

В. Д. АЗАТЯН

**К ПРИМЕНЕНИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ  
В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ (РЕАКЦИЯ ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА)**

*(Представлено академиком В. М. Родионовым 16 XII 1947)*

Открытие реакции Фриделя — Крафтса, как известно, явилось следствием случайного наблюдения действия металлического алюминия на хлористый амил <sup>(1)</sup>. Было предположено, что эта реакция протекает под влиянием образующегося хлористого алюминия, который и стал применяться в качестве катализатора реакции, а металлический алюминий применялся мало и по существу был заброшен.

Настоящая работа предпринята с целью выяснения степени пригодности металлического алюминия без добавок и без активации для синтезов Фриделя — Крафтса; поводом послужили наблюденное нами энергичное реагирование металлического алюминия с 1,3-дихлор-2-бутеном и литературные данные о взаимодействии его с бромистым амилем <sup>(2)</sup>, бромистым изобутиленом <sup>(3)</sup>, бромформом <sup>(4)</sup>, тетрабром-ацетиленом, бромистым этиленом и др., большей частью с выделением хлористого-бромистого водорода.

Металлический алюминий один, без добавок, мало применялся для органических синтезов; 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,  $HgCl_2$ ,  $HCl$  <sup>(5)</sup>,  $AlCl_3$  <sup>(1)</sup>,  $FeCl_3$  <sup>(6)</sup>, так и применением его в виде сплава или действием на него водорода, галогена или галогеноводорода <sup>(7)</sup> при нагревании в течение недолгого времени. Ray и Dutt <sup>(8)</sup> нагревали алюминиевую пыль приблизительно до  $500^\circ C$  в токе сухого водорода и считали, что она настолько же реакционноспособна и пригодна для разнообразных синтезов и восстановлений, как  $Cu$ ,  $Hg$ ,  $Ag$ ,  $Zn$ . 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, 27,7% симм. дифенилэтана, 17,58% бензофенона, 38% дифенилметана и т. д.

С целью 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 реакция начиналась при подогревании или через небольшой промежуток времени по достижении температуры кипения реакционной смеси. Реакционноспособность свеженарезанных стружек объясняется отсутствием на их поверхности защитной оболочки окиси алюминия, образующейся очень быстро. Это было проверено и очень удачно подтверждено Гамба-

ряном (4) действием бромформа на металлический алюминий со свежей и несвежей поверхностью, что автором было предложено в качестве превосходного опыта для демонстрирования защитной оболочки алюминия.

Экспериментальная часть. Опыты проводились в круглодонной, трехгорлой колбе, снабженной термометром, обратным холодильником и соединенной с газоотводной трубкой с погруженным в воду концом. К смеси веществ, вводимых в реакцию, добавлялись свеженарезанные алюминиевые стружки, колба подогревалась до начала реакции. Во всех случаях, раз начавшись, реакция быстро или постепенно становилась более энергичной и протекала также при температуре значительно более низкой, чем та, при которой она началась. Для приблизительной оценки скорости и полноты реакции время от времени взвешивался сосуд с водой, служащий для поглощения выделяющегося при реакции галогеноводородного газа. По окончании реакции реакционная смесь разлагалась и промывалась водой и по удалении водного слоя сушилась над хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме или при давлении 670—680 мм.

1. Синтез дифенилметана.  $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ . 40 г бензола, 12,1 г хлористого бензила, 0,1 г алюминиевых стружек. Интенсивная реакция началась при температуре кипения смеси и продолжалась также при 73°. Появилась красивая фиолетовая флуоресценция. Смесь вскоре потемнела. Через 8 мин. от начала реакции водой было поглощено 2,2 г (61,1% теоретического количества) HCl, а через 25 мин. 2,7 г (75%). Нагревание продолжалось всего около 2 час., 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 — кипящая при 124—127,5°/16 мм,  $n_D^{25} = 1,571$ , 6,5 г (40,89% теоретического количества), дифенилметан (по данным Auwers и Frühling (9), т. кип. 133—135°/16 мм,  $n_D^{20} = 1,5768$ ; по Klages и Allendorff (10), 141°/27 мм,  $n_D^{16} = 1,56957$ ); II — кипящая при 200—205°/13 мм, застывшая при комнатной температуре в виде бесцветных листочков, 2,4 г; III — остаток.

2. Синтез 1-фенил-3-хлорбутен-2.  $C_6H_5-CH_2-CH=CCl-CH_3$ . 60 г бензола, 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлорбутен-2, 0,2 г алюминиевых стружек. Реакция началась через несколько минут по достижении температуры кипения смеси (81—83°) и спокойно протекала также при 75° и ниже, постепенно усиливаясь без повышения температуры смеси. Алюминиевые стружки начали чернеть, а смесь окрасилась вначале в светлозеленый, затем в темнозеленый цвет. За все время реакции температура смеси поддерживалась 76—79°. Через 2 часа водой было поглощено 3,3 г (91,7% теоретического количества) HCl. Нагревание смеси продолжалось всего 4 часа. Смесь была разложена и промыта водой на следующий день. Перегонкой в вакууме получены фракции: I — кипящая при 92—94°/12 мм,  $n_D = 1,5376$  (по данным Исагулянца (11), т. кип. 91—93°/7—8 мм,  $n_D^{20} = 1,5324$ ), 7,5 г (45% теоретического количества); II — густой остаток, 4,4 г. На дне колбы образовалось вещество темнокоричневого цвета, 2,5 г.

3. Синтез бутилтолуола. 30 г толуола, 36 г *n*-бромистого бутила, 0,3 г алюминиевых стружек. Реакция началась через несколько минут после начала кипения смеси. Последняя окрасилась сначала в коричневый, затем в красный цвет. Через 1½ часа водой было поглощено 18,5 г (85,4% теоретического количества) HBr. После стояния в течение некоторого времени реакционная смесь стала прозрачной, желтого цвета. На дне колбы образовалось немного тем-

нокрасной жидкости. Получены фракции: I — кипящая при 190—203°, повидимому, смесь изомерных бутилтолуолов (по данным Niemezycki<sup>(12)</sup>, для *o*-бутилтолуола т. кип. 200—201°, для *p*-бутилтолуола 198—199°; по данным Meyer и Bernhauer<sup>(13)</sup>, для *p*-вторичнобутилтолуола т. кип. 200—205°), 30 г (76,9% теоретического количества); II — остаток, коричневого цвета масло, около 2 г.

4. Синтез изоамилтолуола. 50 мл толуола, 19 г бромистого изоамила, 0,1 г алюминиевых стружек. Смесь была нагрета до 105°, а 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 реакции были получены фракции: I — кипящая при 203—207°,  $n_D^{18} = 1,496$  (по данным Viggott и Fittig<sup>(14)</sup>, для *p*-изоамилтолуола т. кип. 213°; по данным Essner и Gossin<sup>(15)</sup>, для предполагаемой смеси изомеров т. кип. 207—209°), 16 г (50% теоретического количества); II — коричневого цвета остаток, 2,5 г.

5. Синтез 1-*p*-толил-3-хлорбутен-2.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH}_3$ . 95 мл толуола, 34 г 1,3-дихлорбутен-2, 0,5 г алюминиевых стружек. Нагревание длилось 6,5 часа. Перегонкой в вакууме получены фракции: I — кипящая при 118,5—121,5°/20,5 мм,  $d_4^{20} = 1,0351$ ,  $n_D^{20} = 1,5311$ .  $MR_D$  найдено 53,959; для  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClF}_4$  вычислено  $MR_D$  53,797. Бесцветная жидкость с приятным запахом, 16,2 г (33,2% теоретического количества). В литературе не описано.

Определение хлора по Кариусу.

0,1324 г вещества; 0,1060 г AgCl, 19,78% Cl.

0,1647 г вещества; 0,0946 г AgCl, 19,76% Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$ . Вычислено %: Cl 19,66.

II — 165—195°/23 мм, желтого цвета, 5,1 г; III — остаток.

6. Синтез бутилнафталина. 12,8 г (0,1 моля) нафталина, 13,7 г (0,1 моля) бромистого бутила и 0,1 г алюминиевых стружек. Реакция началась при 118°, но затем шла также при 110 и 100°. Получены фракции: I — кипящая до 200°, нафталин; II — 220—240°, 0,5 г; III — 275—284°, 8,3 г (45,1% теоретического количества), очевидно, смесь бутилнафталинов (по данным Bargellini и Melacini<sup>(16)</sup>, для  $\alpha$ -бутилнафталина т. кип. 281—283°, для  $\beta$ -бутилнафталина 283—285°; по данным Späth<sup>(17)</sup>, для  $\alpha$ -третичнобутилнафталина 278—287°), IV — остаток, красно-коричневого цвета густое масло, 4,5 г.

7. Синтез изоамилнафталина. 12,8 г нафталина, 15,1 г бромистого изоамила и 0,1 г алюминиевых стружек. Реакция началась при 125°, но затем шла и при 110, 90 и 80°. Температура поддерживалась 80—95°. Подогревание длилось 2 часа. Получены фракции: I — кипящая при 110—120°/32 мм, нафталин, 6 г; II — 169—171°/26 мм,  $n_D^{20,2} = 1,57315$ , 5 г (53,76% теоретического количества, считая на вошедший в реакцию нафталин) (по данным Roux<sup>(18)</sup>, для  $\beta$ -изоамилнафталина т. кип. 288—292°); III — остаток.

8. Синтез 1-нафтил-3-хлорбутен-2.  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH}_3$ . 12,8 г нафталина, 12,5 г 1,3-дихлорбутен-2 и 0,1 г алюминиевых стружек. Реакция началась при 120° и очень энергично протекала затем также при 110, 100, 85°. Через 30 мин. от начала реакции водой было поглощено около 2 г HCl (около 57,6% теоретического количества). Получены фракции: I — кипящая при 108°/23 мм, нафталин, 4 г; II — 194—197°/26 мм,  $n_D^{26} = 1,605$ , нафтилхлорбутен, 6,5 г (43,65%, считая на вошедший в реакцию нафталин) (по данным Исагулянца<sup>(11)</sup>,

т. кип. 160—165°/7—8 мм,  $n_D^{20} = 1,6069$ ); III — остаток, густая масса темнокоричневого цвета.

9. Синтез 1-кумил-3-хлорбутен-2.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH}_3$ . 60 мл кумола, 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлорбутен-2 и 0,3 г алюминиевых стружек. Реакция началась при 150°, но протекала затем и при 110°. Реакционная смесь сначала окрасилась в желтый, затем в вишневый цвет. Температура поддерживалась 130°. Подогревание длилось 4,5 часа. Смесь была разложена и промыта на следующий день. На дне колбы — черные, рыхлые комочки. Получены фракции: I — кипящая при 51,78°/13 мм; II — 137—139°/11 мм,  $n_D^{20} = 1,571$ , почти бесцветный 1-кумил-3-хлорбутен-2, 9,1 г (43,64% теоретического количества) (по данным Исагулянца<sup>(11)</sup>, для кумилхлорбутена т. кип. 130—135°/7—8 мм,  $n_D^{20} = 1,5245$ ); III — остаток, густое темнокоричневое масло, кипящее при 150—160°/11 мм.

Исследование продолжается.

Выводы. 1. Проведены опыты по алкилированию ароматических углеводородов с помощью алюминиевых стружек без предварительной активации их и без добавок промоторов. В качестве исходных веществ были взяты: бензол, толуол, нафталин, кумол и *n*-бромистый бутил, бромистый изоамил, 1,3-дихлорбутен-2, хлористый бензил.

2. Выхода синтезированных углеводородов (или их хлоропроизводных) составляют от 33 до 76,9% теоретического количества.

Среди продуктов алкилирования впервые получен и охарактеризован 1-*p*-толил-3-хлорбутен-2.

Поступило  
16 XII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. M. Crafts, J. Chem. Soc., 77, 1006 (1900). <sup>2</sup> Ch. Friedel and J. M. Crafts, Bull. Soc. Chim. Par. (N. S.), 27, 530 (1887). <sup>3</sup> Н. И. Матусевич, ЖОХ, 7, в. 13, 1909 (1937). <sup>4</sup> S. Gambarian, Ber., 61, 177 (1928). <sup>5</sup> C. Radziewanowski, Ber. 28, 1135 (1895). <sup>6</sup> A. Gurewitsch, Ber., 32, 2424 (1899). <sup>7</sup> D. R. P. 403507, 1920 (Mittasch u. Müller-Cunradi, Bad. Anil. Soda Fabr.). <sup>8</sup> A. Ch. Ray and S. Dutt, J. Indian Chem. Soc., 5, 103 (Zbl. I, 2370 (1928)). <sup>9</sup> K. Auwers u. A. Frühling, Lieb. Ann., 422, 221 (1920). <sup>10</sup> A. Klages and P. Allendorff, Ber., 31, 999 (1898). <sup>11</sup> В. И. Исагулянец, Доклады АН Арм. ССР, 1, 5, 13 (1944); Изв. АН Арм. ССР, 5-6, 3 (1944). <sup>12</sup> St. Niemczyski, Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1899, 473 (Zbl. II, 468 (1900)). <sup>13</sup> H. Meyer u. K. Bernhauer, Monatshefte f. Chem., 53/54, 730 (1929). <sup>14</sup> C. Bigott u. R. Fittig, Lieb. Ann., 141, 160 (1867). <sup>15</sup> Essner and Gossin, B. I. (2), 42, 213. <sup>16</sup> G. Bargellinie G. Melacini, R. A. L. (5), 17, 11, 30; Gazz., 38, 11, 571. <sup>17</sup> E. Späth, Monatshefte f. Chem., 34, 1965 (1913). <sup>18</sup> L. Roux, Ann. de Chim. et de Phys. (6), 12, 289 (1887).