

УДК 547.665

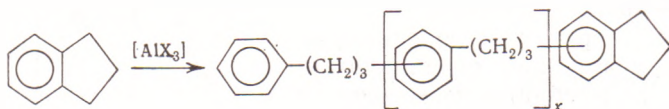
ХИМИЯ

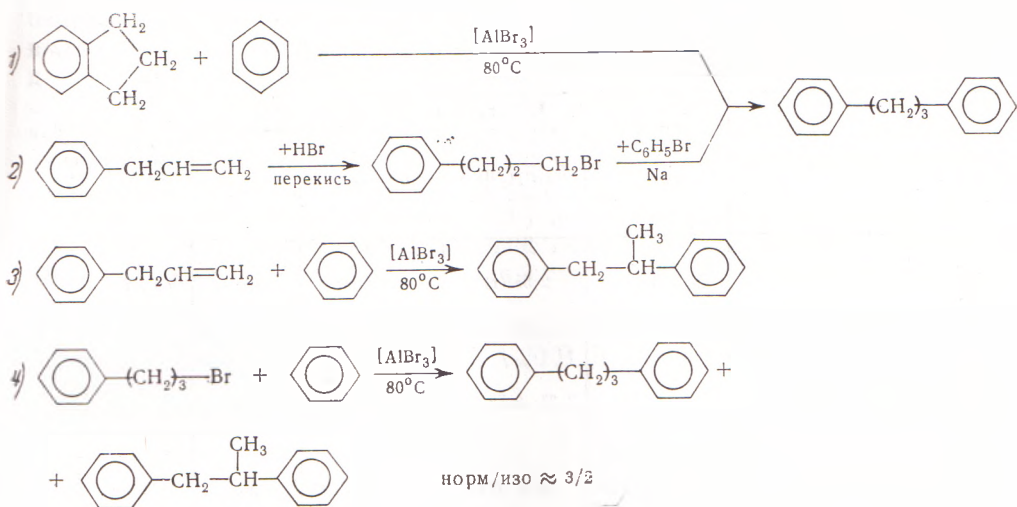
Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН,
Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, Е. Б. ПОРТНЫХ, В. М. ВДОВИН

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ИНДАНОМ С РАСКРЫТИЕМ ПЯТИЧЛЕННОГО КОЛЬЦА

А. В. Топчиев с сотрудниками, исследуя алкилирование индана олефинами под действием катализаторов Фриделя — Крафтса, наряду с алкилинданами наблюдали образование высококипящих продуктов, строение которых, однако, не было исследовано (¹). Бушик исследовал поведение индана в среде сверхсильных кислот ($\text{HF} \cdot \text{BF}_3$) и обнаружил, что индан способен к перераспределению С—С-связей пятичленного кольца с образованием гаммы продуктов, включая полициклические конденсированные углеводороды и диарилалкилены (²).

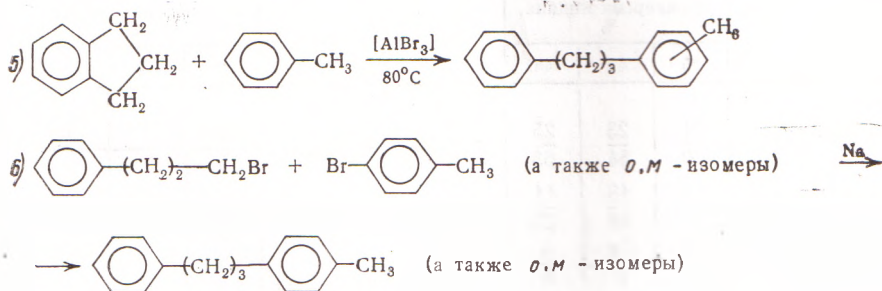
Мы показали, что индан может быть использован как мономер, эффективно олигомеризующийся под действием галогенидов алюминия (2—10 мол. %) до маслообразных продуктов с молекулярным весом до 500 по схеме (³):





бензола, 80°, 8 час.) Следовательно, аллилбензол и γ -бромпропилбензол не являются промежуточными продуктами при алкилировании бензола инданом в присутствии AlBr_3 .

Не менее активно индан алкилировал толуол (табл. 2, схема (5)). В этом случае реакция сопровождалась побочными процессами, вклад которых, однако, был невелик. При температурах опыта 60–80° алкилат наряду с непрореагировавшими исходными соединениями содержал смесь углеводородов, идентификация которых осуществлялась методами г.ж.х. и я.м.р.



Поскольку алкилирование толуола может проходить в *o*-, *m*- и *n*-положения, нами были проведены встречные синтезы индивидуальных *o*-, *m*- и *n*-1-фенил-3-толлилпропанов по схеме 6). Эталонные 1-фенил, 3-(*o*, *m*, *n*)-толлилпропаны были выделены с 95–97% чистотой (по данным г.ж.х.) и строение их подтверждено и.к. спектрами и спектрами я.м.р. (табл. 1).

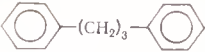
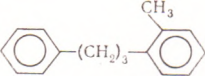
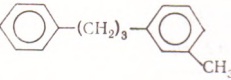
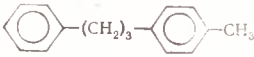
Не менее активно индан алкилировал толуол (табл. 2, схема 5)). В этом *n*-1-фенил-3-толлилпропанов по схеме 6). Эталонные 1-фенил, 3-(*o*, *m*, *n*)-отделялся от *o*- и *n*-изомеров на апшезоне L (хроматон, $l=3\text{м}$, 225°, гелий); *o*-изомер отделялся от *m*- и *n*-изомеров на тетрабензоате пентаэритрита (хроматон, $l=3\text{м}$, 195°, гелий).

Все три изомера удалось разделить на капиллярной колонке ($l=110\text{ м}$, фаза — полифениловый эфир, 200°, газ-носитель гелий).

Хроматографические данные, полученные для эталонных углеводов и их искусственных смесей, позволили установить качественный и количественный состав алкилатов (табл. 2).

Таблица 1

Спектры синтезированных эталонных углеводов*

Углеводород	Спектр я.м.р. (CCl ₄)				И.-к. спектр (ν , см ⁻¹) (характеристика замещения в бензольном кольце)
	δ_{ArH}	$\delta_{\alpha\text{-CH}_2}$ при $J=7$ гц	$\delta_{\beta\text{-CH}_2}$	δ_{CH_3}	
	7,12 (с)	2,55 (т)	1,87 (м)	Отс.	700, 750 ₄
	7,02; 7,13	2,37—2,75 (м)	1,33—2,02 (м)	2,20 (с)	700, 750, 740
	7,15; 6,97 (м)	2,58 (т)	1,33—2,02 (м)	2,28 (с)	700, 750, 780
	7,0; 7,13	2,57 (т)	1,33—2,02 (м)	2,27 (с)	700, 750, 820

* Для всех соединений соотношения интегральных интенсивностей ароматических метиленовых и метильных протонов близки к теоретически вычисленным.

Таблица 2

Состав продуктов алкилирования инданом толуола (20% AlBr₃ в расчете на индан; молярное соотношение индана и толуола 1 : 10; 8 час.) *

	40° С	60° С	80° С		40° С	60° С	80° С
	Конверсия индана, %				Конверсия индана, %		
	35	42	48		35	42	48
1-Фенил-3-м-толил- пропан	$\frac{21}{40}$	$\frac{23}{54}$	$\frac{25}{53}$	1,3-Дифенилпропан	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{6}$
1-Фенил-3-п-толил- пропан	$\frac{14}{60}$	$\frac{18}{44}$	$\frac{11}{23}$	Тяжелые продукты	$\frac{0}{0}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{5}{10}$
1-Фенил-3-о-толил- пропан	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{4}{8}$				

* Над чертой — выход (в %), под чертой — селективность (в %).

Заметное различие в химических сдвигах протонов CH₃-групп для *о*-изомера, с одной стороны, и *м*- и *п*-изомеров, с другой (см. табл. 1), дало возможность привлечь спектроскопию я.м.р. для анализа изомерного состава.

Данные спектров я.м.р. продуктов взаимодействия индана и толуола согласуются с хроматографическими и подтверждают, в частности, отсутствие 1-фенил-3-*о*-толилпропана в опытах, проведенных при 40°, и появление его в катализате при повышении температуры до 80°.

Экспериментальные результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о следующем. В диапазоне температур 40–60° толуол эффективно алкилируется инданом в *м*- и *п*-положения, а при 80° заметный вклад приобретает алкилирование в *о*-положение. С повышением температуры опыта увеличивается общая конверсия индана (так же как и в случае

бензола), изменяется соотношение *o*-, *m*- и *p*-изомеров, увеличивается выход побочных продуктов. Последние, по-видимому, являются следствием деструктивных процессов, о чем свидетельствует присутствие 1,3-дифенилпропана. Следует отметить, что этот углеводород образовывался при температуре опытов $\geq 40^\circ$ во всех случаях, когда объектами алкилирования служили алкилбензолы, а также при олигомеризации индана в массе.

При алкилировании *o*-ксилола (80°) конверсия индана составляла 40–50%. Алкилат содержал 1,2,4-тризамещенные производные бензола (820, 885, 1505 см^{-1}) и 1,3-дифенилпропан (7–10% в расчете на превращенный индан).

Спектры я.м.р. снимались на приборе «Вариан Т-60» А. Ю. Кошечником; и.к. спектры — на приборе UR-20 В. Д. Оппенгейм.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Топчиев, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцова, ДАН, 119, № 6, 1164 (1958). ² R. D. Bushick, J. Org. Chem., 35, № 9, 2929 (1970). ³ Н. С. Наметкин, Е. Ш. Финкельштейн и др., ДАН, 210, № 4, 114 (1973).