

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ С АЛКИЛХЛОРИДАМИ

Х. КААР, Г. ШВИНДЛЕРМАН

В работах Позамантира и Генусова [1, 2] было показано, что скорость взаимодействия алкилгалогенидов с R_3Al возрастает по мере увеличения положительного индуктивного эффекта в ряду: $C_2H_5Cl < n-C_4H_9Cl < \text{изо-}C_3H_7Cl < \text{трет-}C_5H_{11}Cl$.

Реакция представляет собой последовательное замещение алкильных групп при Al на галоид: $R_3Al \xrightarrow{R'X} R_2AlX \xrightarrow{R'X} RAlX_2 \xrightarrow{R'X} AlX_3$, причем при переходе от R_3Al к $RAlX_2$, скорость реакции увеличивается. Так, R_2AlCl быстро реагирует с алифатическими галоидалкилами, у которых имеется более двух атомов углерода [3], и даже с хлористым этилом (при 100°) [2], в то время как R_3Al с ним не реагирует.

При изучении этой реакции на ряде примеров (см. табл.) мы установили, что скорость взаимодействия алкилгалогенидов с R_3Al в дальнейшем нарастает в последовательности: $C_7H_{15}Cl < C_9H_{19}Cl < \text{трет-}C_4H_9Cl < CH_2 = CH-CH_2Cl < C_6H_5CH_2Cl < (C_6H_5)_3CCl$.

Помимо этого, образование в ходе реакции R_2AlCl , $RAlCl_2$ и $AlCl_3$ обуславливает возможность протекания реакции Фриделя-Крафтса как с ароматическим растворителем (если он присутствует), так и с самим галоидным соединением, если в нем содержатся ароматические ядра или есть возможность легкого отрыва водорода.

Экспериментальная часть

Все использованные реактивы после тщательной очистки и высушивания по своим константам соответствовали данным литературы. Технический ($\text{изо-}C_4H_9$) $_3Al$ очищали вымораживанием из бензина — «калоша» и чистого гептана, перегоняли в вакууме (т. кип. $52-56^\circ/2-3$ мм рт. ст.). Для опытов использовали 1 M раствор ($\text{изо-}C_4H_9$) $_3Al$ в гептане; концентрацию раствора проверяли по анализу Al [4] и по объему изобутана, выделившегося при гидролизе.

Реакции алкилгалогенидов с ($\text{изо-}C_4H_9$) $_3Al$ проводились в трубке Шленка в атмосфере сухого аргона без растворителя (алкилгалогениды до C_4) или в растворе (в гептане и в бензоле). Глубину превращения R_3Al в хлориды устанавливали волюмометрически, измеряя объем изобутана, выделившегося при гидролизе.

Состав выделяющихся газов определяли хроматографически, HCl улавливали пропусканием газа через ловушки с титрованным 1 н. раствором KOH . После окончания реакции реакцию смесь разлагали водой. Конечные продукты были идентифицированы по элементарному анализу, температуре кипения (плавления), молекулярному весу и инфракрасным спектрам. В тех случаях, когда скорость реакции была умеренной, дополнительным «индикатором» на обмен R при Al на Cl служил установленный нами факт полимеризации циклопентадиена в присутствии соединений со связью $Al-Cl$, в то время как R_3Al не полимеризует циклопентадиен. В реакцию смесь добавляли несколько миллилитров циклопентадиена; с появлением связей $Al-Cl$ образовывался нерастворимый полимер $(C_5H_6)_x$.

Взаимодействие алкилгалогенидов с $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

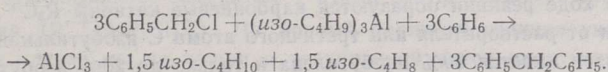
Низшие алкилгалогениды, содержащие в цепи до 4 атомов углерода, реагируют с $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ крайне медленно. Доказательством некоторого обмена R на Cl является образование твердого полициклопентадиена по истечении 10—12 час.

Алкилгалогениды с более длинной цепью или имеющие изостроение быстро и количественно реагируют с $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$. При соотношении $\text{R}'\text{Cl}:\text{R}_3\text{Al} = 3:1$ реакция идет до образования AlCl_3 . Выделяются изобутан и изобутилен (содержание изобутилена в газе несколько ниже, чем изобутана, поскольку имеет место некоторая полимеризация изобутилена на образующихся в ходе реакции катионных катализаторах, содержащих связи $\text{Al}-\text{Cl}$), алкильные радикалы галогенида отчасти конденсируются, отчасти присоединяют H^- с образованием соответствующих углеводородов. В бензоле имеет место реакция алкилирования растворителя алкильной группой галогенида, выделение HCl и полное разложение $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$.

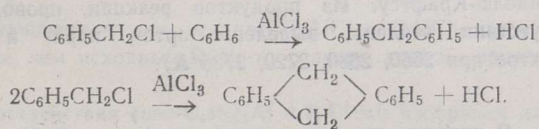
Реакции хлористого аллила и хлористого бензила с $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

Реакция $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ с хлористым аллилом и бензилхлоридом в гептане протекает в две стадии. На первой стадии происходит вытеснение изобутильных групп у Al хлором, сопровождающееся выделением изобутана и изобутилена. При соотношении $\text{R}'\text{X}:\text{R}_3\text{Al} = 3:1$ образуется AlCl_3 (белая взвесь). Во второй стадии в случае хлористого аллила образуется смола, реакция сопровождается выделением HCl . В случае бензилхлорида во второй стадии, примерно через 20 мин, имеет место образование ярко-красного кристаллического продукта, сопровождающееся также интенсивным выделением HCl . Количество HCl соответствует 20—30% хлора, содержащегося в бензилхлориде (нужно иметь в виду, что часть HCl может растворяться в реакционной смеси). Продукт чрезвычайно чувствителен к окислению и гидролизу; по данным элементарного анализа он имеет брутто-формулу $\text{Al}_1\text{Cl}_2\text{C}_{21}\text{H}_{19}$.

При проведении этой же реакции в среде бензола взаимодействие также протекает в две стадии, которые в общем виде таковы. Первая стадия:



Вторая стадия представляет собой реакцию Фриделя-Крафтса:



Из реакционной смеси после гидролиза выделен дифенилметан (т. кип. 102—103°/4 мм рт. ст., т. пл. 25°, мол. вес 168,5) и небольшое количество антрацена.

Взаимодействие третичных алкилгалогенидов с $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

С третичными алкилгалогенидами ($\text{R}_3\text{C}^+\text{Cl}^-$) проходит очень быстрый обмен R на Cl при Al. Реакция Фриделя-Крафтса не имеет места даже в присутствии ароматических углеводородов — очевидно, из-за пространственных препятствий; как в гептане, так и в бензоле выделения HCl нет. Продукт реакции имеет ярко-желтую окраску (комплекс $\text{R}_3\text{CH} \cdot \text{AlCl}_3$). После гидролиза продуктов реакций, проведенных трифенилметилхлоридом, выделены трифенилметан (т. пл. 92°, мол. вес 245) и небольшое количество более сложных продуктов конденсации.

Взаимодействие $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

Соединение	В гептане				
	Время реакции, мин	Молярное соотношение $\text{R}'\text{Cl} : \text{R}_3\text{Al}$	Степень замещения R на Cl при Al, %	Выделение HCl	Состав газов, %
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$	15	1 : 1 3 : 1	90 100	—	$\left\{ \begin{array}{l} \text{изо-C}_4\text{H}_8 \text{ 40} \\ \text{изо-C}_4\text{H}_{10} \text{ 60} \end{array} \right.$
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{Cl}$	12	1 : 1 3 : 1	96 100	—	
$\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	10	1 : 1	92	—	$\left\{ \begin{array}{l} \text{изо-C}_4\text{H}_8 \text{ 70} \\ \text{изо-C}_4\text{H}_{10} \text{ 30} \end{array} \right.$
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$	10 20	1 : 1 3 : 1	100 100	да	$\left\{ \begin{array}{l} \text{изо-C}_4\text{H}_8 \text{ 20} \\ \text{изо-C}_4\text{H}_{10} \text{ 80} \end{array} \right.$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	20	3 : 1	100	да	$\left\{ \begin{array}{l} \text{изо-C}_4\text{H}_8 \text{ 40} \\ \text{изо-C}_4\text{H}_{10} \text{ 60} \end{array} \right.$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	3 5	1 : 1 3 : 1	100 100	— —	$\left\{ \begin{array}{l} \text{изо-C}_4\text{H}_8 \text{ 80} \\ \text{изо-C}_4\text{H}_{10} \text{ 20} \end{array} \right.$

Концентрация $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ — 8 ммоль/л, объем растворителя — 100 мл, температура реакций 20°.

Очевидно, в ходе реакции образуются карбониевые катионы R_3C^+ , которые отрываю гидрид-ион от растворителя или третичного атома C изобутильной группы, поэтому в составе газов имеется 80% изобутилена и только до 20% изобутана.

Во всех вышеуказанных случаях, если взаимодействие $\text{R}'\text{Cl}$ с R_3Al проводили в ароматическом растворителе и в систему подавали этилен, протекала реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Из продуктов реакции, проводившейся в среде толуола в присутствии этилена, выделены орто-, пара- и мета-этилтолуолы (полосы в УФ-спектре при 2650, 2680, 2720, 2735 Å).

О природе реакции алкилгалогенидов с R_3Al

При последовательном замещении радикалов у алюминия на хлор (R_3Al , R_2AlCl , RAlCl_2) прочность связи $\text{R}-\text{Al}$ увеличивается: в реакциях гидролиза, окисления и т. д. второй и третий радикалы у Al реагируют гораздо труднее, чем первый. В то же время

скорость реакции $\text{R}_3\text{Al} \xrightarrow{\text{R}'\text{Cl}} \text{R}_2\text{AlCl} \xrightarrow{\text{R}'\text{Cl}} \text{RAlCl}_2 \xrightarrow{\text{R}'\text{Cl}} \text{AlCl}_3$ возрастает, наоборот, слева направо, т. е. по мере увеличения электрофильности молекулы соединения алюминия. Таким образом, скорость реакции обмена R на Cl при Al зависит от электрофильности молекулы алюминийорганического соединения в целом, а не от характера отдельных связей. При переходе от R_3Al к AlCl_3 , вследствие нарастания электрофильности и полярности молекулы, увеличивается и ее склонность к комплексообразованию. Поскольку скорость взаимодействия алкилгалогенидов с R_3Al возрастает с облегчением гетеролитического разрыва связи $\text{R}^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus}$, то в общем эта реакция пред-

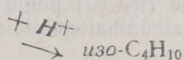
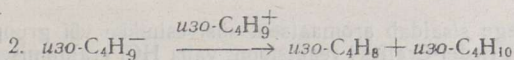
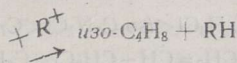
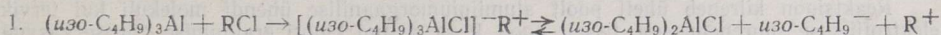
с алкилхлоридами

Состав продуктов после гидролиза	В бензоле				
	Время реакций, мин	Молярное соотношение R'Cl : R ₃ Al	Выделение HCl	Состав газов, %	Состав продуктов после гидролиза
продукты конденсации, углеводороды	20	1 : 1	да	{ изо-C ₄ H ₈ 20 изо-C ₄ H ₁₀ 80	алкилбензолы, дифенил, антрацен
	35	3 : 1	да		
—	15	1 : 1	да	{ изо-C ₄ H ₈ 80 изо-C ₄ H ₁₀ 20	—
	18	3 : 1	да		
полимер, смолы	5	1 : 1	—	{ изо-C ₄ H ₈ 10 изо-C ₄ H ₁₀ 90	смола
	45	3 : 1	да		
бензилнафталин, тетрагидропирен	30	3 : 1	да	{ изо-C ₄ H ₈ 30 изо-C ₄ H ₁₀ 70	дифенилметан, антрацен
	30	3 : 1	да		
трифенилметан	5	1 : 1	—	{ изо-C ₄ H ₈ 50 изо-C ₄ H ₁₀ 50	трифенилметан, дифенил
	8	3 : 1	—		

ставляет собой нуклеофильное замещение у атома Al, проходящее через стадию комплексообразования (R'⁺[AlR₃Cl]⁻). На ионный характер реакции указывает и факт, что ни в одном случае мы не нашли в реакционной смеси продуктов рекомбинации радикалов; а при проведении реакции в резонаторе ЭПР, даже в случае C₆H₅CH₂Cl, (C₆H₅)₃CCl, дающих достаточно стабильные свободные радикалы, появления радикалов не наблюдалось.

Так как образующиеся в ходе реакции R₂AlCl и RAlCl₂ взаимодействуют с R'Cl значительно быстрее, чем исходный R₃Al, то реакция должна протекать с самоускорением.

Механизм взаимодействия (изо-C₄H₉)₃Al и R'Cl мы изобразим для простоты в виде ряда ионных реакций, хотя в большинстве из них участвуют скорее не свободные ионы, а ионы, входящие в состав поляризованных комплексов.



Относительные количества изобутана и изобутилена зависят от имеющихся в системе возможностей для протекания реакции (2) в том или ином из указанных направ-

лений. Ион R^+ не присоединяет $iso-C_4H_9^-$, а отрывает от него H^- . Такой отрыв от третичного атома углерода совершается легко, особенно если атакующие ионы R^+ достаточно стабильны. Возможность образования ионов $iso-C_4H_9^+$ связана, очевидно, с переходом иона R^+ внутрь координационной сферы: $[(iso-C_4H_9)_3AlCl]^- R^+ \rightarrow [(iso-C_4H_9)_2RAlCl]^- iso-C_4H_9^+$, что возможно для изобутильной группы, дающей сравнительно слабую связь с Al (но было бы менее вероятно в случае, например, этильной группы). Отрыв протона возможен как от растворителя (особенно если он вовлекается в реакцию Фриделя-Крафтса), так и от алкилгалогенида.

Выводы

1. Скорость реакции алкилгалогенидов с $(iso-C_4H_9)_3Al$ возрастает в ряду: $C_2H_5Cl < n-C_4H_9Cl < iso-C_3H_7Cl < C_7H_{15}Cl < C_9H_{19}Cl < трет-C_4H_9Cl < CH_2=CH-CH_2Cl < C_6H_5CH_2Cl < (C_6H_5)_3CCl$.

2. Реакция R^+X^- с R_3Al , R_2AlCl и $RAlCl_2$ по своему характеру является нуклеофильным замещением у атома Al и ускоряется по мере увеличения электрофильности молекулы алюминиевого соединения в целом.

3. В случае наличия в реакционной смеси ароматических углеводородов или групп вслед за появлением $RAlCl_2$ и $AlCl_3$ происходит реакция Фриделя-Крафтса, сопровождающаяся выделением свободного HCl; однако с галогенидами типа R_3CCl вследствие пространственных препятствий эта реакция не идет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позамантир А. Г., Высокомолекулярные соединения, 2, 1026 (1960).
2. Позамантир А. Г., Генусов М. П., ЖОХ, вып. 4, 32, 1175 (1962).
3. Ziegler K., см. «Organometallic Chemistry», ACS Monograph № 147, ed. by H. Zeiss, New York, 1960, стр. 198.
4. Houda M., Körbl J., Važant V., Příbyl R., Chem. Listy, 51, 2259 (1957).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23. XI 1963

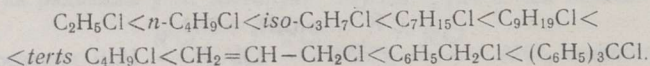
TRI-ISOBUTUÜLALUMIINIUMI REAKTSIOONIDEST ALKÜÜLHALOGENIIDIDEGA

H. Kaar, G. Schwindlerman

Resüme

R_3Al , R_2AlCl ja $RAlCl_2$ reaktsioonid alküülhalogeniididega on oma iseloomult alumiiniumi aatomiga seotud alküülgruppide järkjärguline nukleofiilne asendumine halogeeniga.

Reaktsioon kiireneb ühelt poolt alumiiniumorgaanilise ühendi molekuli kui terviku elektrofiilsuse suurenemisega, teiselt poolt R-ga seotud kloori eraldumise kiiruse kasvuga reas



Kui reaktsioonisegu sisaldab aroomaatseid süsivesinikke või grupe, kutsub $RAlCl_2$ ja $AlCl_3$ tekkimine esile Friedel-Craftsi'i reaktsiooni vaba HCl eraldumisega. See reaktsioon ei toimu tertsaarsete alküülhalogeniidide (R_3CCl) puhul ruumiliste takistuste tõttu.

Artiklis esitatakse mitmesuguste alküülhalogeniidide ja tri-isobutuülalumiiniumi reaktsioonide mehhanismid.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
23. XI 1963

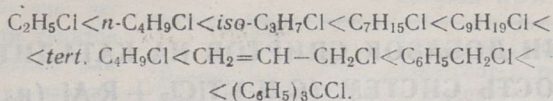
ON INTERACTION OF ALUMINIUM TRI-ISOBUTYL WITH ALKYL-HALIDES

H. Kaar, G. Schwindlerman

Summary

Interaction between R_3Al , R_2AlCl or $AlCl_3$ and alkyl halides being, by its nature, a nucleophilic substitution at the Al atom, is accelerated, on the one hand, when the electrophilicity of the organoaluminium molecule increases, and, on the other hand, when the possibility of an C—Cl bond interruption in RCl grows.

The RCl reactivity order is:



In case the reaction mixture contains aromatic hydrocarbons or groups, the appearance of $AlCl_3$ and $AlCl_2R$ causes Friedel-Crafts' reactions followed by an evolution of free HCl. This reaction, however, does not take place with the tertiary alkyl halides of the R_3CCl -type because of the steric hindrance, as it is supposed. A reaction mechanism involving the reactions of various alkyl halides with aluminium tri-isobutyl is suggested hereby.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry

Received
Nov. 23rd, 1963