

В. Д. Азатян

Применение металлического алюминия в органическом синтезе

Сообщение IV. Алкилирование хлор- и бромбензолов моногалоидалкилами

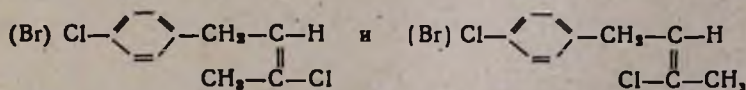
В предыдущих сообщениях нами была показана применимость металлического алюминия, без предварительной активации и без прибавления к нему промоторов, для реакции алкилирования ароматических углеводородов [1] и различных производных бензола [2] моногалоидалкилами, а также для получения кетонов из хлорангидридов кислот и различного типа ароматических соединений и малонового эфира [3].

В числе других нами было описано по одному примеру алкилирования хлорбензола (хлористым бензилом) и бромбензола (нормальным бромистым бутилом [2]).

Недавно Турова-Поляк и Маслова также сообщили [4] об алкилировании хлорбензола бромистым этилом, н-пропалом и н-бутилом в присутствии алюминия в рекомендованных нами условиях [1].

В настоящем сообщении описывается алкилирование хлорбензола бромистым изобутилом, 1,3-дихлорбутеном-2 и бромистым изоамилом и бромбензола—1,3-дихлорбутеном-2, бромистым изоамилом и хлористым бензилом.

Как и в других случаях алкилирования 1,3-дихлорбутеном-2 [2], продукты алкилирования хлор- и бромбензолов этим соединением получены в виде двух стереоизомерных форм*:



образование которых, как это было показано нами ранее [5], обусловлено наличием изомеров в самом 1,3-дихлорбутене-2.

Выходы моноалкилированных в основном в пара-положении производных хлор- и бромбензолов составляют 35—68%, теоретического количества, считая на взятые в реакцию галоидалкилы.

Строение полученных соединений установлено сравнением их констант с таковыми для соответствующих известных соединений, а в случае 4-хлорфенил-3-хлорбутена-2, не описанного в литературе, и

* Одна из стереоизомерных форм 4-бромфенил-3-хлорбутена-2 в настоящем сообщении не описывается.

4-бромфенил-3-хлорбутена-2, ранее полученного нами [6] алкилированием бромбензола 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии Se, Cr и Sn в качестве катализаторов,—данными элементарного анализа и их окислением с помощью перманганата калия в известные пара-хлор- и пара-бромбензойные кислоты соответственно.

Экспериментальная часть

Метод проведения опытов и примененная аппаратура описаны нами ранее [1].

Металлический алюминий брался в виде свежеприготовленных тоненьких стружек или мелких опилок в количестве 0,00074—0,00185 г-ат. на моль примененного в реакции галоидалкила.

Хлорбензол + бромистый изобутил. 56,3 г (0,5 моля) свежеперегнанного хлорбензола (т. кип. 126—126,5° при 680 мм), 16,4 г (0,12 моля) бромистого изобутила и 0,02 г (0,00074 г-ат.) алюминиевых опилок.

Выделение бромистого водорода началось при 85° через пять минут после начала нагревания. Вскоре смесь окрасилась в розовый, а затем в красно-коричневый цвет, выделение бромистого водорода быстро стало бурным (при 105°) и через час после начала реакции в основном закончилось. Нагревание смеси было прекращено, а через несколько часов смесь была обработана как обычно. После удаления излишка хлорбензола отгонкой из колбы с елочным дефлегматором остаток был перегнан из колбы Клайзена. При этом получена фракция, кипящая при 96—99° при 15 мм и 204,5—209,5° при 680 мм, в количестве 11,5 г (68,25% теоретического количества). Остаток—0,35 г.

По литературным данным, т. кип. *n*-третичнобутилхлорбензола 210—212° при 730 мм; 212—214° [7].

Хлорбензол + 1,3-дихлорбутен-2. 56,3 г (0,5 моля) хлорбензола, 25 г (0,2 моля) 1,3 дихлорбутена-2 и 0,02 г (0,00074 г-ат.) алюминиевых стружек. Реакция началась при 110°. Цвет реакционной смеси постепенно потемнел—вплоть до почти черного. Нагревание продолжалось всего 6 часов.

После обычной обработки реакционной смеси и отгонки излишка хлорбензола и непрореагировавшего 1,3-дихлорбутена-2 остаток разогнан из колбы с елочным дефлегматором. Получены фракции:

1. 75—112° при 20 мм—1,2 г,
2. 112—115° при 18 мм—18,4 г,
3. Остаток—10,5 г.

Вторая фракция представляет собой желтого цвета жидкость с запахом, напоминающим фенил-3-хлорбутен-2 [1]; n_D^{20} 1,5342; d_4^{20} 1,1747. MR_D найдено 52,90, вычислено 53,04.

Найдено %: С 59,73; Н 5,25; Cl 34,81

$C_{10}H_{10}Cl_2$. Вычислено %: С 59,73; Н 5,01; Cl 35,26.

Окисление. 2,5 г вещества окислены в водно-ацетоновом растворе 200 мл 3,2%-ного раствора перманганата калия. После обычной обработки выделено 0,9 г белых кристаллов; перекристаллизованные из смеси спирт-эфир белоснежные хлопья плавятся при 234°.

По литературным данным, т. пл. *n*-хлорбензойной кислоты 239° [8].

Таким образом, вторая фракция представляет собой 4-хлорфенил-3-хлорбутен-2, не описанный в литературе.

Выход составляет 53% теоретического количества.

При некоторых опытах нам удалось выделить также возможный второй изомер с т. кип. 123—126° при 12 мм; n_D^{20} 1,5321, также не описанный в литературе и также давший при окислении перманганатом калия *n*-хлорбензойную кислоту.

Хлорбензол + бромистый изоамил. 45 г (0,4 моля) хлорбензола, 18,2 г (0,12 моля) бромистого изоамила и 0,05 г (0,00185 г-ат.) алюминиевых стружек. Сначала к алюминиевым стружкам в колбе было прилито по нескольку граммов хлорбензола и бромистого изоамила, и смесь была нагрета. Реакция началась при 120°, через 20 минут после начала нагревания. Затем была прилита оставшая часть хлорбензола, после чего в течение одного часа была прилита из капельной воронки оставшая часть бромистого изоамила. Температура реакционной смеси поддерживалась около 125°. Нагревание длилось всего 8 часов.

После обработки реакционной смеси и отгонки (при 38—85° и 72 мм) излишков хлорбензола и непрореагировавшего бромистого изоамила повторной перегонкой была выделена фракция, кипящая при 216—224° при 680 мм; n_D^{20} 1,5134, в количестве 10,8 г; остаток—3,1 г.

По литературным данным [7], для *n*-третичноамилхлорбензола т. кип. 224—229°; n_D^{21} 1,5139.

Выход составляет 49,1% теоретического количества.

Бромбензол + 1,3-дихлорбутен-2. 47,1 г (0,3 моля) бромбензола, 18,8 г (0,15 моля) 1,3-дихлорбутена-2 и 0,03 г (0,0011 г-ат.) алюминиевых стружек. Реакция началась при 125°, а затем протекала довольно интенсивно при значительно более низкой температуре (85°). Цвет реакционной смеси постепенно потемнел—вплоть до фиолетово-коричнево-черного. Нагревание прекращено через 2 часа. На дне колбы образовалось небольшое количество черной „кашицы“, которая при промывании реакционной смеси подкисленной водой приобрела коричневый цвет и стала жиже,—как масло. После отгонки излишка бромбензола повторной перегонкой остатка в вакууме из колбы Клайзена получена фракция, кипящая при 144—149° при 16 мм. Запах напоминает фенил-3-хлорбутен-2; n_D^{20} 1,5698; d_4^{20} 1,3966. M_{RD} найдено 57,67, вычислено 56,94.

Найдено %: Cl и Br 49,56

$C_{10}H_{10}ClBr$. Вычислено %: Cl и Br 49,98.

Окисление. 1,8 г вещества окислены в водно-ацетоновом растворе 125 мл 3,2%-ного раствора перманганата калия. После обычной обработки выделено 0,7 г белых кристаллов; после перекристаллизации из смеси спирт-эфир получены белоснежные кристаллы с т. пл. 249°.

По литературным данным, т. пл. *п*-бромбензойной кислоты 251—252° [9].

Таким образом, выделенная фракция представляет собой 4-бромфенил-3-хлорбутен-2. Выход составляет 12,6 г (41,3% теоретического количества).

Бромбензол + бромистый изоамил. 23,6 г (0,15 моля) бромбензола, 22,6 г (0,15 моля) бромистого изоамила и 0,2 г (0,00074 г-ат.) алюминиевых стружек. Реакция началась при 125°, но затем интенсивно продолжалась также при 70°. Вскоре реакционная смесь помутнела и окрасилась в коричневый цвет. Нагревание продолжалось 8,5 часов при температуре 80—90°, а в конце опыта при 125°.

После обычной обработки перегонкой смеси в вакууме выделены фракции, кипящие при 111—114° при 12 мм; n_D^{20} 1,5317 и при 115—118,5° при 12 мм; n_D^{20} 1,5324; d_4^{20} 1,227. MR_D найдено 57,33, вычислено 57,16.

По литературным данным [10], для *п*-третичноамилбромбензола т. кип. 118—120° при 12 мм (для нечистого препарата сообщается т. кип. 62—63° при 0,5 мм); n_D^{20} 1,5318; d_4^{20} 1,230 [11].

Выход—12,6 г (55,5% теоретического количества).

Бромбензол + хлористый бензил. 31,4 г (0,2 моля) бромбензола, 12,65 г (0,1 моля) хлористого бензила и 0,02 г (0,00074 г-ат.) алюминиевых опилок. К алюминиевым опилкам были прилиты весь бромбензол и 3 г хлористого бензила. Реакция началась при 120°, но затем протекала и при 40°. Реакционная смесь быстро начала окрашиваться в красно-бурый цвет.

Остальная часть хлористого бензила была прилита из капельной воронки в течение 35 минут. Нагревание длилось 40 минут. После прекращения нагревания реакционной смеси выделение HCl продолжалось еще 1,5 часа.

Перегонкой в вакууме выделена фракция, кипящая при 158—160° при 11 мм,—бесцветная жидкость с характерным запахом.

По литературным данным, т. кип. 4-бромдифенилметана 162° при 13 мм. [12].

Выход—8,7 г (35,2% теоретического количества).

В ы в о д ы

1. Проведено алкилирование хлор- и бромбензолов моногалогид-алкилами с помощью алюминиевых стружек без предварительной их активации и без прибавления промоторов.

В качестве галоидалкилов взяты: бромистые изобутил и изоами, 1,3-дихлорбутен-2 и хлористый бензил.

Выходы синтезированных моноалкилированных соединений составляют 35—68% теоретического количества.

2. Установлено, что в результате алкилирования получают в основном пара-алкилированные производные хлор- и бромбензолов.

Впервые описаны стереоизомерные 4-хлорфенил-3-хлорбутены-2, строение которых доказано их окислением в пара-хлорбензойную кислоту.

Проведено окисление ранее описанного нами 4-бромфенил-3-хлорбутена-2, давшее в результате пара-бромбензойную кислоту, чем и установлено его строение.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 V 1959

Վ. Դ. Ազատյան

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐ

Հաղորդում IV. Քլոր- և բրոմբենզոլների ալկիլումը մոնոալոգոմերալկիլներով

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդումներում մենք ցույց ենք տվել մետաղական ալյումինիումի՝ առանց նրա նախնական ակտիվացման և առանց պրոմոտորներ ավելացնելու, պիտանիությունը արոմատիկ ածխաջրածինները և բենզոլի զանազան ածանցյալները մոնոհալոգենալկիլներով ալկիլելու ռեակցիայում, ինչպես նաև թթուների քլորանհիդրիդներից և զանազան տիպի արոմատիկ միացություններից ու մալոնախթներից կետոններ ստանալու ռեակցիայում:

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրում ենք քլորբենզոլի ալկիլումը իզոբուտիլի բրոմիդով, 1,3-դիքլորբուտեն-2-ով և իզոամիլի բրոմիդով, և բրոմբենզոլի ալկիլումը 1,3-դիքլորբուտեն-2-ով, իզոամիլի բրոմիդով և բենզիլի քլորիդով, ըստ որում ստացվում են հիմնականում պարա-դիրքում մոնոալկիլված ածանցյալներ տեսականի 35-68% ելքերով: Ինչպես և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ով ալկիլելու ալլ դեպքերում, նրանով քլոր- և բրոմբենզոլների ալկիլման պրոդուկտներն ստացել ենք տարածական երկու իզոմերների ձևով, որոնց գոյանալը, ինչպես մենք այդ ցույց ենք տվել ալլ դեպքերի համար, պայմանավորված է հենց իրեն՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի մեջ իզոմերների առկայությամբ:

Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է նրանց հաստատունները համապատասխան հալմանի միացությունների հաստատունների հետ համեմատելով, իսկ գրականության մեջ չնկարագրված 4-քլորֆենիլ-3-քլորբուտեն-2-ի և բրոմբենզոլը 1,3-դիքլորբուտեն-2-ով Se, Cr և Sn-ի ներկայությամբ ալկիլելով առաջներում մեր ստացած 4-բրոմֆենիլ-3-քլորբուտեն-2-ի դեպքում՝ էլեմենտար անալիզով և կալիումի պերանգանատով՝ նրանց օքսիդացնելու և ալդ կերպ համապատասխանաբար պարա-քլոր- և պարա-բրոմբենզոլական թթուներ ստանալով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, ДАН СССР 59, 901 (1948); Изв. АН АрмССР (естеств. науки) 8, 81 (1946).
2. В. Д. Азатян, ДАН АН АрмССР 25, 235 (1957).
3. В. Д. Азатян, ДАН АрмССР 29 (1959).
4. М. Б. Турова-Поляк, М. А. Маслова, ЖОХ 27, 897 (1957).
5. В. Д. Азатян, В. Н. Жамагорцян, ДАН АрмССР 7, 211 (1947); Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 2, 183 (1949).
6. В. Д. Азатян, ДАН АрмССР 28, 7 (1959).
7. И. Н. Цукерваник, ЖОХ 8, 1512 (1938).
8. J. Bornwater, A. Holleman, Rec. trav. chim. 31, 223 (1912).
9. В. А. Засосов, К. А. Кочашков, Сб. статей по общ. химии. АН СССР, Москва—Ленинград, 1953, 287.
10. P. Cogniant, Bull. Soc. Chim. 9, 841 (1942).
11. E. Gleditsch, Bull. Soc. Chim. [3] 35, 1096 (1906).
12. J. H. Speer, A. J. Hill, J. Org. Chem. 2, 139 (1937).