

# Объ изомерациі при синтезѣ ароматическихъ углеводородовъ по методу Фриделя.

Синтезъ амилбензоловъ и ихъ нитропроизводныя.

М. Коновалова и И. Егорова.

(M. Konovalow und I. Egorow. Ueber Isomerisation bei der Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Friedel's Methode. Synthese des Amylbensols und seine Nitroderivate).

Какъ вліяетъ на ходъ изомеризациі при синтезѣ углеводородовъ съ галоиднымъ алюминіемъ величина галоиднаго жирнаго радикала—вопросъ, который поставилъ, между прочимъ, своему изслѣдованію одинъ изъ насъ въ предыдущихъ сообщеніяхъ <sup>1)</sup>.

Сравнивая въ этомъ отношеніи изомеризацию нормальнаго галоиднаго пропила и хлористаго изобутила на основаніи сообщеннаго уже матеріала, можно бы вывести такое заключеніе: радикалъ съ бѣльшимъ молекулярнымъ вѣсомъ изомеризуется гораздо легче и полнѣе. Чтобы провѣрить такое заключеніе, мы и произвели настоящее изслѣдованіе надъ изомеризацией слѣдующаго гомолога—хлористаго изоамила  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , синтезируя по Фриделю амилбензолъ.

Реакція эта уже раньше испытывалась Фриделемъ <sup>2)</sup> и Шраммомъ <sup>3)</sup>, но строеніе полученнаго ими продукта осталось невыясненнымъ.

Въ своихъ опытахъ мы брали 100 ч. бензола, 30 ч. хлористаго изоамила тем. кип.  $99^\circ$ — $100^\circ$  и 3 ч. свѣжеприготовленнаго хлористаго алюминія. Реакція велась какъ при низкой температурѣ, такъ и при температурѣ кипѣнія бензола. Для того, чтобы выяснитъ, при сколь низкой температурѣ начинается реакція, былъ поставленъ такой опытъ: смѣсь бензола и хлористаго алюминія была охлаждена до  $-10^\circ$  и черезъ воронку съ краномъ по каплямъ прибавлялся хлористый изоамилъ. Реакціи не было до тѣхъ поръ, пока температура не повысилась до  $-5^\circ$ , когда стало замѣтно первое выдѣленіе хлористаго водорода. Синтезъ былъ прекращенъ при  $+1^\circ$ . Продукты реакціи, разложенные свѣгомъ и промытые нѣсколько

<sup>1)</sup> Ж. Р. Ф. Х. О. 26 (1) 202, 27 (1) 456.

<sup>2)</sup> Annales de chimie et de physique [6] 1,454.

<sup>3)</sup> Monatshefte für Chemie, 9,622.

разъ водой, были фракционированы. Изоамилбензолъ, полученный при этомъ опытѣ, кипѣлъ послѣ 3 фракціонированій  $188^{\circ}$ — $189^{\circ}$  при давленіи 755 мм. Выходъ былъ очень малъ—около 5%: большая часть хлористаго изоамила оказалась непрореагировавшей. Выходъ изоамилбензола можетъ быть доведенъ до 23%, если реакцію вести при температурѣ кипѣнія бензола. Во всѣхъ случаяхъ, несмотря на разницу условій, въ наибольшемъ количествѣ получалась фракція, кипящая постоянно  $188^{\circ}$ — $189^{\circ}$ , уд. в. ея былъ  $d_0^0 = 0,8844$ ,  $d_0^{20} = 0,8698$ . Кромѣ фракціи  $188^{\circ}$ — $188,9^{\circ}$ , получены были гораздо меньшей величины фракціи:  $189^{\circ}$ — $198^{\circ}$  и  $198^{\circ}$ — $208^{\circ}$ . Существенной разницы въ выходахъ различныхъ фракцій при разныхъ условіяхъ синтеза не замѣчено. Та же температура кипѣнія  $188^{\circ}$ — $189^{\circ}$  дана для амилбензола и Шраммомъ.

Для выясненія строенія этого углеводорода, онъ былъ подвергнутъ нитрованию азотной кислотой уд. в. 1,075 въ запаянныхъ трубкахъ. При температурѣ  $100^{\circ}$  углеводородъ почти не нитруется; по крайней мѣрѣ слабое пожелтѣніе кислоты и слабое давленіе стало замѣтно только черезъ 30 часовъ нагрѣванія. Для ускоренія реакціи пришлось поднять температуру до  $105^{\circ}$ , и тогда выходъ сырого нитросоединенія дошелъ до 60—70%. Нитрование идетъ также довольно легко, правда, съ меньшимъ выходомъ нитросоединенія, и въ открытомъ сосудѣ, снабженномъ мѣшалкой, при температурѣ кипѣнія азотной кислоты уд. в. 1,075.

Тѣмъ или другимъ способомъ полученная смѣсь непрореагировавшаго углеводорода и нитросоединенія отдѣлялась отъ кислоты, промывалась растворомъ соды и водой и раздѣлялась перегонкой съ водянымъ паромъ, пока углеводородъ отгонялся, а нитросоединеніе, въ видѣ желтаго тяжелаго масла, не падало на дно перегонной колбы. Затѣмъ сырое нитросоединеніе взбалтывалось съ растворомъ алкоголята натрія; продуктъ реакціи разбавлялся водой. Около 38% взятаго нитропродукта переходило при этомъ въ растворъ. Изъ раствора натріевой соли нитросоединеніе было выдѣлено угольной кислотой и высушенное подвергнуто перегонкѣ. При давленіи 20 мм. оно кипѣло съ небольшимъ разложеніемъ такъ: первая капля упала при  $149^{\circ}$ , главная порція перешла  $159^{\circ}$ — $161^{\circ}$ ; уд. в. ея  $d_0^0 = 1,0899$ ,  $d_0^{20} = 1,0736$ . Коэффициентъ преломленія  $n_D^{20} = 1,53140$ , молекулярное лучепреломленіе  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d_0^{20}} = 55,65$ . Анализъ далъ слѣдующія цифры:

При сожженіи въ открытой трубкѣ съ окисью мѣди и перекисью свинца навѣска 0,2703 гр. дала  $H_2O = 0,1922$  гр. и  $CO_2 = 0,6771$  гр., что соотвѣтствуетъ:

H —	7,9%	„	теорет. для $C_{11}H_{13}NO_2$	H —	7,77%
C —	68,29%	„		C —	68,39%

Определение азота по Дюма дало: 1) при навѣскѣ 0,1244 гр. 7,6 кб. с. азота (давл. 748 мм.  $t^{\circ}$ —19 $^{\circ}$ ), что отвѣчаетъ 6,9%N; 2) навѣска 0,1081 гр. вещества дала 6,6 кб. см. азота при давлении 750 мм. и температурѣ 20 $^{\circ}$ , т.-е. 6,89 N.

Вычислено для  $C_{11}H_{13}NO_2$ —7,25% N.

Это нитросоединение даетъ съ азотистой кислотой псевдонитроловую реакцію,—слѣдовательно, это — вторичное нитросоединение. Окисляется оно марганцовокислымъ калиемъ въ щелочномъ растворѣ въ бензойную кислоту.

Часть нитросоединения, не перешедшая въ растворъ съ алкоголятомъ натрія, была подвергнута перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давлениемъ, и третичное нитросоединение при 20 мм. перешло съ небольшимъ разложениемъ 151 $^{\circ}$ —153 $^{\circ}$ . Уд. в. полученнаго продукта былъ  $d_0^{\circ}$ —1,0941,  $d_0^{20}$ —1,0782, коэффеиц. лучепреломления  $n_D^{20}$ —1,520402. Молекулярное лучепреломление  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d_0^{20}}=54,45$ . При определении азота 0,1268 гр. этого третичнаго нитросоединения дали, при давл. 759 мм. и тем. 16 $^{\circ}$ , 8,1 к.с. азота или 7,43%; вычислено для  $C_{11}H_{13}NO_2$ —7,25%.

Какъ вторичное, такъ и третичное нитросоединения возстановлялись оловомъ и соляной кислотой. Аминъ, полученный изъ вторичнаго нитросоединения, высушенный окисью барія, кипѣлъ при 756 мм. 232 $^{\circ}$ —235 $^{\circ}$  (точнѣ установить температуру кипѣнія его не удалось, благодаря малому количеству вещества). Онъ имѣетъ сильно щелочную реакцію, жадно притягиваетъ углекислоту изъ воздуха, даетъ хорошо кристаллизующіяся соли съ кислотами: угольной, соляной, сѣрной, также кристаллическій хлороплатинатъ. Азотнокислая соль кристаллизуется плохо.

Аминъ, полученный изъ третичнаго нитросоединения, весь пѣвликкомъ перешелъ при 739 мм. 226 $^{\circ}$ —227 $^{\circ}$ . Удѣльный вѣсъ  $d_0^{\circ}$ —0,95239,  $d_0^{20}$ —0,93482. Коэффициентъ преломления  $n_D^{20}$ —1,51781. Молекулярное лучепреломление  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d_0^{20}}=52,82$ .

При определении азота по Дюма 0,1221 гр. вещества при дѣлении 768 мм. и тем. 18 $^{\circ}$  дали 9,1 к.с. азота, что соответствуетъ 8,7%; требуется для  $C_{11}H_{13}NH_2$ —8,59%.

Аминъ этотъ даетъ кристаллическія соли съ кислотами: угольной, соляной, пикриновой. Хлороплатинатъ плохо кристаллизуется. При окислении марганцовокислымъ калиемъ хлористоводородной соли получена бензойная кислота. При определении хлора въ солянокислой соли этого амина 0,2468 гр. вещества дали 0,1803 гр. AgCl, что составляетъ 18,08 % хлора. Требуется для  $C_{11}H_{13}NH_2HCl$ —17,79% Cl.

Разберемъ теперь, на что указываютъ полученные здѣсь результаты нитрования. На основаніи правильностей, замѣченныхъ однимъ изъ насъ, въ рядѣ предшествовавшихъ случаевъ нитрования <sup>1)</sup> третичное нитросоединеніе могло образоваться въ изложенныхъ условіяхъ только изъ такого углеводорода, у котораго есть третичный водородъ при углеродѣ, непосредственно связанномъ съ фенильной группой. Это можетъ быть лишь углеводородъ  $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ .



На томъ же основаніи вторичное нитросоединеніе могло образоваться въ нашихъ условіяхъ изъ углеводорода  $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ . Стало быть, структурныя формулы нашихъ нитросоединеній будутъ:  $C_6H_5C(NO_2)CH(CH_3)_2$



и  $C_6H_5CH(NO_2)CH_2CH(CH_3)_2$ . Обѣ формулы подтверждаются и окисленіемъ вторичнаго нитросоединенія и амина, полученнаго изъ третичнаго нитросоединенія, въ бензойную кислоту <sup>2)</sup>.

Послѣ многократно повтореннаго нитрования взятой въ работу порціи углеводорода 188°—189° осталось еще углеводородное вещество, которое при указанныхъ условіяхъ температуры и крѣпости азотной кислоты совершенно не измѣнялось. Это вещество, прокипяченное съ металлическимъ натріемъ, при перегонкѣ съ дефлегматоромъ дало, кромѣ фракціи 188°—189°, еще фракціи 189°—191° съ уд. в.  $d_4^{20}=0,8889$  и  $d_4^{20}=0,8741$  и 191°—193°. Неспособность этого углеводорода вступать во взаимодействіе съ азотной кислотой указываетъ на отсутствіе водорода въ углеродной группѣ, непосредственно связанной съ фениломъ. Такимъ можетъ

быть амилбензолъ слѣд. строенія:  $C_6H_5C \begin{array}{l} \swarrow CH_3 \\ \text{---} CH_2CH_2 \\ \searrow CH_3 \end{array}$ .

Такимъ образомъ, нитрованіе фракціи, кипящей въ предѣлахъ одного градуса (188°—189°), указываетъ на присутствіе въ ней, повидимому, трехъ углеводородовъ состава  $C_6H_5.C_3H_7$ : 1) изоамилбензола  $C_6H_5-CH_2CH(CH_3)_2$ , 2) псевдоамилбензола (изопропилметил-фенил-метана  $C_6H_5CH(CH_3)_2$ ,



3) диметил-этил-фенил-метана  $C_6H_5C \begin{array}{l} \swarrow (CH_3)_2 \\ \text{---} C_2H_5 \end{array}$ .

<sup>1)</sup> См. статьи М. Коновалова: О нитрующемъ дѣйствіи азотн. кисл. и т. д. въ Ж. Р. Ф. X. O.

<sup>2)</sup> Косвенно это подтверждается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что въ кислыхъ продуктахъ нитрования нами не найдено было никакихъ кислотъ, кромѣ бензойной; а если бы дѣйствіе азотной кислоты направлялось не только на углеродную группу, непосредственно связанную съ фениломъ, а и на другія углеродныя группы, въ продуктахъ окисленія должны были бы обнаружиться и другія кислоты.

Второй углеводородъ, къ сожалѣнiю, не былъ до сихъ поръ никѣмъ описанъ въ чистомъ видѣ; два другie углеводорода извѣстны: 1-й кипитъ 193° <sup>1)</sup>, 3-й—188,5°—189,5° <sup>2)</sup>. Очевидно, троекратная фракционировка и не можетъ отдѣлить ихъ другъ отъ друга.

На основанiи приведенныхъ данныхъ объ изомеризацiи хлористаго изоамила можно сказать слѣдующее:

1) И при низкой температурѣ, и при температурѣ кипѣнiя бензола хлористый изоамилъ изомеризуется не сполна. Въ этомъ отношенiи онъ сходенъ съ бромистымъ пропиломъ.

2) Изомеризацiя идетъ въ двухъ направленияхъ: или радикаль изоамилъ переходитъ въ  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  или въ  $-\text{C} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . Перегруппиров-

ка  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  въ  $-\text{C} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  особенно интересна: въ этомъ случаѣ водородъ передается не рядомъ стоящему углеродному паю, а черезъ одинъ. Чтобы окончательно убѣдиться въ такомъ ходѣ изомеризацiи, предполагается приготовить три указанныхъ здѣсь углеводорода въ отдѣльности и изучить ихъ нитросоединенiя.

1) Fittig, Tollens, Liebig's Annalen, 131, 316.

2) Schramm, Monatshefte, 9, 622.

