ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XXIX 1959 3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян

Синтез кетонов в присутствии металлического алюминия

(Представлено Академиком АН АрмССР А. Л. Мнджояном 14.IV.1959)

Ранее нами сообщалось о применении металлического алюминия в реакции алкилирования галоидопроизводными ароматических соединений: углеводородов ([1]), галоидаренов, фенола, эфиров фенола и др. ([2]).

Развивая эти исследования, мы установили, что металлический алюминий, без предварительной активации и без прибавления к нему промоторов, пригоден в качестве катализатора также для получения кетонов из галоидангидридов кислот и ароматических углеводородов и их разнообразных производных (галоидаренов, эфиров фенолов и ароматических кислот и др.).

Как известно, при подобных синтезах с применением хлористого алюминия последнего берется в реакцию большое количество, иногда — моль и даже более на моль хлорангидрида кислоты, применяемого для ацилирования, а реакция проводится почти всегда в растворителе.

При применении металлического алюминия вместо хлористого алюминия катализатора требуется ничтожное количество и не требуется растворителя; проведение синтезов этим способом проще и экономичнее, чем проведение ее с хлористым алюминием; при этом выходы кетонов в ряде случаев не уступают выходам, получаемым при применении для этой цели безводного хлористого алюминия.

Нами установлено также, что в присутствии металлического алюминия с ароматическими соединениями вступают в реакцию и такие соединения, как, например, $XCH_2COOC_2H_5$, XCH_2COAr, XCH_2COX ($X = Cl$, Br), с образованием соответствующих соединений.

Оказалось, что другие соединения, содержащие в своей молекуле активный водород, например, малоновый и ацетоуксусный эфиры, в присутствии металлического алюминия также вступают в реакцию с галоидангидридами кислот с выделением галоидоводорода и образованием соответствующих кето-эфиров.

В настоящей работе сообщается о бензоилировании мета-ксилола, кумола, дифенила, аценафтена, бромбензола, анизола, фенетола, ди-

Реагенты в г (молях)		Количество катализатора		прод. нагрева
		в г	в г-ат	
м-кислол, 15,9 (0,15)	хлористый бензоил 12,0 (0,085)	0,05	0,019	8
Кумол, 12,0 (0,1)	14,0 (0,1)	0,02	0,0074	8
Дифенил, 15,4 (0,1)	14 (0,1)	0,02	0,0074	8
Аценафтен, 15,4 (0,1)	14,0 (0,1)	0,02	0,0074	3
Бромбензол, 15,7 (0,1)	14,0 (0,1)	0,05	0,0185	15
Анизол, 10,8	14 (0,1)	0,015	0,0056	3,5
Фенетол, 7,0	8	0,02	0,0074	
Дифениловый эфир, 10,4 (0,065)	8,5(0,06)	0,02	0,0074	8
Этилмаломат, 16 (0,1)	14 (0,1)	0,02	0,0074	4

* 82,9%—считая на прореагировавший аценафтен

** 78,86%—считая на прореагировавший аценафтен

Продукт реакции	Выход		Т. к. в °С/мм	Т. пл. в °С/мм	Литературные данные	
	в г	в %			т. кип. в °С/мм	т. плавл. в °С
2,4-диметил-бензофенон	12.72	65.1	173—175/9	—	180/10[3а] 190—195/11[3б]	—
4-изопропил-бензофенон	13.9	62,4	198—200/18	—	200—204/20[4]	—
4-бензоил-дифенил	9,6		255—257/18	100—101	—	102[5] —
3-бензоил-аценафтен	20.1	68,37*	245—255/14	84—85	360—390	85[6а] 98—99,5[6б]
4-бромбен-зофенон	10,5	40.0	121—126/9	81	—	82[7]
4-бензоил-анизол	15,6	73,86	187—193/9,5	61—62	—	61—62[8]
4-бензоилфе-нетол	8,9	68,5**	204—208/20	—	242[9]	—
4-фенокси-бензофенон	8,3	50.0	—	71	—	71[10]
монобензо-илмалонат	14.4	54.0	185—188/11	—	194—195/14[11]	—

фенилового эфира, а также диэтилмалонового эфира. Константы полученных соединений совпадают с таковыми, приведенными для них в литературе.

Выходы синтезированных соединений составляют 40—74% теоретического количества, считая на взятый в реакцию, а иногда и до 83%, считая на вошедший в реакцию хлорангидрид. Как и в случае применения хлористого алюминия, образуются почти исключительно пара-замещенные кетоны.

Экспериментальная часть. Опыты проведены методом с применением аппаратуры, описанными нами ранее ([1,2]). Металлический алюминий брался в количестве 0,0056—0,019 *г*-атома на моль хлорангидрида кислоты.

Реакция начиналась через несколько минут после начала нагревания. Нагревание реакционной смеси до температуры ее кипения продолжалось 2—15 часов.

Реакционная смесь в случае бромбензола, дифенила, ацетофенона и малонового эфира подвергалась перегонке без обычной предварительной промывки подкисленной водой и просушки.

Условия проведенных опытов, выходы и константы полученных соединений сведены в приводимой ниже таблице.

Выводы: 1. Для синтеза ароматических кетонов из мета-ксилола, кумола, дифенила, аценафтена, бромбензола, анизола, фенетола и дифенилового эфира применен металлический алюминий без предварительной активации и без добавления промоторов, в отсутствии растворителя.

Количество металлического алюминия, примененного для проведения реакций, составило от 0,0056 до 0,019 *г*-атома на моль хлористого бензоила.

В качестве ацилирующего компонента применен хлорангидрид бензойной кислоты. Выходы синтезированных соединений составляют 40—73,86% теоретического количества, считая на взятый хлористый бензоил.

2. Установлено, что хлористый бензоил в присутствии металлического алюминия и в отсутствии растворителя вступает в реакцию с диэтиловым эфиром малоновой кислоты с выделением хлористого водорода и с образованием монобензил-диэтилмалонового эфира.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Վ. Դ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Կետոնների սինթեզ՝ մետաղական ալյումինիումի ներկայությամբ

Մենք արդեն հաղորդել ենք ածխաջրածինների հալոգենային ածանցյալներով արոմատիկ միացությունները նախապես չակտիվացրած և պրոմոտորներ չավելացրած մետաղական ալյումինիումի օգնությամբ ալկիլելու մասին։

Ջարգացնելով այդ հետազոտությունները, մենք պարզեցինք, որ մետաղական ալյումինիումը նույն կերպ կարելի է հաջողությամբ գործադրել նաև արոմատիկ միացություններից և քլորների հալոգենանհիդրիդներից կետոններ ստանալու համար:

Ինչպես հայտնի է, նման սինթեզներում գործադրվում է մեծ քանակությամբ ալյումինիումի ջրազուրկ տրիքլորիդ, երբեմն մեկ մոլ՝ քլորի բյորբիդրիդի մեկ մոլի դիմաց. լուծիչի միջավայրում:

Ալյումինիումի տրիքլորիդի փոխարեն մետաղական ալյումինիում գործադրելիս պահանջվող մետաղի (կատալիզատորի) քանակությունը չնչին է, իսկ ռեակցիան էլ հաջողությամբ ընթանում է լուծիչի բացակայությամբ, ընդ որում սինթեզվող կետոնների ելքերը մի շարք դեպքերում ավելի պակաս չեն, քան ալյումինիումի տրիքլորիդի դործադրության դեպքում: Թված առավելություններին պետք է ավելացնել նաև, որ այս եղանակով սինթեզներ կատարելն ավելի պարզ է ու հարմար, տնտեսապես ավելի շահավետ, քան ալյումինիումի տրիքլորիդի օգնությամբ կատարելը:

Պարզել ենք նաև, որ մետաղական ալյումինիումի ներկայությամբ արոմատիկ միացությունների հետ ռեակցիայի մեջ են մտնում նաև այնպիսի միացություններ, ինչպես օրինակ, $XCH_2COOC_2H_5$, XCH_2COAr. XCH_2COX (X = Cl, Br), դոյացնելով համապատասխան միացություններ:

Պարզված է նաև, որ մոլեկուլի մեջ ակտիվ քլոր պարունակող այլ միացություններ ևս, օրինակ՝ մալոնաթթվական և ացետաբացախաթթվական էսթերները, մետաղական ալյումինիումի ներկայությամբ նույնպես ռեակցիայի մեջ են մտնում քլորների հալոգենանհիդրիդների հետ, արձակելով հալոգենաջրածին և դոյացնելով համապատասխան կետո-էսթերներ:

Ներկա հոդվածում նկարագրում ենք մետա-քսիլոլի, կումոլի, դիֆենիլի, ացենաֆթենի, բրոմբենզոլի, անիզոլի, ֆենետոլի, դիֆենիլմեթանի և մալոնաթթվական էսթերի բենզոիլումը: Գործադրված ալյումինիումի քանակությունը եղել է բենզոիլ քլորիդի մոլի դիմաց 0,0056 —0,019 գ-ատոմ: Սինթեզված նյութերի ելքերը կազմում են տեսականի 40—74%: Ստացվել են համարյա բացառապես պարա-տեղակալված կետոններ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *В. Д. Азатян*, ДАН СССР, **59**, 901 (1948); Изв. АН АрмССР (серия физ.-мат. и естеств. наук), № 8, 81 (1916). [2] *В. Д. Азатян*, ДАН АрмССР, XXV, № 5, 235 (1957); Изв. АН АрмССР (ХН), XII, 161 (1959). [3а] *А. Клагес, Г. Ликрот*, Ber., **32**, 1565 (1899); [3б] *Л. М. Сморгонский*, ЖОХ, **21**, 655 (1951). [4] *А. Клагес, П. Аллендорф*, Ber. **31**, 1000 (1898). [5] *Р. И. Гиллеспи, И. А. Лейстен*, J. Chem. Soc., 1954, I. [6] *Л. Ф. Физер, Е. В. Гертберг*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1272 (1939). [7] *И. Огата, М. Тсушида*, J. Org. Chem., **20**, 1631 (1955). [8а] *Н. Х. Фельдман, А. И. Зицер* ЖОХ, **23**, 441 (1953); [8б] *Г. Бертон, П. Ф. Г. Прейл*, J. Chem. Soc., 1937, 529. [9] *Л. Гаттерман, Р. Эрхардт, Г. Маиш*, Ber., **23**, 1206 (1890). [10] *Г. Е. Юнгнейд, Э. Ф. Клайн, Э. У. Крейндалл*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3333 (1953). [11] *Л. Клайзен*, Lieb. Ann., **291**, 72 (1896).