

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕКОТОРЫМИ АЛЛИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРОНОГО ЖЕЛЕЗА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. А. ДЖАНИНЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1986

Исследовано алкилирование ароматических углеводородов некоторыми аллильными галогенидами в присутствии кристаллогидратов хлорного железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Реакция идет в мягких условиях (80—90°, 30—180 мин перемешивания) и приводит к моноалкилированным продуктам с выходами 10—90%.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Недавно было показано, что кислотнo-каталитическое дегидрохлорирование некоторых третичных и бензильных галогенидов под влиянием водных растворов кислот может найти применение в препаративных синтезах [1]. В описанных условиях ни первичные, ни вторичные хлориды не дегидрохлорируются. Очевидно, что для кислотнo-каталитического дегидрохлорирования важным фактором является гетеролиз связи С-галоген: соединения с легко гетеролизующимися связями С-галоген дегидрохлорируются, соединения же с менее гетеролизующейся связью С-галоген не вступают в эту реакцию.

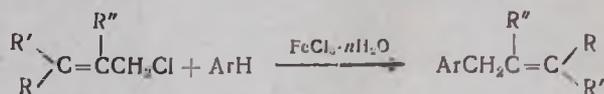
Логичным продолжением этих работ является изучение аналогичной реакции с аллильными галогенидами, которые, как известно [2], имеют сравнимые с третичными и бензильными галогенидами подвижности атомов галогена.

В качестве модельного примера испробована реакция легкодоступного 1,3-дихлорбутена-2 (1,3-ДХБ-2). Выяснилось, что при нагревании этого дихлорида с моногидратом или водным раствором *n*-толуолсульфокислоты в бензоле (взятом для регулирования температуры реакции) дегидрохлорирования не наблюдается даже после 10-часового нагревания. Было предположено, что гетеролиз аллильной связи С—Сl идет в недостаточной степени. С целью стимулирования реакции к смеси 1,3-дихлорбутена-2, бензола и моногидрата *n*-толуолсульфокислоты был прибавлен шестигидрат хлорного железа. При нагревании этой смеси до 80—90° произошло довольно интенсивное выделение хлористого водорода. После обычной обработки и разгонки выяснилось, что в результате реакции происходит не дегидрохлорирование, а алкилирование бензола 1,3-дихлорбутеном-2, причем каталитический эффект гидрата хлорного железа (III) проявлялся независимо от присутствия *n*-толуолсульфокислоты. Этот факт показался нам достаточно интересным, поскольку для алкилирования обычно применяются безводные хлориды алюминия, железа, олова и др. Присутствие даже небольших

количество воды приводит к дезактивации катализатора и резкому снижению выхода алкилата. Поэтому считается общепринятым, что непременным условием алкилирования по Фриделю-Крафтсу является использование безводных катализаторов [3]. Исключение составляют фенольные соединения (в том числе анизол), которые при использовании кристаллогидратов железа алкилируются бензилхлоридом и рядом алкил- и циклоалкилгалогенидов. Реакция идет при нагревании компонентов при 120—160° в течение несколько часов [4]. Если для алкилирования анизола, например хлористым бензилом, требуются столь жесткие условия, то надо было ожидать, что при таких низких температурах, как 80—90°, бензол и ряд его простых производных, 1,3-дихлорбутен-2, имеющим сравнимую с хлористым бензилом реакционную способность, вовсе не проалкилируются.

Однако нами показано, что 1,3-ДХБ-2 алкилирует даже бромбензол. Правда, в этом случае выход алкилата всего 25%. Общность реакции была показана на довольно большом ряде моно- и дизамещенных бензолов (табл. 1). В результате образуются смеси продуктов *o*- и *p*-алкилирования, в которых преобладают более полярные по ГЖХ *p*-изомеры. Выходы 51—75%. Другой гидрат железа—FeCl₃·12H₂O, дает аналогичные результаты.

Интересно отметить, что хлористый и бромистый аллилы с бензолом дают продукты алкилирования с выходами около 10%, а хлористый металлил—19%. Бромистый изоамил, 1,4-дихлорбутен-2, хлористый гексил, эпихлоргидрин и этиленхлоргидрин в рассматриваемых условиях вовсе не алкилируют ароматическое ядро.



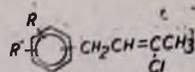
а. R=CH₃; R'=R''=H; б. R=R'=Cl; R''=CH₃.

Образование низких выходов алкилатов, по-видимому, нельзя объяснить малой реакционной способностью связи C-галоген. Например, 2-метил-1,1,3-трихлорпропен-1 с бензолом и рядом его моно- и дизамещенных аналогов образует алкилаты с более высокими выходами (табл. 2), чем это удается с 1,3-дихлорбутен-2, хотя последний по реакционной способности превосходит указанный трихлорид в достаточной степени. При перемешивании смеси хлоридов с бензолом при 80° реакция с 1,3-ДХБ-2 завершается после 30—50 мин перемешивания, а 2-метил-1,1,3-трихлорпропен-1 за это время реагирует лишь на 10—20% (ГЖХ контроль).

Экспериментальная часть

Чистоту, идентичность и соотношение *o*- и *p*-изомеров синтезированных соединений контролировали ГЖХ на приборах ЛХМ-80-1 и ЛХМ-8МД с катарометрами на набивных колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% «Apiezon L» и 15% «ПЭГА» на «Chromaton NAW». Температура разделения 130—180°, скорость газа-

Некоторые характеристики 4-арил-2-хлорбутенов 2



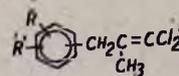
R	R'	Выход, %	Т кип. С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %						ГМР спектр, δ , м. д., J=Гц	Соотношение о- и п-изо- меров	ИК спектр, ν , см ⁻¹
						С		Н		Cl				
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H	H	75	69–70/4	1,5321	1,0438	71,86	72,07	6,45	6,60	21,54	21,32	1,97 с (3H, CH ₃), 3,24 д (2H, CH ₂ , 7,3), 5,36 т (1H, =CH, 7,3), 7,0 с (5H, C ₆ H ₅)	—	710, 1630, 3035, 3080
CH ₃	H	80	92–93/3	1,5340	1,0210	72,90	73,13	7,02	7,20	20,02	19,66	2,02 с (3H, CH ₃), 2,2 с (3H, CH ₃ Ar), 3,34 д (2H, CH ₂ , 8), 5,48 т (1H, =CH, 8), 6,95 и 7,0 с (4H, C ₆ H ₄)	1:4	750, 810, 860, 1505, 1645, 3050
OH	H	61	123–125/2	1,5578	1,1345	66,12	65,75	5,85	6,02	19,14	19,45	1,9 с (3H, =CCH ₃), 3,17 и 3,32 д (2H, CH ₂ , 7,3), 5,45 т (1H, =CH, 7,3), 5,73 ш (1H, OH), 6,78 м (4H, C ₆ H ₄)	1:3	810, 1135, 1620, 1710, 1730, 3080, 3500
CCH ₃	H	77	112–114/3	1,5365	1,0810	66,88	67,17	6,45	6,61	18,35	18,06	2,18 с (3H, =CCH ₃), 3,38 д (2H, CH ₂ , 8), 3,68 и 3,75 с (3H, OCH ₃), 5,57 т (1H, =CH, 8), 6,88 м (4H, C ₆ H ₄)	1:4	760, 825, 1510, 1600, 1635, 3030, 3050, 3075

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Br	H	25	105-108/3	1,5598	1,4156	48,55	48,87	3,98
<i>m</i> -C ₃ H ₇	H	53	105-107/5	1,5230	1,0849	74,96	74,82	8,39
COCH ₃	H	51	142-143/3	1,5410	1,1076	63,85	64,14	5,52
CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	89	96-97/2	1,5330	1,0192	73,75	74,03	7,56

Продолжение таблицы 1

10	11	12	13	14	15
4,08	47,35	47,05	2,08 с (3H, =CCH ₃), 3,38 н 3,55 д (2H, CH ₂ , 8), 5,5 м (1H, =CH), 7,25 м (4H, C ₆ H ₄)	1:4	810, 830, 1500, 1630, 3035, 3080
8,15	17,55	17,02	1,22 д [6H, (CH ₃) ₂ , 8], 2,11 с (3H, =CCH ₃), 2,5—3,8 м (3H, CH ₂ и CH), 5,58 τ (1H, =CH, 5,3), 7,1 с (4H, C ₆ H ₄)	1:3	710, 760, 1450, 1510, 1600, 1625, 3030, 3060
5,79	16,15	15,81	2,02 с (3H, COCH ₃), 2,2 с (3H, =CCH ₃), 3,32 м (2H, CH ₂), 5,5 τ (1H, =CH, 6,6), 6,95 м (4H, C ₆ H ₄)	1:3	760, 810, 1450, 1510, 1625, 1715, 3030, 3060
7,72	18,65	18,25	2,02 с (3H, =CCH ₃), 2,2 с [6H, Ar(CH ₃) ₂], 3,33 д (2H, CH ₂ , 7,7), 5,32 τ (1H, =CH, 7,7), 6,85 с (3H, C ₆ H ₃)	—	780, 830, 900, 1450, 1510, 1620, 3080

Некоторые характеристики 3-арил-2-метил-1,1-дихлорпропанов-I



R	R'	Выход, %	кип. $t_{с.л.м.м}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %						ПМР спектр. δ , м. д., $J=Гц$	Соотношение о-п л-изомеров	ИК спектр, ν , $см^{-1}$
						С		Н		Cl				
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H	H	80	97-98/4	1,5471	1,1781	59,65	59,70	4,37	4,97	34,82	35,32	1,76 с (3H, =CCl ₂), 3,54 с (2H, CH ₂), 7,19 с (5H, C ₆ H ₅)	—	710, 770, 1500, 1630, 3035, 3080
CH ₃	H	89	102-104/4	1,5453	1,1615	61,29	61,39	5,51	5,58	32,65	33,02	1,71 и 1,76 с (3H, =CCH ₃), 2,24 и 2,28 с (3H, CH ₃ Ar), 3,52 и 3,57 с (2H, CH ₂), 7,1 и 7,15 с (4H, C ₆ H ₄)	1:1	750, 810, 860, 1380, 1450, 1500, 1645, 3050
C ₂ H ₅	H	86	115-117/4	1,5386	1,1351	62,98	62,88	6,00	6,11	29,56	31,00	1,2 т (3H, CH ₃ , 7,5), 1,70 и 1,76 с (3H, =CCH ₃), 2,6 к (2H, CH ₂ , 7,5), 3,53 и 3,60 с (2H, CH ₂), 7,05 м (4H, C ₆ H ₄)	3:7	760, 810, 1510, 1600, 1630, 3020, 3050
изо-C ₃ H ₇	H	87	112-114/2	1,5366	1,1191	64,00	64,10	6,53	6,58	30,00	29,21	1,22 д [(6H, (CH ₃) ₂ , 7,0)], 1,71 и 1,78 с (3H, =CCH ₃), 2,87 м (1H, CH), 3,55 и 3,67 с (2H, CH ₂), 7,15 м (4H, C ₆ H ₄)	3:7	710, 760, 1450, 1510, 1600, 1625, 3030, 3060

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CH ₃ O	H	84	126—127/4	1,5502	1,2110	57,02	57,14	5,13	5,19	30,80	30,73	1,75 с (3H, =CCH ₃), 3,50 н 3,59 с (2H, CH ₂), 3,72 и 3,80 с (3H, OCH ₃), 6,95 м (4H, C ₆ H ₄),	1:1	760, 830, 1510, 1600, 1635, 3025, 3040, 3075
C ₂ H ₅ O	H	84	133—134/4	1,5410	1,1686	58,56	58,77	5,60	5,71	28,09	28,97	1,34 н 1,38 т (3H, CH ₃ , 7,2), 1,74 с (3H, =CCH ₃), 3,47 и 3,60 с (2H, CH ₂), 3,90 н 3,95 к (2H, OCH ₂), 6,9 м (4H, C ₆ H ₄)	1:1,5	750, 820, 1450, 1500, 1600, 1620, 3020, 3080
OH	H	77	88—90**	—	—	55,25	55,29	4,58	4,60	33,00	32,71	1,75 н 1,77 с (3H, =CCH ₃), 3,48 н 3,60 с (2H, CH ₂), 4,70 ш (1H, OH), 6,85 м (4H, C ₆ H ₄), 7,02 м (2H) н 6,71 м (2H) (C ₆ H ₄ , 9,0)	1:4	810, 1100, 1200, 1600, 1620, 1710, 1730, 3080, 3500
OH	CH ₃ -o	78	140—141/4	1,5632	1,2173	57,31	57,14	5,58	5,19	30,00	30,73	1,74 с (3H, =CCH ₃), 2,16 с (3H, CH ₃ Ar), 3,43 н 3,56 с (2H, CH ₂), 5,75 ш (1H, OH), 6,85 м (3H, C ₆ H ₅)	—	750, 830, 1450, 1500, 1600, 1620, 3030, 3500
CH ₃	CH ₃ -m	89	130—131/4	1,5408	1,1443	63,11	62,88	6,20	6,11	31,62	31,00	1,53 н 1,68 с (3H, =CCH ₃), 2,20 н 2,25 с (6H, CH ₃ Ar), 3,51 н 3,62 с (2H, CH ₂), 6,86 н 6,94 ш (3H, C ₆ H ₅)	—	780, 830, 900, 1450, 1510, 1620, 3080

* Отнесение изомеров сделано на основании аналогии данных по ГЖХ *o*- и *n*-изомерных спиртов.

** Т, пл.

носителя (гелий) 50—60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе ИКС-14А, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ГМДС.

Алкилирование ароматических соединений 1,3-дихлорбутеном-2. В колбу помещают 25 мл ароматического соединения, 0,5 г (0,002 моля) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 6,25 г (0,05 моля) 1,3-ДХБ-2. Смесь нагревают при 75—80° ~ 1 ч. Смесь выливают в воду, органический слой отделяют, избыток ароматического соединения отгоняют и перегоняют алкилированный аддукт. Выходы, некоторые физико-химические характеристики, а также данные ПМР и ИК спектров приведены в табл. 1.

Алкилирование ароматических соединений 1,1,3-трихлор-2-метилпропеном-1. В колбу помещают 25 мл ароматического соединения, 0,5 г (0,002 моля) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 7,95 г (0,05 моля) 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1. Смесь нагревают при 75—100° ~ 3 ч. Смесь выливают в воду, органический слой отделяют, избыток ароматического соединения отгоняют и перегоняют алкилат. Выходы, некоторые физико-химические характеристики, а также данные ПМР и ИК спектров приведены в табл. 2.

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ՈՐՈՇ ԱԼԻԼԱՅԻՆ
ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՎ ԵՐԿԱԹԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՀԻԴՐԱՏՆԵՐԻ
ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ՋԱՆԻՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ալիլհալոգենիդներով արոմատիկ ածխաջրածինների ալկիլացման ռեակցիան երկաթի քլորիդի բյուրեղահիդրատների ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ընթանում է մեղմ պայմաններում (80—90°, 30—180 րոպե տաքացնելիս) և բերում է մոնոալկիլացված արգասիքների 10—90% ելքերով:

ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS BY SOME
ALLYLIC HALIDES IN THE PRESENCE OF CRYSTALLOHYDRATES
OF FERRIC CHLORIDE

A. A. GEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. A. JANINIAN
and G. A. PANOSSIAN

The alkylation reaction of aromatic hydrocarbons by some allylic halides in the presence of crystallohydrates of ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) has been studied. The reaction proceeds under the mild conditions (80—90°C, 30—180 min of stirring) and results in the formation of monoalkylated products with 10—90% yields.

C. L. C. control on relative reactivity of the employed halides shows that 1,3-dichloro-2-butene is more active than 2-methyl-1,1,3-trichloro-1-propene or allyl chloride and bromide either.

In the case of alkyl substituted benzene derivatives isomeric mixtures of ortho- and para-alkylated products are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян А. С., Геворкян А. А., Дворянчиков А. И. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
2. Пространственные эффекты в органической химии/Под ред. М. С. Ньюмэн. М., ИЛ, 1960.
3. Томас Ч. — Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., ИЛ, 1949.
4. Алиевз М. К., Ахмедов К. Н. — ЖОрХ, 1983, т. 19, вып. 10, с. 2131.

Армянский химический журнал, т. 11, № 4, стр. 222—227 (1988 г.)

УДК 547.812+547.461+547.473

ОКИСЛЕНИЕ 4-МЕТИЛ-4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН, А. Т. МАНУКЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

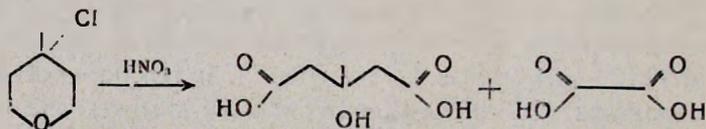
Поступило 25 VII 1986

Исследовано окисление 4-метил-4-хлортетрагидропирана азотной кислотой, приводящее к образованию 3-гидрокси-3-метилглутаровой и щавелевой кислот. Показано, что щавелевая кислота является продуктом окисления промежуточных соединений дигидро-, а 3-гидрокси-3-метилглутаровая кислота—тетрагидропиранового строения, образующихся дегидрохлорированием или замещением атома хлора в исходном хлориде.

Библ. ссылок 17.

Известно, что 4-хлортетрагидропиран и 4-гидрокси-4-метилтетрагидропиран легко окисляются азотной кислотой с образованием 3-хлор- и 3-гидрокси-3-метилглутаровых кислот, соответственно [1, 2]. Исходя из этого следовало ожидать, что аналогично прореагирует и 4-метил-4-хлортетрагидропиран (МХТГП), получающийся гидрохлорированием 4-метилтетрагидропирана (МТГП) и 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП) [3].

Однако выяснилось, что при окислении МХТГП азотной кислотой при 40° 3-метил-3-хлорглутаровая кислота не образуется. Основными продуктами реакции являются 3-гидрокси-3-метилглутаровая (ГМГК) и щавелевая кислоты, образующиеся с выходами 41 и 28%, соответственно.



Вопрос выяснения химизма этого превращения интересен тем, что МХТГП моделирует собой 4-нуклеофугозамещенную тетрагидропиранильную систему, которая, по всей вероятности, генерируется в ходе аналогичного окисления МТГП [4], 4,4-оксаметилтетрагидропирана [5], 4-гидроксиметил-4-гидроцитетрагидропирана [6] и других родственных соединений [7, 8] в лимонную кислоту.