

В. П. ЮРЬЕВ, Г. А. ГАЙЛЮНАС, Г. А. ТОЛСТИКОВ,
В. И. ХВОСТЕНКО, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛООЛЕФИНАМИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТАТЕЗИСА

Недавно было показано, что на катализаторах метатезиса (диспропорционирования) протекает процесс алкилирования ароматических углеводородов этиленом и пропиленом (^{1, 2}).

Мы исследовали алкилирование ароматических углеводородов циклоолефинами, содержащими от одной до трех двойных связей, на каталитической системе из $WCl_6-C_2H_5AlCl_2-C_2H_5OH$. В качестве исходных соединений были выбраны бициклические моноолефины, циклодиены и циклотриены.

Реакция между норборненом (I) и бензолом в присутствии указанной каталитической системы приводит к фенилнорборнену (II) с выходом до 65%. Алкилирование толуола соединением I протекает еще более гладко, давая почти количественно смесь изомерных толилнорборненов (III:IV = 1:3), о чем можно судить по обнаружению фталевой и терефталевой кислот в продуктах окисления 35% азотной кислотой. Бицикло[3,2,1]октен (V) алкилирует бензол с образованием 2(3)-фенилбицикло[3,2,1]октана (VI).

Алкилирование бензола и толуола циклическими ди- и триенами сопровождается скелетными перегруппировками последних.

Так, алкилирование бензола 1,5-циклооктадиеном (VII) приводит с выходом 32% к 2(3)-фенилбицикло[3,3,0]октану (VIII). В этих же условиях из толуола был получен с выходом 45% мета-2(3)-толилбицикло[3,3,0]октан (IX). При окислении продукта IX 35% HNO_3 с последующим метилированием диазометаном получили диметилловый эфир изофталевой кислоты. Толлилциклооктены и дитоллилциклооктаны в реакционной смеси не обнаружены.

С меньшим выходом (~20%) протекает алкилирование бензола 1,5-диметил-1,5-циклооктадиеном (X), в результате чего была получена смесь 3,7-диметил-2-фенил- и 4,8-диметил-3-фенилбицикло[3,3,0]октанов (XI).

Транс-транс-транс-1,5,9- (XIV) и транс-транс-цис-1,5,9- (XII) циклододекатриены алкилируют бензол на той же каталитической системе и дают один и тот же продукт, имеющий строение 3(4)-фенилтрицикло[6,4,0,0^{2,6}]додекана (XIII). Конверсия исходных циклододекатриенов составляет 80—85%, однако выход целевого продукта XIII различается в зависимости от взятого триена (в случае триена XII составляет 50%, а с соединением XIV — 20%). Высокая реакционная способность триена XIV приводит к получению значительных количеств неперегоняемых олигомерных продуктов. Невступивший в реакцию триен (XII, XIV) (~10—15%) представляет собой не индивидуальный изомер, а состоит из смеси транс-транс-транс-, транс-транс-цис- и транс-цис-цис-1,5,9-циклододекатриенов. Это говорит о том, что исследуемая каталитическая система обладает сильным изомеризующим действием, и триен такой лабильной структуры с подвижными двойными связями легко изомеризуется, чем и объясняется образование в обоих случаях одного трицикла (XIII).

Ранее нами было показано протекание изомеризации транс-транс-цис-1,5,9-циклододекатриена (XII) в трицикло[6,4,0,0^{2,6}]-3-додецен (XV) (³) на металлокомплексных катализаторах.

Свойства полученных соединений

Вещество	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{30}	Масс-спектр, m/e (%)
II	65	82—83(0,3)	1,5387	M^+ 172(50), 104(100), 94(47), 81(36), 77(9), 67(24), 55(7)
III—IV	80	69—71(0,18)	1,5370	M^+ 186(50), 106(100), 118(57), 94(20), 81(16), 77(7), 67(14), 55(6)
VI	63	95—96(1)	1,5397	M^+ 186(35), 129(17), 115(12), 105(18), 104(100), 95(17), 91(30), 82(9), 67(15), 41(9)
VIII	32	96—100(1)	1,5345	M^+ 186(17), 129(8), 115(10), 106(15), 104(100), 95(8), 91(22), 81(7), 67(22)
IX	45	106—110(1)	1,5341	M^+ 200(24), 131(11), 119(15), 118(100), 117(17), 105(15), 91(12), 67(11), 44(14)
XI	20	112—120(1)	1,5363	M^+ 214(35), 199(11), 137(10), 123(70), 109(30), 104(100), 95(70), 67(56)
XIII	20, 50	125—130(1)	1,5411	M^+ 240(57), 164(5), 149(25), 121(74), 104(100), 91(65), 81(33), 67(43)

Специальными опытами мы установили, что алкилирование бензола соединением XV в присутствии $WCl_6-C_2H_5AlCl_2-C_2H_5OH$ идет гладко, давая фенилтрициклан (XIII). Поскольку в продуктах реакции между бензолом и циклододекатриенами (XII, XIV) не обнаружено даже следов фенилциклододекатиенов, фенилциклододеценов и фенилбицикленов (отсутствие сигналов винильных протонов в спектрах п.м.р.), можно считать, что процессу алкилирования предшествует стадия скелетной перегруппировки с образованием трициклана.

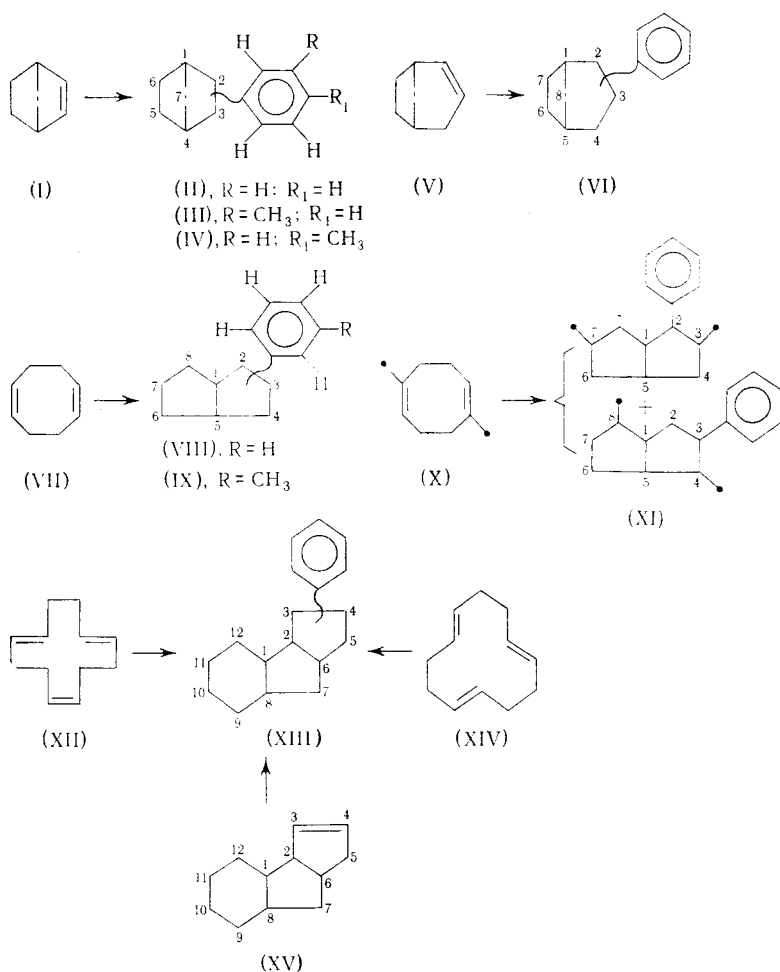
Ценную информацию о структуре соединений получили на основании масс-спектрометрических данных. Масс-спектры полученных продуктов имеют довольно интенсивные пики молекулярных ионов (20—60%), что характерно для алкилбензолов (4). Основным направлением фрагментации молекулярных ионов является образование стирольного фрагмента с m/e 104 (m/e 118 для соединений III, IV и IX). Во всех масс-спектрах наблюдается отрыв от молекулярного иона фенильного (толильного) радикала с сохранением положительного заряда. Пики ионов с нечетными массовыми числами m/e 39, 53, 67, 81, 95 соответствуют процессам скелетной перегруппировки, которую претерпевают исходные олефины. Пик ионов с m/e 67 характерен для фрагментации с отщеплением циклопентанового осколка, а с m/e 83, 69, 55 отвечает распаду циклогексанового кольца.

Для спектров п.м.р. полученных соединений (II, III, IV, VI, VIII, IX, XI, XIII) характерно наличие сигналов ароматических протонов в области 6,9—7,10 м.д. и отсутствие сигналов винильных протонов, метильная группа резонирует в смеси соединений III—IV в области 2,20 и 2,24 м.д., в соединении IX — при 2,29 м.д., в смеси соединений XI — при 0,85 (J 7 гц) и 0,91 (J 7 гц).

У.-ф. спектры содержат серии полос поглощения, расположенных в области от 245 до 280 нм с $lg \epsilon$ от 2,32 до 2,56, характерных для алкилциклоалкилбензолов (5).

В и.-к. спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения при 3030, 3060, 3090 (ν_{C-H}) и 1600, 1500, 1450 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$, бенз.), что указывает на присутствие ароматической группы. Характер замещения определяется по сильному поглощению ниже 900 cm^{-1} . Так, монозамещенные арилцикланы (II, VI, VIII, XI, XIII) имеют в и.-к. спектрах интенсивные полосы поглощения в области 700—710, 760 cm^{-1} (δ_{C-H}) 1070, а соединение IX характеризуется частотами 710, 760, 780, 890, 1140, 1165 cm^{-1} и

обертнами 1730, 1770, 1860 и 1910 см^{-1} , что отвечает 1,3-замещению в бензольном ядре.



И.к. спектры получены на спектрофотометре UR-20 (тонкая пленка вещества), у.-ф. спектры сняты на спектрофотометре «Specord UV Vis» в гептане. Спектры п.м.р. записаны в CCl_4 на приборе «Tesla» BS-487B, рабочая частота 80 Мгц, стандарт — ГМДС. Масс-спектры получены на приборе МХ-13-06 с энергией ионизирующих электронов 50 эв при токе эмиссии катода 1,5 ма и температуре камеры ионизации 150°. Спектры г.ж.х. сняты на приборе «Хром-4», фаза — апиезон L, 15% на хроматоне М.

Общая методика алкилирования ароматических углеводородов циклическими олефинами на каталитической системе $\text{WCl}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. К смеси из 0,139 мол. олефина, 0,0069 мол. WCl_6 и 0,0069 мол. абсолютного этанола в 200—300 мл сухого бензола (толуола) в токе аргона прибавляли 0,056 мол. этилалюминийдихлорида. Реакцию проводили при комнатной температуре 10—12 час. Реакционную смесь разрушали водой, органический слой отделяли, сушили сернокислым магнием, растворитель отгоняли. Вакуумной разгонкой получали арилцикланы. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таким образом, впервые показана возможность алкилирования ароматических углеводородов циклоолефинами, содержащими от одной до трех двойных связей, на каталитической системе метатезиса, включающей

$WCl_6 - C_2H_5AlCl_2 - C_2H_5OH$. Под действием катализатора циклодиены и циклотриены претерпевают скелетную перегруппировку, приводящую к би- и трицикленам, которые далее алкилируют бензол или толуол.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
5 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. R. Graham, L. H. Slauch, *Tetrahedron Letters*, v. 11, 787 (1971). ² L. Pocks, A. J. Hubert, Ph. Teysse, *ibid.*, v. 35, 3687 (1972). ³ В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков и др., ДАН, т. 215, № 6, 1397 (1974). ⁴ А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, *Масс-спектрометрия в органической химии*, 1972. ⁵ М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкина, *Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов*. М., 1963.