилпропадиенилidenантрона (LIII) ( $\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_5$ )<sup>58</sup>.

Спектры бис-кумуленов (LIX) ( $\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ) даны на рис. 5 и 6; можно констатировать удвоение полос с наибольшей длиной волны<sup>16, 64</sup> для производных терефталофенона.

Спектры бис-кумуленов (LXVII) ( $\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ) даны на рис. 7<sup>58, 60</sup>.

### 3. ИК- и Раман-спектры

ИК-спектры были сняты для различных бутатриенов<sup>14, 15, 20, 70</sup>, для самого бутатриена<sup>19, 38</sup> и для нескольких гексапентаенов<sup>70</sup>. Снят также Раман-спектр для незамещенного бутатриена<sup>71</sup>. Сняты ИК-спектры бис-бутатриенов типа (LXI)<sup>16</sup> и (LXXII)<sup>60</sup>.

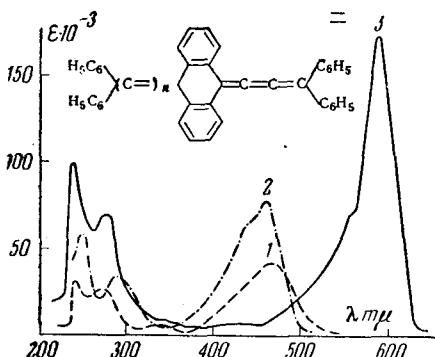


Рис. 7

### 4. Рентгенографическое определение структуры тетрафенилгексапентаена

Вульфсон<sup>72</sup> определил структуру тетрафенилгексапентаена рентгенографическим методом. Он установил, что молекула плоская, а фенильные радикалы повернуты по отношению к плоскости приблизительно на 32°. Все связи центральной цепи равны и составляют 1,31 Å.

### 5. Различные определения

Были сделаны магнетохимические измерения для некоторых тетраарилбутатриенов<sup>73, 74</sup>.

Были измерены восстановительные потенциалы тетрафенилбутатриена и тетрафенилгексапентаена; определялись спектры соответствующих моно- и ди-анионов в области от 6 до 42 кило-кайзер<sup>75\*</sup>.

## В. Теоретические исследования

Были проведены некоторые термодинамические расчеты для бутатриенов<sup>76</sup>. Опубликованы теоретические расчеты по электронной структуре незамещенных кумуленов<sup>67, 77-79</sup>. На основании данных спектров выполнен расчет энергий переноса<sup>80</sup>.

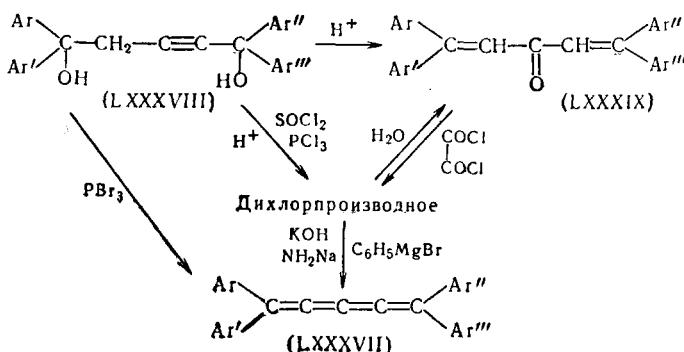
## VIII. КУМУЛЕНЫ С ЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ: ТЕТРААРИЛПЕНТАТРЕАЕНЫ

Химия высших кумуленов с четным числом двойных связей развита очень мало; исследования проводились только для ряда алленов. Попытки синтеза тетраарилпентатетраенов (LXXXII) привели к выделению желтых веществ, точная структура которых еще не установлена с достоверностью. Ниже мы, однако, сохраняем для них генетическое название тетраенов.

### А. Получение

Был указан путь подхода к тетраарилпентатетраенам (LXXXVII)<sup>8</sup>, получивший практическое применение лишь недавно<sup>81</sup>. Исходными веществами были гликоли (LXXXVIII)<sup>41, 81, 82</sup>, или диеновые кетоны (LXXXIX)<sup>81, 83</sup>. Схема реакций приводится ниже:

\* Кайзер (К или Кг) — единица измерения волновых чисел. Имеет размерность  $\text{см}^{-1}$  (Прим. ред.).



Замещение  $\text{OH}$ -групп в (LXXXVIII) на  $\text{Cl}$  хлористым тионилом или треххлористым фосфором и карбонильного кислорода в (LXXXIX) оксалилхлоридом приводит к получению дихлорпроизводного (ХС) неопределенной структуры. Дегидрогалогенирование (ХС) в тетраен (LXXXVII) удается при помощи некоторых магнийорганических соединений ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ); отщепление  $\text{HCl}$  сильными основаниями ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{NH}_2\text{Na}$ ) приходит с небольшими выходами<sup>81</sup>. Тетраен можно получить прямым действием  $\text{PBr}_3$  на гликоли (LXXXVIII)<sup>41</sup>.

Было описано также два бис-пентатетраена<sup>63</sup>, формулы которых были исправлены позднее<sup>16</sup>.

ТАБЛИЦА 9

Брутто-формула	Ar	Ar'	Выход, %	T. пл., °C	$\lambda_{\text{max}}, \mu_{\mu}$
$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Br}_2$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	43 (a)	306	265 334 416
$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	35 (a)	238	259 333 412,5
$\text{C}_{29}\text{H}_{20}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	60 (a)	329	254 327,5 407
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	— (b)	276 <sup>41</sup>	257 326 407
				280 <sup>81</sup>	257 330 409

(a) Дегидрогалогенирование ХС посредством  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ .

(b) Прямое действие  $\text{PBr}_3$  на гликоль.

(c) Спектр см. рис. 8.

(d) Строение определено неточно.

Тетраарилпентатетраены представляют собой желтые вещества. Описанные результаты собраны в табл. 9.

## Б. Свойства

а. *Химические*. Каталитическое гидрирование при нормальном давлении (Pt, Pd, Ni) не проходит<sup>41, 81</sup>. Более жесткие условия или применение химических восстановителей (HJ, Li,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ) не приводят к получению идентифицируемых продуктов.

При бромировании присоединяются лишь два атома брома<sup>81</sup>.

При окислении ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ )<sup>81</sup> и озонировании<sup>41</sup> образуется соответствующий ароматический кетон (щавелевая кислота не обраzuется).

б. *Физические*. Замечательна термостойкость этих веществ; они плавятся без разложения при температурах порядка 300°.

Определение молекулярного веса (криоскопией, эбулиоскопией, рентгенографией) всегда приводило к значению, вдвое большему, по сравнению с теоретическим<sup>81</sup>. Определение молекулярного веса кумуленов с нечетным числом двойных связей дает значения, вдвое меньшие, чем теоретические, хотя их структура установлена совершенно точно.

Кристаллы тетрафенилпентатетраена имеют моноклинную, псевдоортого-ромбическую решетку (параметры:  $a = 41,6$ ,  $b = 16,0$  и  $c = 12,9$  Å).

УФ-спектр тетрафенилпентатетраена представлен на рис. 8<sup>41</sup>. Его общий вид и положения максимумов согласуются с предложенной структурой

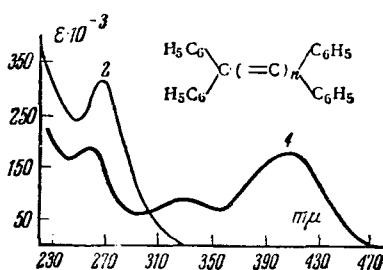


Рис. 8

(см. рис. 3). В частности, гипсохромный эффект по сравнению с тетрафенилбутатриеном может быть объяснен непланарностью молекулы тетраена.

\* \* \*

Высокая термостойкость и химическое поведение углеводородов, называемых тетраенами, заметно отличают их от кумуленов с нечетным числом двойных связей. Изучение их свойств дает противоречивые результаты в установлении их точной структуры. Некоторые авторы не сомневаются в вышеприведенной структуре тетраенов<sup>41, 81</sup>, но другие считают, что строение этих соединений правильнее представить в виде димерной молекулы<sup>84</sup>. Во всяком случае, для решения этого необходимо более углубленное исследование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **240**, 1554 (1955).
2. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, C. r., **240**, 1903 (1955).
3. Ю. Залкинд, А. Круглов, Ber., **61**, 2306 (1928).
4. E. Bergmann, W. Hoffmann, D. Winter, Ber., **66**, 46 (1933).
5. R. Kuhn, J. Jahn, Ber., **86**, 759 (1953).
6. J. Wolinski, Roczn. Chem., **29**, 23 (1955).
7. R. Kuhn, K. Wallenfels, Ber., **71**, 783 (1938).
8. R. Kuhn, P. Platzer, Ber., **73**, 1410 (1940).
9. O. Simamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **16**, 210 (1941).
10. F. Bohlmann, K. Kieslich, Ber., **87**, 1363 (1954).
11. R. Kuhn, K. Scholier, Ber., **87**, 598 (1954).
12. F. Bohlmann, K. Kieslich, Ber., **88**, 1211 (1955).
13. J. Godineau, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **246**, 2499 (1958).
14. W. Jasiobedzki, Roczn. Chem., **33**, 321 (1959).
15. R. Kuhn, D. Blum, Ber., **92**, 1483 (1959).
16. R. Kuhn, H. Fischer, Ber., **92**, 1849 (1959).
17. W. Jasiobedzki, Roczn. Chem., **33**, 337 (1959).
18. R. Kuhn, K. Krausch, Ber., **88**, 309 (1955).
19. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lanka, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1929 (1954).
20. E. L. Martin, W. H. Sharkey, Там же, **81**, 5256 (1959).
21. Ю. Залкинд, ЖРФХО, **58**, 1044 (1926).
22. H. H. Schlubach, E. W. Trautschold, Ann. Chem., **594**, 67 (1955).
23. H. H. Schlubach, W. Rott, Там же, **594**, 59 (1955).
24. K. Brand, D. Krucke-Amlung, Ber., **72**, 1036 (1939).

25. K. Brand, W. Bausch, *J. prakt. Chem.*, **127**, 219 (1930).  
 26. K. Brand, O. Horn, W. Bausch, *Там же*, **127**, 240 (1930).  
 27. W. Awe, I. Reineck, *Arch. Pharm.*, **285**, 209 (1952).  
 28. Ю. Залкинд, В. Тетерин, С. Кузнецова, *ЖХХ*, **16**, 611 (1946).  
 29. K. Brand, O. Horn, *J. prakt. Chem.*, **115**, 351 (1927).  
 30. K. Brand, *Ber.*, **54**, 2017 (1921).  
 31. K. Brand, *Ber.*, **54**, 1987 (1921).  
 32. R. Kuhn, K. Wallenfels, *Ber.*, **71**, 1889 (1938).  
 33. R. Kuhn, H. Fischer, *Ber.*, **94**, 3060 (1961).  
 34. K. Brand, G. Wendel, *J. prakt. Chem.*, **115**, 335 (1927).  
 35. K. Brand, F. Kercher, *Ber.*, **54**, 2007 (1921).  
 36. K. Brand, A. Sundermann, *Ber.*, **75**, 1819 (1942).  
 37. K. Brand, A. Busse-Sundermann, *Ber.*, **83**, 119 (1950).  
 38. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. N. Lanka, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 569 (1952).  
 39. F. Will, K. Dirr, H. Kerber, *Ann. Chem.*, **591**, 177 (1955).  
 40. T. L. Jacobs, R. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 607 (1959).  
 41. F. Bohmann, K. Kieslich, *Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges.*, **IX**, 147 (1957).  
 42. N. A. Sørensen, K. Stavholt, *Acta chem. scand.*, **4**, 1080 (1950).  
 43. P. K. Christensen, N. A. Sørensen, I. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *Festechr. Arthur Stoll*, 1957, 545.  
 44. P. Cadiot, *Ann. chim.*, **1** (13), 214 (1956).  
 45. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *C. r.*, **241**, 212 (1955).  
 46. W. Chodkiewicz, *Ann. chim.*, **2** (13), 819 (1957).  
 47. R. Kuhn, K. Wallenfels, *Ber.*, **71**, 1510 (1938).  
 48. J. Rauss-Godineau, *Thèse* — готовится к печати.  
 49. P. Cadiot, A. Willemart, *C. r.*, **229**, 130 (1949).  
 50. P. Cadiot, B. Rutimeyer, A. Willemart, *C. r.*, **231**, 659 (1950).  
 51. P. Cadiot, A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. France*, **18**, 100 (1951).  
 52. А. И. Захарова, *Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та*, **2**, 162 (1936).  
 53. W. D. Lloyd, *Dissert. Abstr.*, **17**, 748 (1957).  
 54. R. Kuhn, H. Zahn, *Ber.*, **84**, 566 (1951).  
 55. W. Ried, H. Müller, *Ber.*, **94**, 1046 (1961).  
 56. R. Padova, *Ann. Chem.*, **8**, 388 (1908).  
 57. W. I. Grube, G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 419 (1950).  
 58. N. Guichard-Loudet, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *C. r.*, **250**, 3366 (1950).  
 59. J. C. Cognac, не опубликовано.  
 60. W. Ried, G. Dannkert, *Ber.*, **92**, 1223 (1959).  
 61. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *C. r.*, **247**, 2385 (1958).  
 62. W. Ried, H. Neidhardt, *Ber.*, **94**, 373 (1961).  
 63. R. Kuhn, H. Fischer, *Angew. Chem.*, **70**, 705 (1958).  
 64. J. Rauss-Godineau, P. Cadiot, A. Willemart, *C. r.*, **250**, 558 (1960).  
 65. W. Ried, G. Dankert, *Angew. Chem.*, **69**, 614 (1957).  
 66. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *C. r.*, **245**, 2061 (1957).  
 67. B. Pullman, G. Berthier, *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, 145 (1949).  
 68. R. Kuhn, H. Fischer, *Ber.*, **93**, 2285 (1960).  
 69. K. Brand, *Ber.*, **83**, 346 (1950).  
 70. W. Otting, *Ber.*, **87**, 611 (1954).  
 71. B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.*, **35**, 837 (1957).  
 72. M. M. Woolfson, *Acta cryst.*, **6**, 838 (1953).  
 73. Müller, *Angew. Chem.*, **51**, 659 (1938).  
 74. E. D. Bergmann, J. Hoarau, A. Pacault, A. Pullman, B. Pullman, *J. chim. phys.*, **49**, 474 (1952).  
 75. G. J. Hoijtink, P. H. Van der Meij, *Ztschr. phys. Chem.*, **20**, 1 (1959).  
 76. Kraus, *Commettee Rep. Brit. Acetylene Ass. Proc. XII Intern. Congress, London*, **1**, 1422, 1459 (1936).  
 77. F. Seel, *Ztschr. phys. Chem.*, **53**, 103 (1943).  
 78. H. C. Longuet-Higgins, F. H. Burkitt, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1077 (1952).  
 79. S. Nagahara, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 331 (1959).  
 80. J. Serre, *J. chim. phys.*, **53**, 284 (1956).  
 81. G. Marin, *Thèse Ingénieur Docteur*, Paris, 1960.  
 82. G. Marin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. France*, **25**, 1594 (1958).  
 83. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *Там же*, **25**, 1591 (1958).  
 84. R. Kuhn, частное сообщение.