

Е. А. ВДОВЦОВА и И. П. ЦУКЕРВАНИК

**РАДИКАЛЬНЫЙ И ИОННЫЙ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ
АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 14 VII 1951)

Алкилирование ароматических соединений галоидопроизводными в присутствии $AlCl_3$ часто сопровождается образованием аномальных продуктов восстановления галоидопроизводных и димеризации углеводородов. Например, при алкилировании нафталина часто наблюдается появление динафтила; при использовании как алкилирующих реагентов полигалоидопроизводных, галоидогидринов, галоидоолефинов почти всегда образуются продукты восстановления (¹).

Побочные продукты и аномальные реакции алкилирования детально не изучены. Надо полагать, что, как и в других ионных реакциях, образование этих аномальных продуктов связано с возможностью частичного течения синтеза по радикальному механизму.

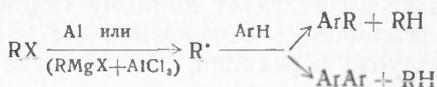
Неническу для объяснения хода алкилирования и ацилирования циклогексанов предложил схему, основанную на цепном радикальном механизме; позже он распространил ее и для синтезов с ароматическими углеводородами (²).

В настоящее время хорошо известно, что в особых условиях типичные ионные реакции могут протекать по механизму радикальных (работы А. Н. Несмеянова по двум типам распада ониевых соединений (³); работы А. Д. Петрова (⁴) и Караша (⁵) в области синтезов по Гриньяру и др.).

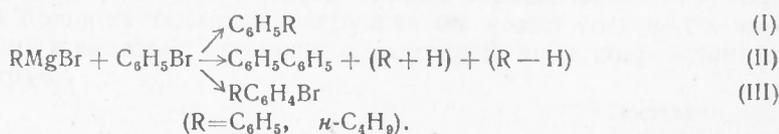
Нам казалось поэтому вполне возможным найти условия для осуществления алкилирования ядра ароматических соединений по радикальному механизму, исходя из обычных компонентов (бензол, галоидопроизводное).

Предполагая, что для этого необходимо создать условия для образования радикалов из RX и предотвратить возможность комплексообразования $AlCl_3$ с RX , что всегда приводит к ионному течению синтеза, мы решили: 1) применить вместо $AlCl_3$ металлический алюминий; 2) в реакциях с $AlCl_3$ помешать комплексообразованию введением $RMgX$. В том и другом случае мы рассчитывали на промежуточное образование алюминийорганических соединений.

При термическом распаде алюминийорганических соединений в присутствии ароматического углеводорода можно было ожидать возникновения радикалов и течения синтеза по радикальному механизму с сохранением типа реакции (радикальное алкилирование) или с изменением типа реакции (образование аномальных продуктов):



1. Возможность возникновения радикалов при действии $AlCl_3$ на магнийорганические соединения (аналогично $CoCl_2$ с $FeCl_3$) была изучена нами на примере синтеза Гриньяра — Вюрца. Можно было ожидать следующих направлений реакции:



С $n-C_4H_9MgBr$ $AlCl_3$ способствует радикальному течению синтеза по направлению (II) (выделен дифенил с т. пл. 70° и дибромид бутилена), однако размер этой реакции ничтожно мал. Реакция с C_6H_5MgBr также протекает по направлению (II) (образуются дифенил и терфенил с т. пл. 205°). Однако добавки $AlCl_3$ не только не способствуют радикальному ходу процесса, но снижают выходы дифенила, полученные в опытах без $AlCl_3$. Течение реакции по радикальному механизму в этом случае определяется термической диссоциацией C_6H_5MgBr , которая возрастает с повышением температуры: выходы дифенила увеличиваются с 9% (при 56°) до 70,6% при $150-200^\circ$ (в автоклаве).

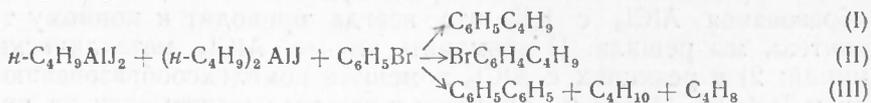
Очевидно, C_6H_5MgBr не дает алюминийорганических соединений в условиях реакции, а $AlCl_3$ при повышенных температурах расщепляет дифенил⁽⁶⁾, снижая поэтому его выходы.

Результаты этой серии опытов показывают, что размер радикального распада $RMgBr$ под влиянием $AlCl_3$ настолько мал, что исключает возможность использования данного пути для наших целей.

2. Метод алкилирования ароматических соединений галоидпроизводными в присутствии свеженаструганного алюминия, не активированного какими-либо добавками, был недавно предложен В. Д. Азатьяном⁽⁷⁾. Условия проведения реакции по Азатьяну способствуют образованию AlX_3 , который обычным образом катализирует синтез.

Наши опыты проводились в две стадии. Вначале путем осторожного нагревания RJ с алюминием в токе азота при температурах, исключающих термический распад, получались алюминийорганические соединения. Нам удалось найти условия образования смешанных алюминийорганических соединений с $n-C_4H_9J$ и изо- C_3H_7J , не описанные еще в литературе.

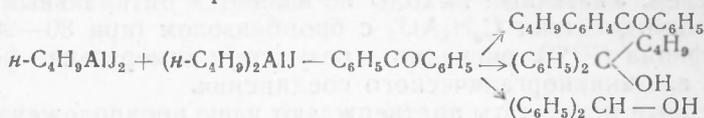
При длительном нагревании (8–25 час. $60-90^\circ$) $AlI_2 + R_2AlI$ с добавленным бензолом (толуолом) получены изопропилбензол (28,4% теории), бутилбензол (40,2% теории), смесь нормального и вторичного бутилтолуолов (45,7% теории). То, что эти реакции протекают по радикальному механизму, подтверждается результатами конденсаций с бромбензолом. В этом случае можно было ожидать одной из следующих трех реакций:



Направление (I) отвечает ионной реакции типа Гриньяра. Два остальных направления могут осуществляться только при радикальном распаде алюминийорганических соединений. Мы получили смесь орто- и парабутилбромбензолов (II) (10,5 час. нагревания при $65-80^\circ$, выход 23,4% теории).

Радикальный распад $AlI_2 + R_3AlI$ идет даже в тех случаях, когда второй компонент благоприятствует ионному течению синтеза. Например, при попытке алкилировать бензофенон мы получили в качестве единственного продукта реакции дифенилметан ($n-C_4H_9AlI_2 +$

+ (*n*-C₄H₉)₂AlI добавляется к бензофенону при 80—90° в течение 3 час.). Из трех возможных направлений



идет только радикальное восстановление (III), причем образуется конечный продукт восстановления — углеводород.

3. Для реакций алкилирования ароматических соединений Фриделем и Крафтсом (¹) была предложена схема, основанная на промежуточном образовании ароматических алюминийорганических соединений



Как известно, этот механизм был отвергнут после классических исследований Густавсона (⁸), показавших, что основным фактором каталитической активности AlCl₃ является его способность к комплексообразованию. Работы Густавсона явились основой для современных представлений о ионном механизме реакций алкилирования ароматического ядра.

Тем не менее, представляет значительный интерес рассмотрение приведенной схемы для тех случаев, когда действительно можно ожидать образования AgAlX₂. Вторая стадия схемы является частным случаем синтеза углеводородов с помощью металлоорганических соединений



Она известна для производных металлов всех групп периодической системы Д. И. Менделеева, но протекает с различной легкостью и по разным механизмам. Неполарные металлоорганические соединения (Hg, Sn, Si, As) реагируют с RX и RCOX только в присутствии AlCl₃ (⁹). Авторы, исследовавшие эти реакции (Кочешков, Сколдинов, Долгов, Киппинг), предполагают промежуточное образование алюминийорганических соединений и течение синтезов по вышеприведенной схеме. Вероятность такого механизма подтверждается работами по образованию алюминийорганических соединений в подобных случаях (¹⁰).

Наконец, известны отдельные работы, показывающие возможность алкилирования и ацилирования ароматического ядра при действии RX и RCOX на смесь C₆H₅AlI₂ с (C₆H₅)₂AlI (¹¹).

Мы синтезировали по разработанной нами методике индивидуальные C₅H₅AlI₂ и C₆H₅AlCl₂ и провели конденсации их с различными RX (C₂H₅J, изо-C₃H₇J, *n*-C₄H₉J, изо-C₄H₉J, вт. C₅H₁₁J, тр. C₅H₁₁J, *n*-C₄H₉Cl, C₆H₅CH₂Cl) в растворе бензола, толуола или петролейного эфира. Галоидопроизводное (0,05—0,1 мол.) добавлялось к раствору (15—30 мол.) C₆H₅AlX₂ при постоянном механическом перемешивании в течение 20—30 мин.; при очень бурном течении реакции галоидопроизводное разбавляется растворителем и добавляется более медленно, при охлаждении. Постепенно выпадает осадок галоидного алюминия. Легкость реакции в случае иодистых соединений сильно зависит от строения радикала галоидопроизводного: с вторичными и третичными конденсации протекают при 0—5°, с изопервичными — при комнатной температуре, нормальные первичные реагируют только при нагревании (галоидопроизводное приливается в раствор C₆H₅AlI₂ при 80—90°). C₆H₅AlCl₂ реагирует значительно легче C₆H₅AlI₂.

Общий выход алкилбензолов достигает 86,5%, выход моноалкилбензола 72,4%. В качестве побочных продуктов образуются диалкил-

бензолы. Выход их возрастает при небольшом разбавлении $C_6H_5AlX_2$ растворителем. Указанные выходы не являются оптимальными.

При взаимодействии $C_6H_5AlJ_2$ с бромбензолом (при 80—90°) образуется дифенил (10%), очевидно, в результате димеризации фенильных радикалов алюминийорганического соединения.

Полученные результаты подтверждают наше предположение о скрыто-радикальном механизме этого синтеза.

Таким образом, в результате настоящего исследования нам удалось найти условия радикального алкилирования ароматических соединений галоидопроизводными и показать высокую реакционную способность алюминийорганических соединений типа $C_6H_5AlX_2$ в конденсациях с галоидопроизводными.

Среднеазиатский государственный университет

Поступило
13 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. А. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, 1949.
- ² С. D. Nenitzescu, D. A. Isăcescu и С. N. Ionescu, *Ann.*, **491**, 189, 210 (1931); *Ber.*, **65**, 807 (1932).
- ³ Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 6, 617 (1945); А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, там же, № 2, 213 (1947).
- ⁴ А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатич. углеводородов, 1947.
- ⁵ Л. М. Сморгонский и А. Б. Брукер, *Усп. хим.*, **15**, 81 (1946).
- ⁶ Ю. К. Юрьев и Р. Я. Левина, *Уч. зап. МГУ*, в. 3, 203 (1934).
- ⁷ В. Д. Азатян, *АН*, **59**, 901 (1948).
- ⁸ Г. Г. Густавсон, *Ber.*, **16**, 789 (1883); *Journ. prakt. Chem.*, **(8)**, 209 (1903); **(72)**, 57 (1905).
- ⁹ А. П. Сколдинов и К. А. Кочешков, *ЖОХ*, **12**, 398 (1942); Б. Н. Долгов и О. К. Панина, *ЖОХ*, **18**, 1293 (1948); М. С. Малиновский, *ЖОХ*, **5**, 1355 (1935); **19**, 130 (1949).
- ¹⁰ З. М. Манулкин, *ЖОХ*, **18**, 299 (1948); W. E. Evison and F. S. Kipping, *Journ. Chem. Soc.*, **1931**, 2774.
- ¹¹ P. Leone, *Zbl.*, **1**, 2174 (1928); H. Gilman, *Chem. Abstr.*, **34**, 6933 (1940).