

УДК 547.521.59+547.538.41

ПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ
В ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХА. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, С. М. МИРАКЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

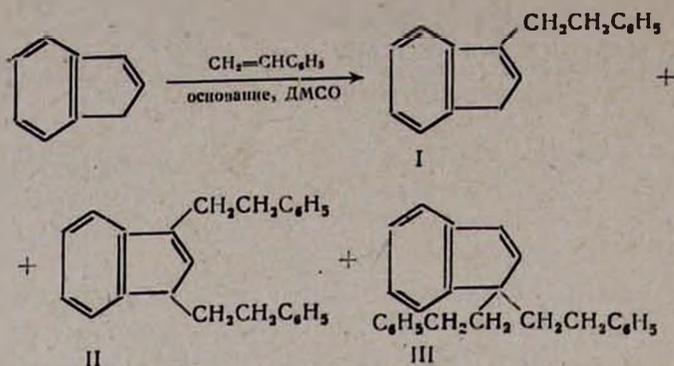
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 VII 1979

Углеводороды циклопентадиенильного ряда (циклопентадиен, инден, флуорен) ввиду своей кислотности гладко алкилируются галонидными алкилами в двухфазной каталитической системе [1, 2]. Кроме того, установлено, что в апротонных диполярных растворителях в присутствии каталитических количеств сильноосновных агентов (натрий, трет. бутилат натрия) инден и флуорен алкилируются стиролом [3]. Исходя из этих фактов в настоящей работе сделана попытка осуществить алкилирование индена (pK_a 18,5 [4]) и флуорена (pK_a 22,9 [4]) стиролом в двухфазной каталитической системе.

Оказалось, что взаимодействие эквимольных количеств индена и стирола в присутствии избытка 50% водного раствора едкого натра и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) не приводит к продуктам алкилирования. Поэтому по аналогии с [3, 5] исследовано влияние апротонных диполярных растворителей на этот процесс.

Установлено, что в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в отсутствие ХТЭБА выход продуктов алкилирования составляет 17% (табл.), и, как и в [3], продукт моноалкилирования представляет собой 3-(2'-фенилэтил)инден (I), а диалкилирования—смесь 1,3-ди(2'-фенилэтил)индена (II) и 1,1-ди(2'-фенилэтил)индена (III) в мольном соотношении 2,5:1. Добавка 2 мол.% ХТЭБА увеличивает суммарный выход I и II до 27%, причем увеличение количества ХТЭБА еще больше повышает выход продуктов реакции. Из данных таблицы видно, что гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) в качестве растворителя оказывает большее влияние на выходы I—III, чем ДМСО.



Таблица

Алкилирование индена и флуорена стиролом в двухфазной каталитической системе

Углеводород (pKa)	Мольное соотношение углеводорода и стирола	Растворитель	Кол-во ХТЭБА в мол. % по углеводороду	Выход продуктов алкилирования, %	
				моно-	ди-
Инден (18,5)	1:1	—	2	—	—
	1:1	Бензол	2	—	—
	1:1	ДМСО	—	15	2
	1:1	ДМСО	2	18	9
	1:2	ДМСО	2	18	16
	1:1	ДМСО	6	26	14
	1:1	ГМФТА	2	22	10
1:1*	ДМСО	—	—	31	—
Флуорен (22,9)	1:1	ДМСО	2	33	5
	1:2	ДМСО	2	39	17
	1:1*	ДМСО	—	60	—

* Опыт с каталитическим количеством едкого натра.

Основываясь на общепринятом механизме присоединения карбанионов к активированным двойным связям, а также на [3, 5], проверяя также возможность алкилирования индена стиролом в присутствии каталитических количеств едкого натра. При этом показано, что в среде ДМСО получается только I с выходом 13%. Отсутствие II в продуктах реакции согласуется с [3] и, по-видимому, объясняется уменьшением количества одновременно существующих карбанионов при использовании каталитических количеств едкого натра [6].

Аналогичная картина наблюдается при алкилировании флуорена стиролом (табл.): взаимодействие в двухфазной каталитической системе приводит к соответствующим моно- и диалкилированным продуктам—9-(2'-фенилэтил)флуорену (IV) и 9,9-ди(2'-фенилэтил)флуорену (V), а в присутствии каталитических количеств едкого натра—исключительно к IV. Следует отметить, что в случае флуорена выходы продуктов реакции выше, что можно объяснить меньшей его кислотностью и, следовательно, большей нуклеофильностью соответствующего карбаниона [3].

Ранес было показано, что в присутствии каталитических количеств натрия в диполярных растворителях фенилацетилен подвергается конденсации с образованием 1,4-дифенилбутенина (VI) и 1,4-дифенилди-ацетилена (VII) [7]. Попытка осуществить эту конденсацию в двухфазной каталитической системе в присутствии ДМСО не привела к положительному результату. В присутствии же каталитических количеств едкого натра в среде ДМСО при 80° получаются сжидаемые VI и VII с выходами 8 и 5%, соответственно. При 130° суммарный выход продуктов реакции увеличивается до 33% (24% VI и 9% VII).

Интересно, что алкилирование анилина эквивалентным количеством фенилацетилена в присутствии каталитических количеств едкого натра в ДМСО (при 130°) также приводит к VI и VII с выходами 28 и 15%, соответственно, т. е. при этом наблюдается увеличение выходов продуктов конденсации фенилацетилена, что можно объяснить некоторым уменьшением полярности среды [7, 8].

Экспериментальная часть

Алкилирование индена и флуорена стиролом. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1—0,2 моля стирола, 0,37—1,11 г (2—6 мол.%) ХТЭБА, 30 мл 50% раствора NaOH (и 20 мл растворителя), 0,1 г неозона «Д» перемешивали при 85° 5 час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после отгонки последнего перегонкой в вакууме выделили продукты реакции. Строения I—V доказаны аналогично [3].

В опытах с каталитическим количеством едкого натра смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1 моля стирола, 1,0 г едкого натра, 0,1 г неозона «Д» и 20 мл ДМСО перемешивали при 85° 5 час., перегонкой в вакууме выделили I и IV.

Конденсация фенилацетилена. Смесь 0,1 моля фенилацетилена, 1,0 г едкого натра, 0,1 г неозона «Д» в 20 мл ДМСО перемешивали при 80—130° 5 час. Перегонкой в вакууме выделили продукты реакции. Строения VI и VII доказаны аналогично [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Makosza, Tetrah. Lett., 1966, 4621.
2. M. Makosza, Acad. Polon. Sci. ser. chim., 15, 165 (1967).
3. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Мэркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 680 (1977).
4. Д. Крам, Основы химии карбанонов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 28.
5. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
6. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
7. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 15, 342 (1979).
8. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матиян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).