

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕТИЛИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАФТАЛИНОВОГО, ФЕНАНТРЕНОВОГО И АНТРАЦЕНОВОГО РЯДОВ

А. П. Крысин, Н. В. Бодоев, В. А. Коптюг

3,4-Дихлор-1,2,3,4-тетраметилциклобутен реагирует с ароматическими углеводородами в условиях реакции Фриделя—Крафтса с образованием соединений, содержащих тетраметилзамещенное бензольное кольцо. Этим путем из метилированных бензолов получены окта-, 1,2,3,4,5,6,7-гепта-, 1,2,3,4,6,7-гекса- и 1,2,3,4,6-пентаметилнафталины, из нафталина — 1,2,3,4-тетраметилфенантрен и из 1,2,3,4-тетраметилнафталина — 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилантрацен.

Особенности поведения полиметилбензолов и их производных в реакциях с электрофильными реагентами [1-5] стимулируют рост интереса к аналогичным реакциям полиметилзамещенных нафталинов и других полициклических систем [6-10]. Однако многие соединения этого типа значительно менее доступны, чем соответствующие производные бензола. Для синтеза полиметилнафталинов первоначально использовали общий способ получения полициклических ароматических углеводородов, основанный на «пристраивании» бензольного кольца к ароматической системе с меньшим числом циклов. При этом в качестве «строительного материала» применяли янтарный ангидрид и его производные [11] (способ Хеурса [12]) или другие ацилирующие агенты [13, 14]. Пристраивание этим путем тетраметилзамещенного бензольного кольца требует дополнительных ухищрений и неудивительно поэтому, что первый описанный синтез октаметилнафталина включал 10 стадий (общий выход менее 1% [11]).

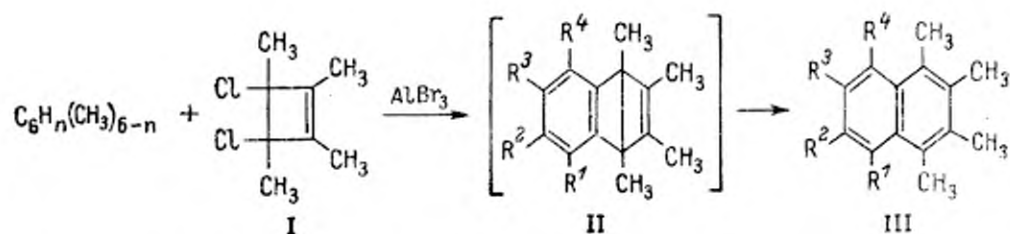
Позднее Харт и Оку [15, 16] предложили более простой способ пристраивания тетраметилзамещенного бензольного кольца к производным бензола, заключающийся в присоединении гексаметилциклогекса-2,4-диена положениями 2 и 5 к 1,2-дегидробензолам с последующим отщеплением от полученных аддуктов фрагмента $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}$. Исходя из 3,6-диметилантрапиловой кислоты (предшественник 3,6-диметил-1,2-дегидробензола) они получили с выходом 72%, 1,2,3,4,5,8-гексаметилнафталин,* а другие исследователи [17], используя 3,4,5,6-тетраметилантрапиловую кислоту, синтезировали этим путем октаметилнафталин с выходом 15%. К сожалению, синтез самой тетраметилантрапиловой кислоты сопряжен с определенными трудностями [17].

Интересным реагентом для пристраивания тетраметилзамещенного бензольного кольца является 3,4-дихлор-1,2,3,4-тетраметилциклобутен (I), легко получаемый взаимодействием 2-бутина с хлором в присутствии эфира трехфтористого бора [18]. В работе [19] конденсацией этого соединения с *o*-бромфторбензолом при действии амальгамы лития был получен с выходом 13% 1,2,3,4-тетраметил-5,6-бензобицикло[2,2,0]гекса-2,5-диен, перегруппировывающийся при нагревании до 70° в 1,2,3,4-тетраметилнафталин. Нами показано, что дихлорид (I) реагирует в условиях реакции Фриделя—Крафтса с ароматическими углеводородами с образованием соединений, содержащих дополнительное тетраметилзамещенное бензольное кольцо. При использовании в качестве катализатора бромистого алюминия** из пренитола при 60—70° получен с выходом 42% октаметилнафталин (IIIa). Псевдокумол в аналогичных условиях превращается преимущественно в 1,2,3,4,5,6,7-гептаметилнафталин (IIIб), выделенный

* Висхлорметилированием и последующим восстановительным дегалоидированием из этого углеводорода был получен далее с выходом 61% октаметилнафталин [15, 16].

** Хлористый алюминий является значительно менее эффективным катализатором обсуждаемой реакции.

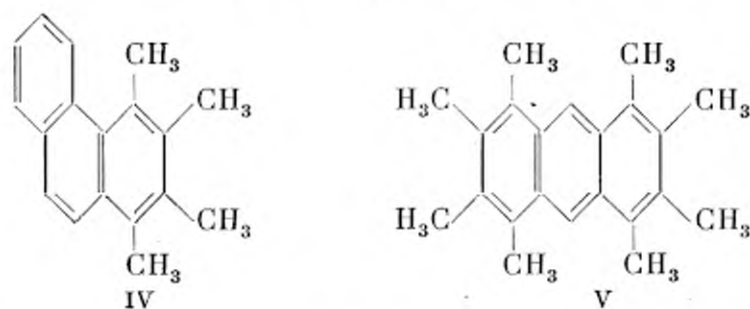
кристаллизацией продукта реакции из спирта с выходом 31%. В случае *o*-, *m*-, *p*-ксилолов в реакционной смеси обнаружены 1,2,3,4,6,7-гексаметилнафталин (IIIв) (в опыте с *m*-ксилолом выделен с выходом 42%) и небольшие количества 1,2,3,4,6-пентаметилнафталина (IIIг).^{*} По мере уменьшения числа метильных групп в исходном углеводороде состав продуктов реакции усложняется и выделение индивидуальных метилнафталинов затрудняется. Из толуола удалось получить 1,2,3,4,6-пентаметилнафталин (IIIг) с выходом 18%, а содержание 1,2,3,4-тетраметилнафталина (IIIд) в продукте реакции бензола с дихлоридом (I) составило всего 3%.



a, R¹ = R² = R³ = R⁴ = CH₃; б, R¹ = R² = R³ = CH₃, R⁴ = H; в, R² = R³ = CH₃, R¹ = R⁴ = H; г, R² = CH₃, R¹ = R³ = R⁴ = H; д, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H.

Реакция дихлорида (I) с метилбензолами, возможно, протекает с промежуточным образованием метилированных 5,6-бензобисцикло[2,2,0]-гекса-2,5-диенов (II), которые должны сравнительно легко переходить в соответствующие нафталины (см. [19]). Сопровождающее реакцию перемещение метильных групп в исходном бензольном кольце является, как уже отмечалось выше, довольно обычным явлением для процессов, проводимых в присутствии галогенидов алюминия. Неудивительно также то обстоятельство, что из псевдокумола, ксилолов и толуола образуются соответственно метилнафталины (IIIб), (IIIв) и (IIIг), а не другие изомеры. Известно, что в результате стерических напряжений, создаваемых пери-заместителями, положение равновесия между пери-замещенными производными нафталина и изомерами, в которых такое взаимодействие отсутствует, обычно практически нацело смещено в сторону последних [20, 21].

При реакции дихлорида (I) с нафталином в присутствии бромистого алюминия при 120° в *o*-дихлорбензоле получен с выходом 60% 1,2,3,4-тетраметилфенантрен (IV), синтезированный ранее [22] взаимодействием трис(α -нафтил)хрома с 2-бутином (выход 44%).



Пристраивание тетраметилзамещенного бензольного кольца к нафталину и его производным может в принципе осуществляться по положениям α , β и β' . Электронные факторы (большая легкость замещения α -положений) благоприятствуют первому направлению, а стерические — второму. В случае самого нафталина, как показывает образование феноантрена (IV), решающими оказываются электронные факторы. Иные результаты получены при реакции дихлорида (I) с 1,2,3,4-тетраметилнафталином. Протекание реакции по α , β -положениям в этом случае должно было бы приводить к образованию очень напряженного 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилфенантрена. Обнаружить его в продуктах реакции не удалось, но, судя

* Возможность перемещения и отщепления метильных групп в условиях реакции Фриделя—Крафтса хорошо известна [20].

по масс-спектру и электронному спектру поглощения, среди них присутствовали полиметилфенантрены с меньшим числом метильных групп. По-видимому, реакция все же протекает в указанном направлении, но либо промежуточные соединения, либо сам октаметилфенантрен частично деметилируются в условиях реакции. Из продуктов реакции удалось выделить с выходом 31% 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилантрацен (V), соответствующий пристраиванию кольца по незамененным β, β' -положениям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записывали на спектрометре «Varian A56/60A», ИК спектры — на спектрометре «UR-20» (C. Zeiss), а УФ спектры — на спектрофотометре «Specord UV-Vis» (C. Zeiss). Анализ продуктов методом ГЖХ проводили на хроматографе «ГСН-18.2» с использованием в качестве стационарной фазы силикона СКТНФ на кирпиче «ИНЗ-600»; газ-носитель — гелий. Содержание компонентов определяли по хроматограмме методом внутренней нормализации.

О к т а м е т и л н а ф т а л и н. К смеси 10 мг-мол свеженерегнанного пренитола и 10 мг-мол дихлорида (I) прибавили при 60° и интенсивном перемешивании за 2 минуты 5 мг-мол растертого в порошок $AlBr_3$. Реакционную смесь перемешивали 10 минут, охладили, вылили в 10 мл спирта, разбавили водой, нейтрализовали Na_2CO_3 и извлекли эфиром. Высушенный эфирный раствор упарили и остаток перекристаллизовали из спирта. Выход октаметилнафталина 42%, т. пл. 181—182° (т. пл. 181—181.5° [16]). УФ спектр и спектр ПМР (5% в CCl_4 , синглетные сигналы равной интенсивности при 7.75 и 7.59 τ) полученного соединения полностью совпали с приведенными в литературе [16].

1,2,3,4,5,6,7 - Г е п т а м е т и л н а ф т а л и н. Смесь 10 мг-мол псевдокумола и 10 мг-мол дихлорида (I) прибавили по каплям при 60° к 20 мг-мол порошкообразного $AlBr_3$. После 10 минут нагревания реакционную смесь обработали, как в предыдущем случае, выделенную смесь кристаллов и масла (2.1 г) пропустили через 80 см³ окиси алюминия (II степень активности, элюент — смесь бензола и петролейного эфира, 1 : 10) и после упаривания фильтрата получили 1.7 г твердого продукта. Содержание в нем главной компоненты, по данным ГЖХ, составляло 70%. После перекристаллизации продукта из спирта содержание этого соединения возросло до 95%. Судя по спектральным характеристикам, оно является 1,2,3,4,5,6,7-гептаметилнафталином. Выход 31%, т. пл. 140—141° (т. пл. 134° [11]). *M* (масс-спектрометрически) 226. В спектре ПМР (5% в CCl_4) присутствуют синглетные сигналы при 7.71, 7.64, 7.52 и 2.56 τ с соотношением интенсивностей 9 : 3 : 9 : 1. Для изомерного 1,2,3,4,5,6,8-гептаметилнафталина сигнал ароматического атома водорода (β -H) должен был бы располагаться в более сильном поле (ср. [23]).

1,2,3,4,6,7 - Г е к с а м е т и л н а ф т а л и н. По аналогии с предыдущим опытом (температура 70°) из 10 мг-мол *m*-ксилола получили 2.0 г твердого продукта, содержание в котором главной компоненты, по данным ГЖХ, составляло 63%.* Она была выделена кристаллизацией из спирта и оказалась 1,2,3,4,6,7-гексаметилнафталином, выход 42%, т. пл. 144—145.5° (т. пл. 145—145.5° [16]). Спектр ПМР (5% в CCl_4): синглетные сигналы при 7.63, 7.58, 7.45 и 2.33 τ с отношением интенсивностей 3 : 3 : 3 : 1, ср. [16]. ИК, УФ и ПМР спектры совпали со спектрами заведомого образца [23]. Аналогичные результаты получены в опытах с *o*- и *n*-ксилолами.

1,2,3,4,6 - П е н т а м е т и л н а ф т а л и н. Смесь 10 мг-мол толуола и 10 мг-мол дихлорида (I) прибавили при 70° к 20 мг-мол $AlBr_3$, после 10 минут размешивания реакционную смесь обработали, как в опыте по получению октаметилнафталина, и получили 1.72 г темно-красного масла. Последнее перегнали в вакууме, затвердевшую фракцию с т. кип. 160—165° (19 мм) перекристаллизовали из спирта и получили 0.35 г (18%)

* Смесь содержала также 8% 1,2,3,4,6-пентаметилнафталина.

1,2,3,4,6-пентаметилнафталина с т. пл. 84—85°. ИК, УФ и ПМР спектры и температура плавления совпали с таковыми для заведомого образца [23].

1,2,3,4 - Тетраметилфенантрен. К раствору 15 мг-мол $AlBr_3$ в 5 мл *o*-дихлорбензола при 120° прибавили по каплям за 2 минуты раствор 5 мг-мол нафталина и 5 мг-мол дихлорида (I) в 5 мл *o*-дихлорбензола. Реакционную смесь перемешивали 1 час при 120—125°, охладили, вылили в 50 мл метанола, нейтрализовали $NaHCO_3$ и извлекли хлороформом. Из остатка после удаления хлороформа хроматографированием на Al_2O_3 (II степень активности, элюент — смесь бензола и петролейного эфира, 1 : 1) выделили 1,2,3,4-тетраметилфенантрен, выход 60%, т. пл. 90—92° (из CH_3COOH); (т. пл. 89—91° [22]). *M* (масс-спектрометрически) 234. Спектр ПМР (для раствора в CCl_4 синглеты при 7.57, 7.38 и 7.12 τ и мультиплеты в интервалах 2.0—2.7 τ и 1.5—1.7 τ с отношением интенсивностей 6 : 3 : 3 : 5 : 1) совпадает с приведенным в работе [24]. УФ спектр (в спирте), λ_{max} ($lg \epsilon$): 217 (4.37), 231 (4.28), 262 (4.75), 301 (4.03), 312 (4.05), 344 (2.62) и 360 *nm* (2.36).

1,2,3,4,5,6,7,8 - Октаметилантрацен. Из 5 мг-мол 1,2,3,4-тетраметилнафталина (т. пл. 103—105°) в условиях предыдущего опыта получили твердый продукт, который промыли 50 мл бензола. Из остатка сублимацией при 250° (2 мм) выделили 0.45 г (31%) 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилантрацена с т. пл. 297—298° (из хлорбензола), (т. пл. 299—300° [25]). *M* (масс-спектрометрически) 290. УФ спектр (в спирте), λ_{max} ($lg \epsilon$): 232 (4.07), 260 (4.92), 268 (5.27), 344 (3.38), 358 (3.58), 376 (3.66) и 396 *nm* (3.55). Спектр ПМР (1% в $CDCl_3$): синглетные сигналы при 7.66 (2-, 3-, 6- и 7- CH_3), 7.36 (1-, 4-, 5- и 8- CH_3) и 1.49 τ (H^9 и H^{10}). О положении сигналов в спектрах ПМР метилированных антраценов см. работу [26]. Из бензольного фильтрата после отделения октаметилантрацена хроматографированием на Al_2O_3 (II степень активности, элюент — бензол) выделили 0.35 г продукта, в масс-спектре которого, записанном при энергии ионизирующих электронов 9 эв, присутствуют ионы с *m/e* 262 и 276. В то же время в УФ спектре этого продукта отсутствует характерное для антраценов поглощение в области выше 320 *nm* [27]. Это позволяет полагать, что ионы с *m/e* 262 и 276 обусловлены гекса- и гептаметилфенантренами.

Литература

- [1] E. Vasioschi, G. Illuminati, Progr. Phys. Org. Chem., 5, 1 (1967). — [2] H. Suzuki, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 50, 407 (1972). — [3] S. R. Hartshorn, Chem. Rev., 3, 167 (1974). — [4] В. А. Коптюг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1081. — [5] В. А. Коптюг, в сб. «Современные проблемы химии карбониевых ионов». Изд. «Наука», Новосибирск, 5 (1975). — [6] H. Hart, R. K. Murray, J. Org. Chem., 32, 2448 (1967). — [7] H. Hart, A. Oku, J. Org. Chem., 37, 4274 (1972). — [8] В. И. Маматюк, А. П. Крысин, Н. В. Бодоев, В. А. Коптюг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2392. — [9] H. Suzuki, H. Yoneda, T. Hanafusa, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2416 (1975). — [10] H. Serfontain, A. Koeberg-Telder, C. Ris, C. Schenk, J. Chem. Soc., Perkin II, 1975, 966. — [11] В. J. Abadir, J. W. Cook, D. T. Gibson, J. Chem. Soc., 1953, 8. — [12] Р. Моррисон, Р. Бойд. Органическая химия. Изд. «Мир», 1000 (1974). — [13] W. Carruther, J. D. Gray, J. Chem. Soc., 1958, 1280. — [14] W. Mosbi, J. Am. Chem. Soc., 74, 2564 (1952). — [15] A. Oku, T. Kakihama, H. Hart, J. Am. Chem. Soc., 89, 4554 (1967). — [16] H. Hart, A. Oku, J. Org. Chem., 37, 4269 (1972). — [17] Н. И. Ногина, В. А. Коптюг, ЖОрХ, 12, 1045 (1976). — [18] R. Criege, Org. Synth., 46, 34 (1967). — [19] D. T. Carty, Tetrahedron Lett., 1969, 4753. — [20] В. А. Коптюг. Изомеризация ароматических соединений. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 5, 98 (1963). — [21] G. Suld, A. P. Stuart, J. Org. Chem., 29, 2939 (1964). — [22] W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., 81, 6203 (1959). — [23] L. H. Klemm, J. Shab-tai, D. R. Taylor, J. Org. Chem., 33, 1480 (1968). — [24] R. H. Martin, J. C. Noulis, Tetrahedron Lett., 1968, 2727. — [25] H. J. Backer, J. Strating, L. H. H. Huismen, Rec. trav. chim., 58, 761 (1939). — [26] K. D. Bartle, D. W. Jones, Adv. Org. Chem., 8, 317 (1969). — [27] R. A. Friedel, M. Orchin. Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, N. Y., 388 (1951).