ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
BULLETIN OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ARMENIAN SSR

Բնական գիտություններ № 8, 1946 *Естественные науки*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян

К применению металлического алюминия в органическом синтезе*)

Реакция Фриделя-Крафтса

Открытие реакции, получившей, в честь ее авторов, название реакции Фриделя-Крафтса, как известно, явилось следствием случайного наблюдения действия металлического аллюминия на хлористый амил.[1] Было установлено, что она протекает под влиянием образующегося хлористого алюминия, который и стал применяться в качестве катализатора в этой реакции, а металлический алюминий применялся мало и по существу был заброшен.

Настоящая работа предпринята с целью выяснения степени пригодности для синтезов Фриделя-Крафтса металлического алюминия, без добавок и без активации. Поводом для этой работы послужили наблюденное нами энергичное реагирование металлического алюминия с 1,3-дихлорбутен-2, подтвердившееся на примере других хлоро-,бромопроизводных углеводородов с одной стороны и литературные данные о взаимодействии металлического алюминия с бромистым амилом,[2] бромистым изобутиленом,[3] бромоформом,[4] тетрабромацетиленом, бромистым этиленом и др., большей частью с выделением хлористого и бромистого водорода, а также о синтезах с помощью металлического алюминия.

Описан ряд случаев распада или изомеризации углеводородов и исходных галоидопроизводных углеводородов под влиянием образующегося при упомянутых реакциях хлористого алюминия. Однако, хорошо известно,[5] что тщательно очищенный хлористый алюминий не активен в крекинге и изомеризации парафиновых углеводородов и что галоидоводород в этих реакциях является сильным промотором. Это обстоятельство указывало на возможность смягчения каталитической активности хлористого алюминия прибавлением вещества, способного реагировать с галоидоводородом. При изучении полимеризации этилена хлористым алюминием Hall и Nash[6] установили, что прибавление к этому катализатору металлических магния и алюминия замедляет крекинг, не мешая реакции полимеризации, что следовало объяснить реагированием металла с образующимся в ходе реакции галоидоводородом и, тем самым, уменьшением активности катализатора. Дальнейшие данные об уменьшении активности $Al\text{-}AlCl_3$ катализатора были получены Smith[7], наблюдавшим почти

*) Доложено на сессии Химического Института АН Арм. ССР 11/XI 1946.

полную задержку крекинга н-гептана хлористым алюминием при 98°, в присутствии металлического алюминия.

Металлический аллюминий один, без добавок, мало применялся для органических синтезов, так как считалось, что он в виде порошка или стружек, даже после очищения едким натром, кислотами, эфиром, спиртом или бензолом обладает очень небольшой активностью. Были сделаны попытки повысить его активность как прибавлением к нему различных реактивов, например, двухлористой ртути, хлористого водорода,[8] хлористого алюминия,[1] так и применением его в виде сплава или действием на него водорода, галогена или галогеноводорода[9] при нагревании в течение недолгого времени. Ray и Dutt[10] нагревали алюминиевую пыль приблизительно до 500° в течение недолгого времени в токе сухого водорода и считали, что она настолько же реакционноспособна и пригодна для разнообразных синтезов и восстановлений как медь, серебро, ртуть или цинк. С активированной таким образом алюминиевой пылью они провели ряд реакций Ульмана, Фриделя-Крафтса, Реформатского, сухую перегонку и восстановление, причем выхода ряда полученных ими продуктов были все-же низкими: 5,73% дифенила и 27,7% симм.-дифенилэтана по Ульману, 17,58% бензофенона и 38% дифенилметана по Фридель-Крафтсу.

Для проверки пригодности металлического алюминия для синтезов по Фриделю-Крафтсу без предварительной активации и без добавления промоторов мы поставили ряд опытов со свеженарезанными стружками алюминия. Во всех случаях последние вступали в реакцию тотчас же при подогревании или через несколько минут по достижении температуры кипения реакционной смеси. Такое поведение свеженарезанных стружек объясняется отсутствием на их поверхности защитной оболочки окиси алюминия, образующейся очень быстро. Это было проверено и очень удачно подтверждено Гамбаряном[4] действием бромоформа на металлический алюминий со свежей и не свежей поверхностью, что автором было предложено в качестве превосходного опыта для демонстрирования защитной оболочки алюминия.

Экспериментальная часть

Все опыты проводились в круглодонной, трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, соединенным с газоотводной трубкой с погруженным в воду нижним концом. В один тубус колбы был вставлен термометр, ртутный резервуар которого доходил почти до дна колбы. Через второй тубус в колбу вливались вводимые в реакцию вещества и добавлялись алюминиевые стружки. Для приблизительной оценки скорости и полноты реакции время от времени взвешивался сосуд с водой, служащий для поглощения выделяющегося при реакции галогеноводородного газа. Колба с реакционной смесью подогревалась до начала реакции, после чего поддерживалась определенная температура в течении некоторого времени. Во

всех случаях, раз начавшись, реакция постепенно становилась более энергичной и протекала также при температуре значительно более низкой, чем та, при которой она началась.

Реакционная смесь разлагалась и промывалась водой и продукт реакции по удалении водного слоя сушился над хлористым кальцием. После удаления излишка растворителя остаток перегонялся в вакууме или при давлении 670—680 мм.

Во всех случаях применения 1,3-дихлорбутена-2 в реакционной смеси было обнаружено некоторое количество твердого, рыхлого вещества коричневого цвета.

Опыты, описанные ниже, проведены по одному или по два раза и оптимальные условия реакции нами еще не установлены.

В настоящей работе описаны результаты опытов по синтезу некоторых ароматических углеводородов и их хлоропроизводных.

1. Синтез дифенилметана. $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$

40 гр. бензола, 12.1 гр. хлористого бензила, 0,1 гр. алюминиевых стружек. Смесь была подогрета до кипения. Реакция началась интенсивно. Появилась красивая фиолетовая флуоресценция, но вскоре цвет раствора потемнел. Реакция продолжалась также при температуре 73°. Через 8 минут от начала реакции водой было поглощено 2.2 гр. (61.1% теор. колич.) хлористого водорода, а еще через 25 минут—2.7 гр. (75%). Нагревание продолжалось всего около 2-х часов, после чего смесь была оставлена стоять 4 часа, разложена и промыта водой, высушена над хлористым кальцием и по отгонке излишка бензола остаток был перегнан в вакууме. Были получены фракции: I. 124°—127,5°/16 мм $n_D^{25}=1,571$, дифенилметан (по данным Auwers и Frühling[11] 133—135°/16 мм, $n_D^{20}=1,5768$; по Klages и Allendorff[12] 141°/27 мм. $n_D^{16}=1,56957$) 6.5 гр. (40,89% теор. колич.). II. 200—205/13 мм. 2.4 гр., застывшая при комнатной температуре в виде бесцветных листочков. III. Остаток.

2. Синтез 1—фенил-3—хлорбутена—2. $C_6H_5—CH_2—CH=CCl—CH_3$

60 гр. бензола, 12.5 гр. (0.1 моля) 1,3-дихлорбутена-2, 0.2 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при температуре кипения смеси—81°—83° через несколько минут и спокойно протекала также при 75° и ниже. Она постепенно усиливалась без повышения температуры смеси. Алюминиевые стружки начали чернеть, а смесь окрасилась вначале в светло-зеленый, а затем в темно-зеленый цвет. За все время реакции температура смеси поддерживалась при 76—79°. Через час в реакционной смеси была замечена твердая черная масса. По истечении 2-х часов от начала реакции водой было поглощено 3.3 гр. (91,7% теор. колич.) хлористого водорода. Нагревание смеси продолжалось всего 4 часа. Смесь была разложена водой и

промыта на следующий день. Перегонкой в вакууме получены фракции: I.92—94°/22 мм.,n_D =1,5376 (по данным Исагулянца[13]—91—93°/7—8 мм.,n_D^{20}=1,5324). 7.5 гр. (45% теор. колич.). II. Остаток—4.4 гр. На дне реакционной колбы образовалось твердое вещество темно-коричневого цвета, верхним концом дошедшее до поверхности реакционной массы. Вес его 2.5 гр.

3. Синтез бутилтолуола

30 гр. толуола, 36 гр. н-бромистого бутила, 0.5 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась через несколько минут после начала кипения смеси. Последняя окрасилась сначала в коричневый, затем в красный цвет. Через полтора часа водой было поглощено 18,5 гр. HBr (85.4% теор. колич.). После стояния в течение некоторого времени реакционная смесь стала прозрачной, желтого цвета. На дне колбы образовалось немного темнокрасной жидкости.—получены фракции: I. 190—203°—30 гр. (76,9% теорет. колич.)—повидимому смесь изомерных бутилтолуолов (по данным Niemczycki[14] для о-бутилтолуола, полученного с помощью натрия из о-бромксилола и бромистого пропила—200—201°, а для р-бутилтолуола, полученного из р-бромксилола и бромистого пропила при кипячении с металлическим натрием—198—199°. По данным Meyer и Bernhauer[14] для 4-вторичнобутилтолуола—200—205°). II. Остаток—около 2-х гр. коричневого цвета масло.

4. Синтез изоамилтолуола

50 мл. толуола, 19 гр. бромистого изоамила, 0.1 гр. алюминиевых стружек. Смесь была нагрета до 105°, затем реакция спокойно протекала и при 99°. Нагревание длилось 7 час. Смесь, ставшая прозрачной, желтого цвета, была разложена и промыта водой на следующий день. На дне колбы было немного густой, почти черного цвета жидкости, от прибавления воды не выделявшей HBr, но принявшей при этом желто-коричневый цвет. Перегонкой высушенного над хлористым кальцием продукта были получены фракции: I. 203—207°, n_D^{18}=1,496, изоамилтолуол (по данным Bigot Fittig[16] для р-изоамилтолуола, полученного с помощью металлического натрия из р-бромтолуола и бромистого изоамила—213°, а по данным Essner и Gossin[17] для предполагаемой смеси изомеров, полученной с помощью хлористого алюминия из толуола и хлористого амила, а также из толуола и амилена—207—209°). 10 гр. (50% теорет. колич.). II. Коричневого цвета остаток—2.5 гр., из которого в свою очередь были получены: сильно флуоресцирующее высококипящее светло-желтое масло—1.5 гр. и один гр. густого остатка.

5. Синтез 1-р-толил-3-хлорбутен-2. $CH_3—C_6H_4—CH_2—CH=CCl—CH_3$

95 мл. толуола, 34 гр. 1,3-дихлорбутена-2, 0,5 гр. алюминиевых стружек. Нагревание длилось 6.5 час. Перегонкой в вакууме получены фракции: I. 118,5—121,5°/20,5 мм d_4^{20} 1,0351 n_D^{20} = 1,5311, MR_D найдено 53,959; для $C_{11}H_{13}Cl$ I^- $_4$ вычислено MR_D 53,797 бесцветная жидкость с приятным запахом, 16,2 гр. (33,2% теор. колич.). В литературе не описано. Определение хлора по Карнусу:

0,1324г вещ.	0,1060г AgCl	19,78% Cl
0,1647г „	0,0946 „	19,76% Cl

Для $C_{11}H_{13}Cl$ вычислен процент Cl 19,66.

II. 165—195°/23 мм., желтого цвета—5,1 гр. III. Остаток.

6. Синтез бутилнафталина

12,8 гр. нафталина (0,1 моля), 13,7 гр. (0,1 моля) бромистого бутила и 0,1 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 118°, но продолжалась и при 110—100°. Цвет смеси быстро потемнел (темно-вишнево-коричневый). Через некоторое время, уже при 100° реакция протекала бурно, из-за чего ослаблением нагревания температура была доведена до 85—83°, которая самопроизвольно постепенно повысилась до 110°, через пять часов от начала реакции достигнув 120°, через 8 час.—до 125°, через 11 часов—110°. Смесь была промыта горячей водой. Были получены фракции: I. до 200°—нафталин; II. 220—240°—0,5 гр.; III. 275—284°—очевидно смесь α- и β- бутилнафталинов (по данным Bargellini Melacini[18] для α- бутилнафталина, полученного из пропил-α- нафтиклетона нагреванием с красным фосфором, иодом и водой—281—283°, а для β- бутилнафталина, полученного тем же способом из β -нафтилкетона—283—285°. По данным Späth[19] для α -третичнобутилнафталина—278—287°) 8,3 гр. (45,1% теор. колич.); IV. Остаток—красно-коричневого цвета густое масло—4,5 гр.

7. Синтез изоамилнафталина

12,8 гр. нафталина, 15,1 гр. бромистого изоамила и 0,1 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 125°, но затем шла и при 110°, 90°, 80°. Температура поддерживалась между 80—95°. Подогревание было прекращено через 2 часа. Смесь была разложена и промыта горячей водой. Перегонкой в вакууме были получены фракции: I. 110—120°/32 мм., застывшая в воздушном холодильнике—нафталин; всего получено обратно 6 гр. II. 169—171°/26 мм. $n_D^{20,2}$ = 1,57315, изоамилнафталин (по данным Leone[20] для α- изоамилнафталина, полученного с помощью металлического натрия из α- бромнафталина и бромистого изоамила в эфире—303°; по данным Roux[21] для β- изоамилнафталина, полученного с помощью хлористого алюминия из

нафталина и хлористого амила—288—292°) 5 гр. (53,76% теорет. колич., считая на вошедший в реакцию нафталин). III. Остаток.

8. Синтез 1-нафтил-3-хлорбутен-2. $C_{10}H_7—CH_2—CH=CCl—CH_3$

12,8 гр. нафталина, 12,5 гр. 1,3-дихлорбутен-2, 0,1 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 120° и протекала затем также при 110—100—85°. При 85—95° протекала очень энергично. Через 30 минут от начала реакции водой было поглощено около 2-х граммов HCl (около 57,6% теор. колич.). Подогревание было прекращено через 2 часа от начала реакции. Разложение и промывка—горячей водой. Перегонкой в вакууме получены фракции: I. 108°/23 мм. —нафталин—4 гр.; II. 194—197°/26 мм. n_D^{26} =1,605-1-нафтил-3-хлорбутен-2, (по данным Исагулянца[13] 160—165°/7—8 мм., n_D^{20} =1,6069) 6,5 гр. (43,65%, считая на вошедший в реакцию нафталин). III. Остаток—густая масса темно-коричневого цвета.

9. Синтез 1-кумил-3-хлорбутен-2. $(CH_3)_2CH—C_6H_4—CH_2—CH=CCl—CH_3$

60 мл. кумола, 12,5 гр. (0,1 моля) 1,3-дихлорбутен-2 и 0,3 гр. алюминиевых стружек. Реакция началась при 150°, но протекала и при 110°. Реакционная смесь сначала приняла желтый, затем вишневый цвет. Температура поддерживалась при 130°. Подогревание длилось 4,5 часа. Смесь была разложена на следующий день. На дне колбы образовались черные, рыхлые комочки. Перегонкой в вакууме получены фракции: I. 51—78°/13 мм. II. 137—139°/11 мм. n_D^{20} =1,571, (по данным Исагулянца[13] 130—135°/7—8 мм. n_D^{20} = 1,5245) почти бесцветный, 1-кумил-3-хлорбутен-2, 9,1 гр. (43,64% теор. колич.). III. Остаток—густое, темно-коричневое масло, из которого были получены: 2,1 гр. желтого густого масла, кипящего при 150—160°/11 мм. и остаток.

ВЫВОДЫ

1. Проведены опыты по синтезу 9 ароматических углеводородов и их хлоропроизводных с помощью алюминиевых стружек, без предварительной активации их и без добавок промоторов. В качестве исходных веществ были взяты углеводороды: бензол, толуол, нафталин и кумол; галоидопроизводные: н-бромистый бутил, бромистый изоамил и 1,3-дихлорбутен-2.

2. Выхода синтезированных углеводородов и их хлорпроизводных составляют 33—76,9% теоретического количества.

3. Впервые получен и охарактеризован 1-р-толил-3-хлорбутен-2.

4. При взаимодействии н-бромистого бутила с толуолом и нафталином, в условиях проведенных опытов, одновременно образуются изомерные соединения.

5. В условиях опытов часть вводимого в реакцию 1,3-дихлорбутен-2, повидимому, полимеризуется в твердое вещество.

6. Дальнейшие опыты по установлению оптимальных условий реакции, несомненно, дадут возможность повысить выхода получаемых продуктов.

Химический Институт Академии Наук Арм. ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. M. Grafts*, J. Ghem.—Soc. **77**, 1006, 1900.
2. *C. Friedel et J. M. Grafts*—Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **27**, 530, 1887.
3. *Н. И. Мамусевич*—Ж. О. Х. т. **VII**, в. 13, 1909, **1937**.
4. *S. Gambarian*—Ber., **61**, **177**, 1928.
5. *V. N. Ipatieff a. A. V. Grosse*, Ind. Eng. Chem., **28**, 461, 1936.
6. *Hall a. Nash*.—J. Inst. Petrol. Technol., **23**, 679, 1939.
7. *A. Smith. M. Thesis*—Western Reserve University, 1939.
8. *C. Radziewanowski*—Ber., **28**, 1135, 1895.
9. D. R. P., 403, 507, 1920, (*Mittasch* и *Müller-Cunradi*—Bad. Anil. *Soda* Fabrik).
10. A. *Ch. Ray a. S. Dutt*—J. Indian Chem. Soc., **5**, 103. (Zbl. I, 2370, 1928).
11. *V. Auwers* и *Frühling*—Lieb. Ann., **422**, 221.
12. *A. Klages* и *P. Allendorff*—Ber., **31**, 999.
13. В. И. Исагулянц—ДАН Арм. ССР., 1, 5, 13, 1944; Изв. Акад. Наук Арм. ССР Естеств. науки, **5—6**, 3, 1944.
14. *St. Niemczycki*—Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1899, 473. (Zbl. II., 468, 1900).
15. *H. Meyer* и *Bernhauer*—Monatschr. 53/54, 730.
16. *Bigott* и *Fütig*—Lieb. Ann., **141**, 162.
17. *Essner et Gossin*—Bull. [2] **42**, 213.
18. *Bargellini Melacini*—R. A. L. [5] 17, II, 30; Gazz., 38, II, 571.
19. *Späth*—Monatschr, 34, 2013.
0. *Leone*—Cazz., 12, 209.
21. *Roux*—A. ch. [6] 12, 319.

Վ. Դ. Սվաթյան

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ ԳՈՐԾԱԴՐԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

ՖՐԻԴԵԼ—ԿՐԱՖՏՍԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ի պատիվ հայտնագործողների՝ նրանց անունով կոչվող Ֆրիդել—Կրաֆտսի ռեակցիան, ինչպես հայտնի է, հետևանք է պատահական մի դիտողության, որի ժամանակ նկատվել էր մետաղական ալյումինիումի ներգործությունն ամիլքլորիդի վրա։ Ինչպես հետագայում պարզվեց, այդ նյութերի միջև ռեակցիան ընթանում է նրանց փոխազդեցությունից գոյացող ալյումինիումքլորիդի ազդեցությամբ։ Հենց վերջինս էլ սկսեց կիրառվել այդ ռեակցիայի մեջ, իսկ մետաղական ալյումինիումը միայնակ, առանց այլ նյութերի (պրոմոտորների) ներկայության, քիչ է գործադրվել օրգանական սինթեզների համար և ըստ էության աչքաթող է արվել։ Նա փոշի կամ տաշեղների վիճակում, անգամ հիմքով, թթուներով, էթերով,

ալկոհոլով կամ բենզոլով մաքրվելուց հետո էլ, համարվում էր շատ քիչ ներգործական. այդ պատճառով էլ փորձեր են կատարվել բարձրացնելու նրա ակտիվությունն՝ ինչպես նրան զանազան ռեակտիվներ ավելացնելով, նույնպես և նրան գործադրելով ձույլերի մեջ կամ կարճատև տաքացման ընթացքում վրան ջրածնով, հալոգենով կամ հալոգեն ջրածնով ազդելու միջոցով։

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել պարզել, թե Ֆրիդել-Կրաֆտսի սինթեզների համար որ չափով է պիտանի մետաղական ալյումինիումն, առանց այլ նյութերի ավելացման և առանց նրա նախնական ակտիվացման։ Առիթ են հանդիսացել մետաղական ալյումինիումի և 1,3—դիքլորբուտեն—2-ի միջև մեր նկատած եռանդուն ռեակցիան, որը հաստատվել է նաև այլ ածխաջրածինների քլոր—, բրոմ—արտածյալների օրինակների վրա, ինչպես նաև այդ հարցին վերաբերող գրական տվյալները։

Փորձերը կատարվել են ալյումինիումի թարմ պատրաստված տաշեղիկների հետ, ըստ որում բոլոր դեպքերում նրանք ռեակցիայի մեջ են մտել անմիջապես տաքացնելուց հետո, կամ ռեակցիոն խառնուրդի եռման ջերմաստիճանին հասնելուց հետո մի քանի րոպե անց։ Ալյումինիումի թարմ պատրաստված տաշեղիկների այդպիսի վարքը բացատրվում է նրանց մակերեսին շատ արագ գոյացող ալյումինիումօքսիդի պաշտպանողական թաղանթի բացակայությամբ։

Սինթեզված են 9 արոմատիկ ածխաջրածիններ և նրանց քլոր արտածյալներ. որպես ելանյութեր վերցրված են ածխաջրածիններից՝ բենզոլը, տոլուոլը, նավթալինն ու կումոլը և հալոիդ արտածյալներից՝ ն-բրոմբուտանը, իզոամիլբրոմիդը և 1, 3-դիքլորբուտեն-2ը։ Սինթեզված նյութերն ստացվել են տեսական քանակի 33,2—76, 9% ելքերով։ Նրանցից 1-p-տոլիլ-3-քլորբուտեն-2 պատրաստված և նկարագրված է առաջին անդամ։ ն-Բրոմբուտանը տոլուոլի և նավթալինի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելիս, կատարված փորձերի պայմաններում, միաժամանակ գոյանում են իզոմեր միացություններ, իսկ 1, 3- դիքլորբուտեն—2-ի մի մասը, ըստ երևույթին, պոլիմերանում է՝ գոյացնելով շագանակագույն փխրուն պինդ նյութ։ Ռեակցիայի առավել բարենպաստ պայմանները պարզելու ուղղությամբ կատարելիք հետագա փորձերն, անկասկած, հնարավորություն կտան բարձրացնելու ստացվող նյութերի ելքերը։

V. D. Azatyan

The use of metallic aluminium in the organic synthesis. The Friedel-Crafts reaction

Summary

1. Experiments concerning the synthesis of 9 aromatic hydrocarbons and their chloro-derivatives by means of aluminium shavings, without preliminary activation of them and without any addition of promoters have been carried out. As initial materials hydrocarbons were used, as: benzene, toluene, napthalene, and cumene; haloid derivatives: bromobutane, isoamylbromide and 1,3-dichlorobutene-2.

2. The yields of the synthesized hydrocarbons and their chloro-derivatives amount to 33—76,9% of the calculated quantity.

3. For the first time 1-p-tolyl-3-chlorobutene-2 was obtained and characterized.

4. At the interaction of n-bromobutane with toluene and naphtalene under experimental conditions isomeric compounds are simu taneously formed.

5. It seems that under experimental conditions a part of the 1,3-dichlorobutene-2 introduced into the reaction is polymerized to a solid substance.

6. Further experiments to determine the optimum reaction conditions will undoubtedly give the possibility to increase the yields of the obtained products.