

УДК 547.512+66.095.25+545.85

ХИМИЯ

В. А. ИСИДОРОВ, Б. В. ИОФФЕ, Б. В. СТОЛЯРОВ, В. А. ВАЛОВОЙ

О МЕХАНИЗМЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОПРОПАНОМ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 31 I 1972)

Многочисленные исследования последних лет, посвященные выяснению механизма превращения незамещенного циклопропана под действием кислых катализаторов, представили веские доказательства в пользу участия в этих реакциях промежуточных протонированных циклопропанов (¹, ²). В частности, было исследовано поведение циклопропана в условиях реакции Фриделя — Крафта (³). Изучение спектров п.м.р. продуктов алкилирования дейтеробензола C_6D_6 циклопропаном в присутствии $AlCl_3$ показало, что в боковую цепь *n*-пропилбензола вошел один атом дейтерия, который распределился статистически по α -, β - и γ -положениям (28, 28 и 43% соответственно). Статистическое распределение дейтерия наблюдалось и в боковой цепи изопропилбензола и объяснялось авторами (³) схемой, включающей равновесие водород-мостиковых и метил-мостиковых ионов, предложенной ранее для реакции сольволиза циклопропана в D_2SO_4 (⁴). Изомерный состав продуктов также интерпретировался как результат участия в качестве промежуточных частиц протонированного циклопропана и изопропильного катиона. Механизм превращения протонированного циклопропана в изопропильный катион не рассматривался, но в то же время полностью отвергалось участие *n*-пропильного катиона.

Однако за распределение метки в боковой цепи алкилбензолов, как было показано позднее (⁵), в данном случае могут быть ответственны и вызываемые хлористым алюминием вторичные процессы — переалкилирование, диспропорционирование и перемещение водорода. С другой стороны, применявшийся в работе (³) метод определения изотопного распределения по спектрам п.м.р. сырых неперегнанных алкилатов мог не дать надежных результатов, потому что, как было установлено нами, в алкилатах (независимо от природы катализатора) присутствуют продукты полимеризации циклопропана, причем сигналы их метиленовых протонов (8,77 м.д.) точно совпадают с сигналами метильных групп изопропилбензола, а сигнал протонов концевых метильных групп с сигналом метильной группы *n*-пропилбензола (9,14 м.д.).

В связи с этим представлялось интересным продолжить изучение алкилирования ароматических углеводородов циклопропаном в условиях, не вызывающих вторичных превращений (⁶). В табл. 1 приводятся данные по изомерному составу продуктов алкилирования бензола и толуола в присутствии 80% H_2SO_4 и раствора хлористого алюминия в питрометане при различных температурах. Как видно из табл. 1, соотношение изомеров при серноокислотном алкилировании резко меняется в зависимости от температуры. Характерно почти полное отсутствие в продуктах алкилирования углеводородов изостроения в опытах при низкой температуре и их преобладание при температурах 60—80°. В то же время соотношение изомеров при алкилировании в присутствии $AlCl_3 \cdot CH_3NO_2$ в широком интервале температур остается практически неизменным. Проведенные нами опыты по конкурентному алкилированию бензола и толуола в присутствии $AlCl_3 \cdot CH_3NO_2$ говорят о том, что толуол алкилируется примерно в два раза быст-

**Изомерный состав продуктов алкилирования бензола и толуола
циклопропаном**

Т-ра, °С	Пропилбензолы		Пропилтолуолы *, %	
	<i>n</i> -пропил- бензол	изопропил- бензол	<i>n</i> -пропилтолуолы	изопропилтолуолы

В присутствии 80% H₂SO₄**

0	>99,8	<0,2	>99,5	<0,5
20	99,8	0,2	99,5	0,5
			(22 : 28 : 50)	(20 : 31 : 49)
40	97	3	96	4
			(22 : 28 : 50)	(20 : 30 : 50)
50	82	18	86	14
			(22 : 28 : 50)	(20 : 33 : 47)
60	45	55	52	48
			(22 : 28 : 50)	(19 : 34 : 47)
80	5	95	9	91
			(25 : 32 : 43)	(21 : 32 : 47)

В присутствии AlCl₃·CH₃O₂***

0	21	79	36	64
			(23 : 32 : 45)	(19 : 36 : 45)
20	21	79	37	63
			(23 : 30 : 47)	(20 : 36 : 44)
40	22	78	35	65
			(25 : 30 : 46)	(20 : 36 : 44)
60	21	79	33	67
			(24 : 31 : 45)	(21 : 36 : 43)
80	22	78		

* В скобках — соотношение *m*-, *n*- и *o*-изомеров.

** Соотношение реагентов 15 мл H₂SO₄, 6,7 г (0,16 моля) циклопропана, который подавался со скоростью 20 мл/мин. и 0,16 моля бензола (толуола). Суммарный выход моноалкилированных углеводородов не превышал 5% от теоретического в расчете на вятый циклопропан.

*** Соотношение реагентов: 0,16 моля бензола (толуола), 0,025 моля AlCl₃, 0,25 моля CH₃NO₂ и 0,04 моля циклопропана (скорость подачи 20 мл/мин). Выход моноалкилбензолов в расчете на циклопропан 60—70%.

рее бензола, что связано с активирующим действием метильной группы. Однако в случае сернокислотного алкилирования бензол и толуол реагируют примерно с одинаковой скоростью. Возможно, это объясняется тем, что более высокая реакционная способность толуола компенсируется меньшей растворимостью его в серной кислоте (⁷). Соотношения *m*-, *n*- и *o*-изопропилтолуолов и *n*-пропилтолуолов мало различаются между собой и очень близки к распределению изопропилтолуолов при алкилировании пропильными спиртами, которое составляло 21—24% *m*-, 29—31% *n*- и 45—48% *o*-изомера (⁷, ⁸). Здесь, как и в случае алкилирования спиртами, характерным является образование большого количества метаизомера.

В табл. 2 приводятся результаты анализа распределения дейтерия в продуктах алкилирования дейтеробензола C₆D₆ циклопропаном в присутствии 80% D₂SO₄ и комплекса AlCl₃·CD₃NO₂ (с поправками на изотопное разбавление). Анализ изотопного распределения проводился нами с использованием хроматомасс-спектрометра ЛКВ-9000 на 3-метровой колонке с внутренним диаметром 4 мм, заполненной хромосорбом W (60—80 меш) с 10 вес. % трикрезилфосфата при температуре термостата 85° и скорости гелия 25 мл/мин. Температура молекулярного сепаратора 140°, ионизационной камеры 270°; ток через катод 4а, коллекторный ток 60 ма при ионизирующем напряжении 70 эв. Общее содержание дейтерия определялось по высотам пиков молекулярных ионов с массами 125 и 126. Содержание дейтерия в γ-положении вычислялось из соотношений высот

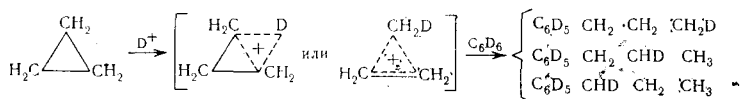
Распределение дейтерия в боковой цепи пропилбензолов, полученных из циклопропана и $C_6D_6^*$

Катализатор	Т-ра, °C	n-Пропилбензол			Изопропилбензол		Общее содерж. D в боковой цепи (г-а моль)
		α	β	γ	α	β	
80% $D_2SO_4^{**}$	20	24	24	52	—	—	0,92
	60	29	18	53	9	91	0,90
$AlCl_3 \cdot CD_3NO_2^{***}$	20	25	24	51	10	90	0,94

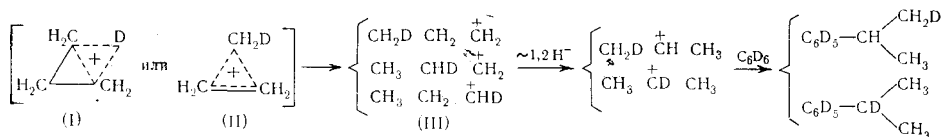
* По данным масс-спектрометрии содержание дейтерия в бензоле 98,3 ат.%. Содержание дейтерия в D_2O 98 ат.%, а в CD_3NO_2 — 92,2 ат.%. Точность данных по распределению дейтерия в боковых цепях порядка ± 2 абс.%.
 ** Соотношение реагентов: 6,0 г (0,072 моля) C_6D_6 , 10,2 г D_2SO_4 и 3,3 г (0,08 моля) циклопропана, который вводился со скоростью 20 мл/мин.
 *** Соотношение реагентов: 4,0 г (0,047 моля) C_6D_6 , 8,3 г (0,13 моля) CD_3NO_2 , 1,4 г (0,013 моля) $AlCl_3$ и 1,6 г (0,04 моля) циклопропана (скорость подачи 20 мл/мин).

пиков $[126 - CH_3]^+$ и $[126 - CH_2D]^+$, а количество дейтерия в α -положении из соотношения высот пиков $[126 - C_2H_5]^+$ и $[126 - C_2H_4D]^+$; содержание дейтерия в β -положении вычислялось по разнице. Содержание дейтерия в α - и β -положениях изопропилбензола определялось из соотношения высот пиков $[126 - CH_3]^+$ и $[126 - CH_2D]^+$.

Найденное нами распределение дейтерия в боковой цепи продуктов алкилирования бензола циклопропаном и соотношение структурных изомеров свидетельствуют о том, что неперменной начальной стадией процесса является образование промежуточных протонированных циклопропанов, дальнейшая судьба которых определяется условиями проведения реакции: либо они непосредственно атакуют ароматическое ядро, либо успевают перегруппироваться в классические карбениевые ионы. Образование при низких температурах n-пропилбензола с близким к статистическому распределением метки в боковой цепи может рассматриваться как результат быстрого перераспределения дейтерия в дейтерированном циклопропане и последующего прямого алкилирования:



Раскрытие трехчленного кольца с возникновением карбкатиона может иметь место, но получение n-пропилбензола таким путем практически исключено, так как скорость изомеризации первичных карбкатионов во вторичные и третичные намного превышает скорость алкилирования в данных условиях. Именно таков, по-видимому, механизм образования кумола и цимолов — основных продуктов при алкилировании циклопропаном в присутствии серной кислоты:



В пользу такого пути говорит наличие дейтерия как в β -, так и в α -положении изопропилбензола (табл. 2).

В предлагаемых схемах предполагается близость относительных энергий образования протонированных форм I и II, с одной стороны, и пер-

вичного пропильного катиона III — с другой. Как показывают новейшие квантовомеханические расчеты для свободных частиц ⁽⁹⁾, классический ион III несколько более устойчив, чем II и на 6—10 ккал/моль устойчивее, чем I. Эти данные не подтверждают предположения Дино и сотрудников ⁽³⁾ о меньшей стабильности *n*-пропильного катиона по сравнению с протонированными формами циклопропана.

Интересные данные получены нами при анализе спектров п.м.р. пропанола-1, выделенного из сернокислотного слоя в опытах по алкилированию дейтеробензола циклопропаном при 20°: дейтерий был распределен в *n*-пропильной цепочке в отношении 2:2:3 в α -, β - и γ -положениях соответственно. Такое распределение метки также свидетельствует в пользу первоначального образования протонированного циклопропана (см. ⁽³⁾). Судя по изомерному составу сернокислотных алкилатов, при низких температурах преобладает механизм с участием протонированных циклопропанов, непосредственно атакующих ароматическое ядро, тогда как при высоких температурах эти промежуточные частицы успевают изомеризоваться с раскрытием кольца.

Характерной особенностью поведения *n*-пропильного катиона при низкотемпературном алкилировании является его способность подвергаться своеобразному «диспропорционированию», в результате которого образуются втор.- и трет.-бутилбензолы, например в опытах по алкилированию *n*-пропанолом и *n*-пропилбромидом ⁽⁷⁾. Ранее мы сообщали ⁽⁶⁾, что при алкилировании бензола циклопропаном образуется небольшое количество втор.-бутилбензола. Однако в дальнейшем это не подтвердилось: появление втор.-бутилбензола в алкилате было связано с загрязнением использовавшегося в этих опытах бензола. Отсутствие бутилбензолов среди продуктов алкилирования циклопропаном также может рассматриваться в качестве довода в пользу преобладания при низких температурах механизма прямого алкилирования протонированными циклопропанами.

Сравнивая результаты изучения алкилирования циклопропаном и его гомологами ⁽⁶⁾, следует отметить существенную особенность циклопропана, протонированная форма которого при низких температурах непосредственно алкилирует ароматические углеводороды, а перегруппировка ее в первичный пропильный катион затруднена. Протонированные же формы гомологов циклопропана быстро изомеризуются с раскрытием кольца в гораздо более устойчивые вторичные и третичные карбениевые ионы, так что **изомерный** состав продуктов алкилирования алкилциклопропанами и аналогичными им алифатическими реагентами оказывается тождественным ⁽⁶⁾.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
31 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. J. Collins, Chem. Rev., 69, 547 (1969). ² C. C. Lee, Progr. Phys. Org. Chem., 7, 129 (1970). ³ N. C. Deno, D. La Vietes et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 6457 (1968). ⁴ R. L. Baird, A. A. Aboderin, J. Am. Chem. Soc., 86, 252 (1964). ⁵ C. C. Lee, D. J. Woodcock, Canad. J. Chem., 48, 858 (1970). ⁶ Б. В. Столяров, В. А. Исидоров, Б. В. Иоффе, ДАН, 191, 369 (1970). ⁷ Р. Леманн, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1969. ⁸ Б. В. Иоффе, Р. Леманн, Б. В. Столяров, Нефтехимия, 7, 369 (1967). ⁹ L. Radom, J. A. Pople et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 1813 (1971).