

ПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ
В ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХА. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, С. М. МИРАКЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

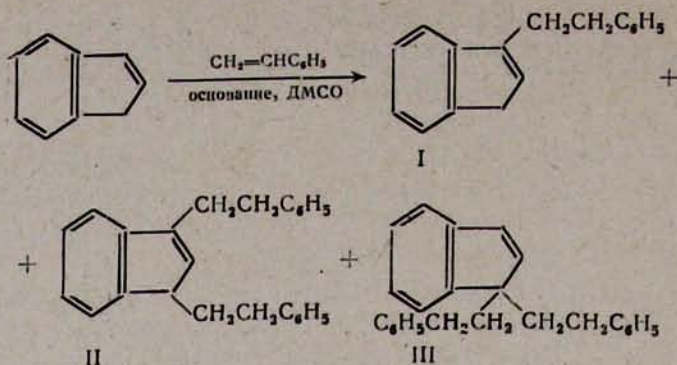
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 VII 1979

Углеводороды циклопентадиенильного ряда (циклопентадиен, инден, флуорен) ввиду своей кислотности гладко алкилируются галоидными алкилами в двухфазной каталитической системе [1, 2]. Кроме того, установлено, что в апротонных диполярных растворителях в присутствии каталитических количеств сильноосновных агентов (натрий, трет. бутилат натрия) инден и флуорен алкилируются стиролом [3]. Исходя из этих фактов в настоящей работе сделана попытка осуществить алкилирование индена (pK_a 18,5 [4]) и флуорена (pK_a 22,9 [4]) стиролом в двухфазной каталитической системе.

Оказалось, что взаимодействие эквимольных количеств индена и стирола в присутствии избытка 50% водного раствора едкого натра и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) не приводит к продуктам алкилирования. Поэтому по аналогии с [3, 5] исследовано влияние апротонных диполярных растворителей на этот процесс.

Установлено, что в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в отсутствие ХТЭБА выход продуктов алкилирования составляет 17% (табл.), и, как и в [3], продукт моноалкилирования представляет собой 3-(2'-фенилэтил)инден (I), а диалкилирования—смесь 1,3-ди(2'-фенилэтил)индена (II) и 1,1-ди(2'-фенилэтил)индена (III) в мольном соотношении 2,5:1. Добавка 2 мол.% ХТЭБА увеличивает суммарный выход I и II до 27%, причем увеличение количества ХТЭБА еще больше повышает выход продуктов реакции. Из данных таблицы видно, что гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) в качестве растворителя оказывает большее влияние на выходы I—III, чем ДМСО.



Таблица

Алкилирование индена и флуорена стиролом в двухфазной каталитической системе

Углеводород (pKa)	Мольное соотношение углеводорода и стирола	Растворитель	Кол-во ХТЭБА в мол. % по углеводороду	Выход продуктов алкилирования, %	
				моно-	ди-
Инден (18,5)	1:1	—	2	—	—
	1:1	Бензол	2	—	—
	1:1	ДМСО	—	15	2
	1:1	ДМСО	2	18	9
	1:2	ДМСО	2	18	16
	1:1	ДМСО	6	26	14
	1:1	ГМФТА	2	22	10
	1:1*	ДМСО	—	31	—
Флуорен (22,9)	1:1	ДМСО	2	33	5
	1:2	ДМСО	2	39	17
	1:1*	ДМСО	—	60	—

* Опыт с каталитическим количеством едкого натра.

Основываясь на общепринятом механизме присоединения карбанионов к активированным двойным связям, а также на [3, 5], проверена также возможность алкилирования индена стиролом в присутствии каталитических количеств едкого натра. При этом показано, что в среде ДМСО получается только I с выходом 13%. Отсутствие II в продуктах реакции согласуется с [3] и, по-видимому, объясняется уменьшением количества одновременно существующих карбанионов при использовании каталитических количеств едкого натра [6].

Аналогичная картина наблюдается при алкилировании флуорена стиролом (табл.): взаимодействие в двухфазной каталитической системе приводит к соответствующим моно- и диалкилированным продуктам—9-(2'-фенилэтил)флуорену (IV) и 9,9-ди(2'-фенилэтил)флуорену (V), а в присутствии каталитических количеств едкого натра—исключительно к IV. Следует отметить, что в случае флуорена выходы продуктов реакции выше, что можно объяснить меньшей его кислотностью и, следовательно, большей нуклеофильностью соответствующего карбаниона [3].

Ранее было показано, что в присутствии каталитических количеств натрия в диполярных растворителях фенилацетилен подвергается конденсации с образованием 1,4-дифенилбутенина (VI) и 1,4-дифенилди-ацетилена (VII) [7]. Попытка осуществить эту конденсацию в двухфазной каталитической системе в присутствии ДМСО не привела к положительному результату. В присутствии же каталитических количеств едкого натра в среде ДМСО при 80° получаются ожидаемые VI и VII с выходами 8 и 5%, соответственно. При 130° суммарный выход продуктов реакции увеличивается до 33% (24% VI и 9% VII).

Интересно, что алкилирование анилина эквивалентным количеством фенилацетилена в присутствии каталитических количеств едкого натра в ДМСО (при 130°) также приводит к VI и VII с выходами 28 и 15%, соответственно, т. е. при этом наблюдается увеличение выходов продуктов конденсации фенилацетилена, что можно объяснить некоторым уменьшением полярности среды [7, 8].

Экспериментальная часть

Алкилирование индена и флуорена стиролом. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1—0,2 моля стирола, 0,37—1,11 г (2—6 мол.%) ХТЭБА, 30 мл 50% раствора NaOH (и 20 мл растворителя), 0,1 г неозона «Д» перемешивали при 85° 5 час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после отгонки последнего перегонкой в вакууме выделили продукты реакции. Строения I—V доказаны аналогично [3].

В опытах с каталитическим количеством едкого натра смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1 моля стирола, 1,0 г едкого натра, 0,1 г неозона «Д» и 20 мл ДМСО перемешивали при 85° 5 час., перегонкой в вакууме выделили I и IV.

Конденсация фенилацетилена. Смесь 0,1 моля фенилацетилена, 1,0 г едкого натра, 0,1 г неозона «Д» в 20 мл ДМСО перемешивали при 80—130° 5 час. Перегонкой в вакууме выделили продукты реакции. Строения VI и VII доказаны аналогично [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Makosza, *Tetrah. Lett.*, 1966, 4621.
2. M. Makosza, *Acad. Polon. Sci. ser. chim.*, 15, 165 (1967).
3. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Мзрарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, *Арм. хим. ж.*, 30, 680 (1977).
4. Д. Крам, *Основы химии карбанионов*, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 28.
5. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, *Арм. хим. ж.*, 32, 952 (1979).
6. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, *Арм. хим. ж.*, 32, 223 (1979).
7. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, И. П. Белецкая, *ЖОрХ*, 15, 342 (1979).
8. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян, *Арм. хим. ж.*, 29, 458 (1976).