

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян

## Алкилирование ароматических соединений в присутствии металлов

(Представлено чл.- корр. АН Армянской ССР В. М. Тараян 15. IX. 1958)

Возможность применения металлов в органическом синтезе и, в частности, в реакции алкилирования ароматических соединений, известна давно. К металлам, примененным для этой цели, относятся цинк, железо, алюминий, медь, ртуть, церий, серебро, хром, уран, титан и другие. Однако работы, посвященные этому вопросу, малочисленны и охватывают небольшой материал. Даже металлический алюминий, применение которого для этой реакции, казалось, могло вызвать к себе больше интереса, считался непригодным без предварительной активации и без добавления к нему промоторов, и его применимость для этой реакции, по существу, не была изучена.

Нами было установлено, что металлический алюминий, без активации и без добавления к нему промоторов, может быть успешно применен для алкилирования ароматических углеводородов (<sup>1</sup>), а также различного типа производных бензола (<sup>2</sup>), причем выходы синтезированных продуктов, при применении алюминия в количестве от 0,007 до 0,04 г-атома на моль взятого в реакцию галоидопроизводного, в отдельных случаях достигают 87—95% теоретического количества. Позже такие же результаты были получены и другими авторами (<sup>3</sup>), применившими металлический алюминий без активации и без добавления к нему промоторов.

Развивая эти наши работы, мы поставили себе целью выяснить пригодность для реакции алкилирования ароматических соединений других, не испытанных для этой цели металлов, а также проверить на других примерах пригодность хрома, ранее примененного (в виде свежеприготовленного порошка или после активации) (<sup>4</sup>) для синтеза ди- и трифенилметанов и трифенилхлорметана, полученных с довольно низкими выходами.

В настоящей работе сообщаются некоторые результаты работ по алкилированию толуола, нафталина, фенола, фенетола и бромбензола 1,3-дихлорбутеном-2, бромистым изоамилом и хлористым бензилом в присутствии селена, олова и свинца, примененных для этой цели впервые, а также хрома, без предварительной их активации и без добавления к ним промоторов.

Ароматическое соединение	Реагенты	Катализатор	Продолжительность нагревания в часах	Моноалкилированный продукт реакции	Выход в % считая на		Температура кипения в °С	Давление в мм
	Галоидалкил				взятое в реакц.	прореаг.		
Толуол	1, 3-Дихлорбутен-2	Pb	10	4-Толил-3-хлорбутен-2	46,5	55,0	101—102	8
•	•	Sn	14	•	64,0	70,0	116—118	18
Нафталин	•	Pb	8	Нафтил-3-хлорбутен-2	80,0	—	166—168	12
•	•	Sn	9	•	51,0	60,0	168—170	13
•	•	Cr	8 1/2	•	46,0	56,0	166—168	14
•	Хлористый бензил	Cr	10	Бензилнафталин	36,0	37,0	—	т. пл. 57—57,5°
Бромбензол	1, 3-Дихлорбутен-2	Se	6	4-Бромфенил-3-хлорбутен-2	40,0	55,0	113—114	14
•	•	Sn	5	•	41,0	65,0	112—114	16
Фенол	•	Pb	1/2	4-Оксифенил-3-хлорбутен-2	60,0	65,0	146—147	16
•	•	Sn	1/2	•	42,0	64,0	140—142	14
•	•	Se	3/4	•	52,0	65,0	142—143	14
•	•	Cr	2 1/2	•	45,0	46,0	140—142	14
•	Бромистый изоамил	Pb		4-Тр-амилфенол	31,0	42,0	130—132	16
Фенетол	1,3-Дихлорбутен-2	Se	5	4-Этоксифенил-3-хлорбутен-2	50,0	—	—	—
•	Хлористый бензил	Pb	2 1/2	4-Этоксидифенилметан	57,0	60,	153—155	10

*Экспериментальная часть.* Все опыты проводились в круглодонной колбе с тубусом, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, и термометром.

Реакционная смесь, состоящая из ароматического соединения и галоидалкила в соотношении от 1 : 1 до 3 : 1 вместе с катализатором, в виде свежераздробленного порошка, свеженарезанных стружек или свежеприготовленных опилок, в количестве от 0,01 до 0,04 г-атома на моль галогенида, нагревалась до температуры кипения смеси. Реакция начиналась до кипения или сейчас же после начала кипения реакционной смеси, с постепенным потемнением цвета смеси, но затем протекала и при более низкой температуре, как это имеет место и в случае применения металлического алюминия (<sup>1</sup>.) По окончании выделения галоидоводорода реакционная масса обрабатывалась 20—30 мл воды, подкисленной соляной кислотой, сушилась над безводным хлористым кальцием, подвергалась перегонке в вакууме. Чистый продукт реакции выделялся после повторной перегонки в вакууме.

Интенсивность протекания реакции и продолжительность нагревания зависели от природы ароматических соединений и катализатора, а также соотношения применяемых реагентов. Быстрее всех протекали реакции с фенолом — за  $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$  часа, медленнее всех — за 8—14 час. — с толуолом и нафталином. Достигнутые пока выходы моноалкилированных продуктов составляют 45—80% теоретического количества, считая на взятый в реакцию галоидалкил.

В случае бромбензола часть его в ходе реакции образует дифенил.

Результаты некоторых реакций сведены в приводимую ниже таблицу. Константы описываемых соединений соответствуют литературным данным. Строение описываемого впервые 4-бромфенил-3-хлорбутена-2 установлено его окислением с помощью раствора перманганата калия в известную 4-бромбензойную кислоту.

*Выводы.* 1. На примере толуола, нафталина, бромбензола, фенола и фенетола установлена возможность алкилирования ароматических соединений 1,3-дихлорбутеном-2, бромистым изоамилом и хлористым бензилом в присутствии 0,007-0,04 г-атома селена, олова и свинца на моль галоидалкила, без их предварительной активации и без прибавления к ним промоторов. Применимость для этой реакции хрома распространена на фенол и нафталин.

2. Из взятых в реакцию исходных ароматических соединений энергичнее всех реагировал фенол, медленнее всех — толуол и нафталин.

3. Каталитическая активность хрома в проведенных реакциях меньше, чем у селена, свинца и олова.

4. Выходы синтезированных моноалкилированных соединений составляют 45—80% теоретического количества.

5. Впервые описывается 4-бромфенил-3-хлорбутен-2, строение которого установлено окислением его в известную 4-бромбензойную кислоту.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

**Արոմատիկ միացությունների ալկիլումր մետաղների հերկայությունը**

Օրգանական սինթեզում և մասնավորապես արոմատիկ միացությունների ալկիլման ռեակցիաներում մետաղները գործադրելու հնարավորությունը թեև հայտնի է վաղուց և այդ նպատակով փորձարկված են մի շարք մետաղներ, սակայն այդ տիպի աշխատանքները սակավաթիվ են և ընդ նյութ են շոշափում:

Պարզելով, որ մետաղական ալյումինիումը, առանց նախնական ակտիվացման և առանց պրոմոտորների մասնակցության կարելի է հաջողությամբ գործադրել ինչպես արոմատիկ ածխաջրածինները (1), նույնպես և բենզոլի պնագան տիպի ածանցյալները (2) ալկիլելու համար, մենք նպատակ դրեցինք պարզել արոմատիկ միացություններն ալկիլելու ռեակցիայում մինչև այժմ չփորձարկված այլ մետաղների պիտանիությունը:

Ներկա աշխատանքում ցույց ենք տալիս, որ հնարավոր է տոլուոլը, նաֆթալինը, ֆենոլը, ֆենետոլը և բրոմբենզոլը ալկիլել 1,3-դիրորրուտեն-2-ով, իզոամիլբրոմիդով և բենզիլբրոմիդով սելենի, անագի և կապարի օգնությամբ, առանց նրանց նախնական ակտիվացման և առանց պրոմոտորներ ավելացնելու: Այդ ռեակցիայում բրոմի գործադրությունը տարածել ենք նաև ֆենոլի և նաֆթալինի վրա: Պարզված է, որ փորձարկված արոմատիկ միացություններից ամենից ավելի եռանդուն ռեակցիայի մեջ է մտնում ֆենոլը, ամենից դանդաղ՝ տոլուոլը և նաֆթալինը: Փորձարկված մետաղներից ամենից պակաս ակտիվը բրոմն է:

Գործադրված մետաղների քանակությունը եղել է 0,007-0,04 գ-ատոմ՝ մեկ մոլ իսոպրենիդին: Սինթեզված մոնոալկիլված նյութերի ելքերը կազմում են տեսականի 45-80%:

Առաջին անգամ նկարագրվում է 4-բրոմֆենիլ-3-բրոմբուտեն-2-ը, որի կառուցվածքն ապացուցել ենք այն կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելով՝ 4-բրոմբենզոկան թթու ստանալով:

**ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ**

1. В. Д. Азатян, ДАН СССР, 59, 901 (1948); «Известия АН АрмССР» (серия физ.-мат. и естеств. наук), № 8, 81 (1946). 2. В. Д. Азатян, ДАН АрмССР, XXV, 235 (1957). 3. К. И. Порашкова, Н. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник, ЖОХ, 26, 1375 (1956); М. Б. Турова-Поляк, М. А. Маслова, там же, 26, 2186 (1956); 27, 897 (1957); Н. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник, З. Х. Абидова, ДАН УзССР, 5, 33 (1953); М. Б. Турова-Поляк, И. Р. Давыдова, ЖОХ, 26, 2710 (1956); Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, там же, 27, 48 (1957). 4. С. Н. Чакрабарти, С. Датт, J. Ind. Chem. Soc., 5, 513 (1922); (Chem. Zbl., I, 1929, 500).