

В. Д. Азатян

## Применение металлического алюминия в органическом синтезе

Сообщение V. Алкилирование фенола монобромалкилами

В литературе описаны многочисленные работы по алкилированию фенолов: обработкой их спиртами, олефинами и галоидалкилами, взятыми вместе в различных соотношениях или каждым из них в отдельности, в присутствии различных катализаторов (взятых иногда в количестве, превышающем количество примененного галоидалкила или фенола), в инертном растворителе или в его отсутствии, в различных температурных условиях.

Описаны случаи замены инертного растворителя излишком фенола, выполняющего роль растворителя и не способного при проведении реакции в интервале температур 20—50° образовать сколь-нибудь значительные количества побочных продуктов алкилирования. В зависимости от примененных реагентов в качестве алкилирующих агентов и условий проведения реакция выходы целевых алкилфенолов значительно разнятся между собой.

В предыдущих сообщениях была показана возможность применения, в качестве катализатора, металлического алюминия, без предварительной активации и без прибавления к нему промоторов, для алкилирования ароматических углеводородов [1], хлор- и бромбензолов [2, 3] и других производных бензола [2]. В числе других нами было описано алкилирование фенола 1,3-дихлорбутеном-2 [2].

Продолжая эти исследования, мы сочли интересным выяснить пригодность металлического алюминия для проведения реакции алкилирования фенола и другими моно-, а также ди- и полигалоидалкилами. Проведенные опыты дали положительные результаты.

В настоящем сообщении описывается алкилирование фенола бромистыми аллилом, изопропилом, изо- и третичным бутилами, изоамилом и бензилом, причем с бромистыми аллилом, изопропилом и третичным бутилом получают соответствующие нормальные продукты реакции.

В случае бромистых изобутила и изоамила большая часть получаемых алкилатов представляет собой соответственно *n*-третичные бутил- и амилфенолы, что говорит о происходящей изомеризации алкильного радикала в условиях реакции; в случае бромистого бензила получается в основном продукт *o*-алкилирования.

Выходы *n*-моноалкилфенолов составляют 22,3—95,2% теоретического количества, считая на взятые в реакцию алкилбромиды, выход *o*-бензилфенола—73,4% теоретического количества.

### Экспериментальная часть

Все опыты проведены в основном методом и с применением аппаратуры, описанными нами ранее [1]. Молярные соотношения алкилбромидов и фенола составляли 1:3—5. Бромистые алкилы высушивались и непосредственно перед опытом перегонялись. Металлический алюминий в виде свежеприготовленных мелких опилок брался в количестве от 0,0037 до 0,0185 *г-ат.* на моль бромистого алкила.

Реакция начиналась через несколько минут после начала нагревания смеси, до или сразу же после начала ее кипения, и протекала с довольно интенсивным выделением бромистого водорода. Нагревание продолжалось 1,5—28 часов и прекращалось при сильном замедлении выделения бромистого водорода.

Продукты реакции, окрашенные в темно-бурый цвет, после оставления их при комнатной температуре в течение нескольких часов или на ночь—до полного прекращения выделения бромистого водорода, разгонялись из колбы с небольшим елочным дефлегматором. Во всех описываемых в настоящем сообщении случаях, кроме бромистого аллила, при перегонке продукта реакции оставалось небольшое количество (~1 г) черного смолистого остатка. Лишь в случае бромистого аллила его количество было значительно, очевидно, вследствие частичного осмоления образующегося при реакции хавикола.

Полученные фракции повторно разгонялись несколько раз, пока получались перегоняющиеся в узком интервале температур чистые фракция алкилфенолов.

Строение синтезированных алкилфенолов устанавливалось сравнением их некоторых констант с литературными данными, а также получением бензоатов изопропил-, изобутил-, третичнобутил- и изоамилфенолов и сравнением их температур плавления с температурами плавления соответствующих известных бензоатов.

*Фенол + бромистый аллил.* 47 г (0,5 моля) фенола, 12,1 г (0,1 моля) бромистого аллила и 0,01 г (0,00037 *г-ат.*) алюминия. Нагревание длилось 4 часа.

Выделено 40 г фенола\* и 5,6 г фракции, кипящей при 228—232° при 680 *мм.*

По литературным данным, т. кип. хавикола 235—236° [4].

Выход составляет 41,79% теоретического количества.

*Фенол + бромистый изопропил* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 12,3 г (0,1 моля) бромистого изопропила и 0,05 г (0,00185 *г-ат.*) алюминия. Реакция началась при 40°, протекала интенсивно при 75°. Температура постепенно поднялась до 140°. Реакция закончилась в основном в

\* Здесь и далее промежуточные фракции не приводятся.

течение одного часа. Затем смесь нагревалась в течение получаса с повышением температуры до  $170^{\circ}$ , после чего колба со смесью была оставлена с открытым тубусом на ночь.

Выделены 24,3 г фенола и фракция, кипящая при  $214-220^{\circ}$  при 680 мм, в количестве 4,3 г; т. пл.  $60^{\circ}$ . Бензоат, перекристаллизованный из спирта, плавился при  $70-71^{\circ}$ .

По литературным данным, т. кип. *n*-изопропилфенола  $223-225^{\circ}$  [5]; т. пл.  $61^{\circ}$  [5, 6], т. пл. бензоата  $71-72^{\circ}$  [6].

Выход составляет 31,6% теоретического количества.

*Фенол + бромистый изобутил.* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 13,7 г (0,1 моля) бромистого изобутила, 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Реакция началась через несколько минут после начала нагревания, смесь окрасилась в светло-вишневый цвет. Нагревание длилось 15 часов. Выделены: а) фенол—23,5 г, б) фракция, кипящая при  $220-225^{\circ}$  при 680 мм,—9,6 г. При новой разгонке получены две основные фракции, кипящие: а) при  $221-230^{\circ}$ —3,4 г и б) при  $230-233^{\circ}$  при 680 мм, т. пл.  $96-98^{\circ}$  5,0 г. Бензоат, приготовленный из последней, после перекристаллизации из спирта плавился при  $79-81^{\circ}$ . Выход бутилфенолов составляет 64%, а фракции, кипящей при  $230-233^{\circ}$ ,—33,33% теоретического количества.

По литературным данным, т. кип. *n*-третичнобутилфенола  $236-238^{\circ}$  при 740 мм [7]; т. пл.  $98^{\circ}$ ; т. пл. бензоата  $81-83^{\circ}$  [6];  $81-82^{\circ}$  [7].

*Фенол + третичный бромистый бутил.* 26 г (0,277 моля) фенола, 9,5 г (0,07 моля) третичного бромистого бутила и 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Нагревание длилось 2 часа. Выделение газов началось при  $40^{\circ}$  и стало интенсивным при  $75^{\circ}$ . В течение часа температура смеси постепенно повысилась до  $110^{\circ}$ , а к концу опыта—до  $135^{\circ}$ .

Выделены: фенол—18,5 г и *n*-третичный бутилфенол с т. кип.  $226-230^{\circ}$  при 680 мм и т. пл.  $97-98^{\circ}$  (из бензола)—9,9 г. Бензоат плавился при  $81-82^{\circ}$  (из спирта). Выход составляет 95,2% теоретического количества.

*Фенол + бромистый изоамил.* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 15,1 г (0,1 моля) бромистого изоамила и 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Реакция началась при  $130^{\circ}$ . Температура постепенно повысилась до  $150^{\circ}$ . Нагревание длилось 28 часов. Часть алюминиевых опилок осталась неизрасходованной.

Выделены: а) непрореагировавший бромистый изоамил—2,5 г и б) фракция, перегнавшаяся при  $238-246^{\circ}$  при 680 мм,—4,8 г. При новой разгонке этой фракции из нее выделена главная часть, перегнавшаяся при  $240-246^{\circ}$ , в количестве 3,3 г; т. пл.  $90-92^{\circ}$  (из бензола); бензоат плавился при  $58,5-59,5^{\circ}$  (из спирта).

Выход амилфенолов составляет 29,27%, а фракции, кипящей при  $240-246^{\circ}$ ,—20,12%.

По литературным данным, т. пл. *n*-третичноамилфенола  $92^{\circ}$  [9];  $94^{\circ}$  [7]; т. кип.  $248-250^{\circ}$  [7]; т. пл. бензоата  $59-60^{\circ}$  [6],  $60-61^{\circ}$  [7].

*Фенол + бромистый бензил.* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 17,1 г

(0,1 моля) бромистого бензила и 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Выделение бромистого водорода началось при 65°, стало интенсивным при 100—120° и бурным—при 145°. Нагревание длилось 2 часа.

Выделены: фенол—16,6 г и алкилат, перегнавшийся в интервале температур 156°/13 мм—180°/11 мм, в количестве 14,5 г, повторной перегонкой которого выделена фракция, перегнавшаяся при 158—163° при 3 мм, в количестве 13,5 г.

По литературным данным, т. кип. *o*-бензилфенола 175° при 18 мм [9].

Таким образом, получен *o*-бензилфенол. Выход составляет 73,37% теоретического количества.

### В ы в о д ы

1. Проведено алкилирование фенола бромистыми аллилом, изопропилом, изобутилом, третичным бутилом, изоамилом и бензилом с применением в качестве катализатора металлического алюминия, без его предварительной активации и без добавления промоторов, в количестве 0,0037—0,0185 г-ат. на моль бромалкила при молярном отношении последнего к фенолу 1:3—5. Выходы соответствующих алкилфенолов составляют 29,27—95,2%, считая на взятые в реакцию бромалкилы.

2. Установлено, что в ходе реакции образуются в основном парамоалкилфенолы, а в случае бромистого бензила—*o*-бензилфенол. Строение полученных алкилфенолов установлено сравнением их температур кипения, точек плавления и точек плавления бензоатов с таковыми для соответствующих известных соединений.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 17 VI 1959

### Վ. Դ. Ազատյան

## ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

Հաղորդում V: Ֆենոլի ալկիլումբ մեմբրոմալկիլներով

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Գրականության մեջ նկարագրված են ֆենոլների ալկիլման բազմաթիվ աշխատանքներ. ալկիլումբ իրականացված է զանազան կատալիզատորների ներկայությամբ ֆենոլը տարբեր հարաբերություններով վերցրած սպիրտների, օլեֆինների և ալկիլհալոգենների խառնուրդով կամ նրանցից լուրաքանչլուրով առանձին մշակելով տարբեր ջերմային պայմաններում, ինքու լուծույթում կամ նրա բացակայությամբ: Նայած ալկիլման համար գործադրած ուսուցանողական և ուսուցիչական պայմաններին, նպատակային ալկիլֆենոլների կլեբերն էլ տարբեր են:

Ամենից հաճախ գործադրվող կատալիզատորը՝  $AlCl_3$  — վերցրված է հաճախ էկվիմոլեկուլային քանակով:

Նախորդ հաղորդումներում մենք ցույց ենք տվել, որ մետաղական ալյումինիումը՝ որպես կատալիզատոր, առանց նախնական ակտիվացման և առանց նրան պրոմոտորներ ավելացնելու, հնարավոր է դործադրել արոմատիկ ածխաջրածինները, քլոր և բրոմբենզոլները և բենզոլի ալլ ածանցյալներն ակտիվելու համար: Ի թիվս ալլոց, նկարագրել ենք ֆենոլի ակտիվումը 1,3-դի-քլորբուտեն-2-ով:

Շարունակելով այդ հետազոտությունները, մենք կատարել ենք ֆենոլի ակտիվումը նաև մի շարք ալլ մոնո-, դի- և պոլիհալոգենային ակտիվներով:

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրվում է ֆենոլի ակտիվումը ալլիլի, իզոպրոպիլի, իզոբուտիլի, երրորդային բուտիլի, իզոամիլի և բենզիլի բրոմիդիներով, մեկ մոլ հալոգենի դիմաց 0,0057—0,0185 գ-առ. մետաղական ալյումինիումի ներկայությամբ: Համապատասխան ակտիվֆենոլների ելքերը կազմում են տեսականի 29,27—95,20% -ը:

Պարզված է, որ սեպտիլի հետևանքով գոյանում են հիմնականում պարա-մոնոակտիվֆենոլներ, իսկ բենզիլի բրոմիդի դեպքում՝ օրթո-բենզիլֆենոլ: Ստացված ակտիվֆենոլների կառուցվածքն ապացուցված է նրանց եռման և հալման կետերը, ինչպես և բենզոատների հալման կետերը համապատասխան հալտնի միացությունների եռման ու հալման կետերի և բենզոատների հալման կետերի հետ համեմատելով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, ДАН СССР 59, 901 (1948); Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 81 (1946)
2. В. Д. Азатян, ДАН АрмССР 25, 235 (1957).
3. В. Д. Азатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 195 (1959).
4. S. Palkin, P. A. Wells, J. Am. Chem. Soc. 55, 1556 (1933).
5. Словарь орг. соединений, 2. ИЛ, Москва, 1949, 459.
6. И. П. Цукерваник, Э. Н. Назарова, ЖОХ 7, 623 (1937).
7. R. C. Huston, T. Y. Hsieh, J. Am. Chem. Soc. 58, 439 (1936).
8. И. П. Цукерваник, В. Д. Тамбовцева, Изв. Ср.-Аз. ун-та 22, 221 (1938).
9. Словарь орг. соединений, 2. ИЛ, Москва, 1949, 262.