



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

PRACE NAUKOWE

•

CHEMIA

•

Nr 1

Mieczysław Mąkosza

**NIEKTÓRE REAKCJE ANIONÓW
POCHODNYCH ACETONITRYLU
I CYKLOPENTADIENU**



WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ • WARSZAWA 1968

Spis rzeczy — Содержание — Contents

Mieczysław Małkoŝa — Niektóre reakcje anionów pochodnych acetonitrylu i cyklopentadienu	3
Некоторые реакции анионов производных ацетонитрила и циклопентадиена	
Some reactions of anions acetonitrile and cyclopentadiene derivatives	

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

**PRACE NAUKOWE
CHEMIA Nr 1**



WARSZAWA 1968

WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

REDAKTOR PRAC NAUKOWYCH
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Prof. mgr inż. Henryk Smigielski

REDAKTOR DZIAŁOWY

Prof. dr Stefan Weychert



REDAKCYJA PRAC NAUKOWYCH
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1,
Nowa Księżarnia, pok. 108

РЕДАКЦИЯ СБОРНИКОВ НАУЧНЫХ РАБОТ
Варшава, Площадь Рабочего Объединения 1,
Здание Новой Чертежной, комната № 108

EDITORIAL BOARD OF THE SCIENTIFIC JOURNAL
Warsaw, Pl. Jedności Robotniczej 1,
Nowa Księżarnia, pok. 108

WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, WARSZAWA, ul. NOWOWIEJSKA 25
ИЗДАТЕЛЬСТВА ВАРШАВСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ВАРШАВА, ул. НОВОВЕЙСКАЯ 25

WARSAW TECHNICAL UNIVERSITY PUBLICATIONS, WARSAW, NOWOWIEJSKA 25

Nakład 200+20 egz. Ark. wyd. 4,75. Ark. druku 5. Papier offset № III 70 g. Oddano do druku
3. I. 1968 roku. Druk ukończono w kwietniu 1968 roku. Zamówienie nr 5 T-86. Cena zł 6.—

Wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Warszawskiej, W-wa ul. Kosińska 12/16

Mieczysław Mąkosza

Katedra Technologii Chemii Organicznej II

NIKTÓRE REAKCJE ANIONÓW POCHODNYCH ACETONITRYLU I CYKLOPENTADIENU

Rękopis dostarczono 27. 11. 1967

Zbadano i wyjaśniono przyczyny określające rozmiar dwualkilowania fenyloacetonitrylu i zaproponowano sposoby postępowania umożliwiające zmniejszenie tego ubocznego procesu i odpowiedniego kierowania reakcją alkilowania.

Opracowano metodę bezpośredniego winylowania pochodnych fenyloacetonitrylu acetylenem pod normalnym ciśnieniem oraz przyłączania tych nitryli do pochodnych acetyleny, takich jak fenyloacetylen, tioeter etynylobutyłowy, etoksyacetylen i inne.

Stwierdzono, że metodą katalitycznego alkilowania z pochodnych fenyloacetonitrylu i związków chloronitroaromatycznych można otrzymać nitroarylowe pochodne nitryli arylooctowych trudno dostępne w inny sposób.

Opracowano metodę otrzymywania alkilowych i podstawionych alkilowych pochodnych węglowodorów cyklopentadienowych - indenu, cyklopentadienu i fluorenu, polegającą na reakcji tych węglowodorów z odpowiednimi halogenoalkanami wobec wodnego roztworu wodorotlenku sodu i katalizatora - chlorku trójetylobenzyloamoniowego.

1. WSTĘP

Przedstawiona praca poświęcona jest badaniom nad możliwościami niektórych syntez z udziałem anionów nitryli arylooctowych i węglowodorów cyklopentadienowych takich jak inden, cyklopentadien i fluoren.

Podczas alkilowania fenyloacetonitrylu istotnym problemem jest uboczna reakcja dwualkilowania, utrudniająca oczyszczanie, a niekiedy uniemożliwiająca syntezę żądanego produktu.

Zagadnienie to zostało przedyskutowane w rozdziale 2 w oparciu o przeprowadzone badania nad łatwością powstawania anionów nitryli arylooctowych i ich aktywnością w reakcji alkiłowania w zależności od budowy nitryli. Wyniki tych badań [1] wykazały, że podstawnik R w nitrylach C_6H_5CHRCN okazuje istotny wpływ na kwasowość nitryli i aktywność ich anionów.

Zaobserwowana znaczna aktywność anionów niektórych nitryli skłoniła mnie do przeprowadzenia prób przyłączania tych anionów do nieaktywowanego wiązania acetylenowego. W wyniku tych badań została opracowana metoda winylowania pochodnych fenyloacetonitrylu. Metoda ta jest przedmiotem patentu [2] i wstępnej publikacji w Tetrahedron Letters [3]. Winylowanie pochodnych fenyloacetonitrylu przedstawione jest w rozdziale 3.

W trakcie przeprowadzonych wcześniej badań nad metodą katalitycznego alkiłowania fenyloacetonitrylu i jego pochodnych, w której aniony nitryli powstają pod wpływem wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i niektórych związków amoniowych stwierdzono, że ma ona dużą wartość w syntezie wielu różnych związków. W rozdziale 4 przedstawiona została metoda katalitycznego nitroarylowania pochodnych fenyloacetonitrylu chlorowconitrozwiązkami aromatycznymi. Czynnikiem kondensującym w tej reakcji jest wodny roztwór NaOH wobec chlorku trójetylobenzylomoniumowego.

Metoda katalitycznego nitroarylowania jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [4].

Dalsze badania nad metodą katalitycznego alkiłowania przeprowadzone zostały z indenem, którego kwasowość zbliżona jest do kwasowości fenyloacetonitrylu. Wynikiem tych badań jest nowa metoda alkiłowania indenu, która jest przedmiotem patentu [5] i wstępnej publikacji w Tetrahedron Letters [6]. Alkiłowanie indenu opisane zostało w rozdziale 5.

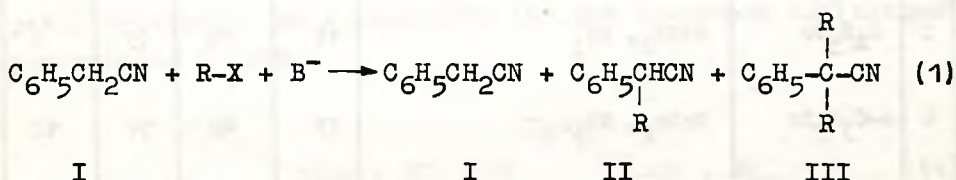
Analogicznie do indenu również i próby katalitycznego alkiłowania cyklopentadienu i fluorenu dały pozytywne wyniki. Metoda alkiłowania cyklopentadienu została opatentowana [7], a fluorenu opublikowana [8]. Wyniki tych badań stanowią przedmiot rozdziału 6 i 7.

2. KONKURENCYJNE ALKILOWANIE POCHODNYCH ACETONITRYLU

Podczas alkiłowania fenyloacetonitrylu, acetonitrylu, estru malonowego, cyjanooctowego i innych związków zawierających aktywne grupy metylenowe powstaje często obok produktu monoalkilowanego również pochodna dwualkilowa, przy czym w niektórych przypadkach ilość jej może być znaczna. Powoduje to obniżenie wydajności i utrudnia oczyszczanie produktu monoalkilowanego [9] - [11].

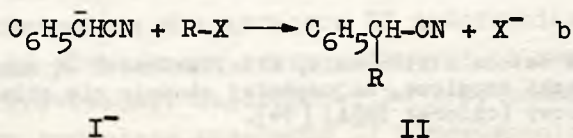
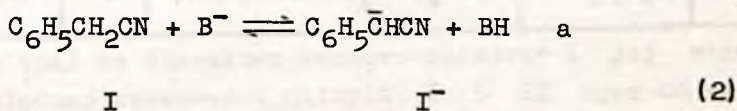
Dyskusję metod alkiłowania estrów i nitryli podają przeglądy [10] [11].

W przypadku użycia stechiometrycznych ilości fenyloacetonitrylu, halogenku alkiłowego i zasadowego czynnika kondensującego mieszanina poreakcyjna obok produktu monoalkilowanego zawiera równomolowe ilości dwualkilowanego i fenyloacetonitrylu.



Względne ilości I, II i III otrzymane w wyniku takiego procesu zależą od wielu czynników jak rodzaju R-X, zasady, rozpuszczalnika, sposobu prowadzenia reakcji itd. Pewną ilustracją tych zależności są dane przedstawione w tabelicy 1.

Reakcja alkiłowania fenyloacetonitrylu (I) przebiega w zasadzie poprzez dwa główne etapy

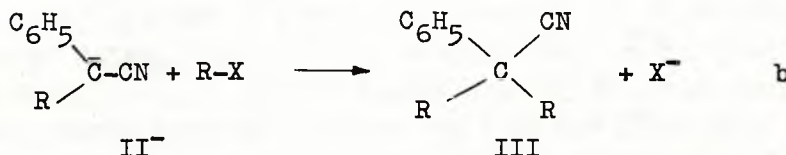
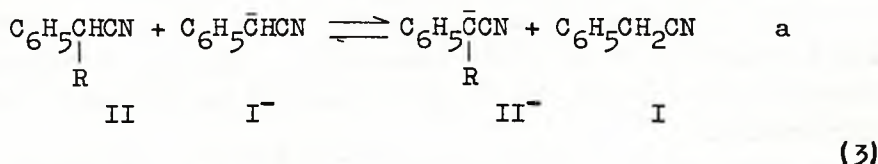


Mono i dwualkirowanie fenyloacetonitrylu halogenoalkanami
R-X (oznaczenia jak w reakcji (1))

Nr	R-X	Warunki	Otrzymano w %			Lit.
			I	II	III	
1	CH ₃ J	NaNH ₂ , NH ₃	28	58	14	12
2	CH ₃ J	NaNH ₂ , toluen	21	62	16	12
3	CH ₃ Br	NaOH aq, kat. ^x	5	89	4	13
4	C ₂ H ₅ Cl	NaOH aq, kat. ^x	<5	>90	3	13
5	C ₂ H ₅ Br	NaNH ₂ , NH ₃	15	70	15	1
6	n-C ₃ H ₇ Br	NaNH ₂ , NH ₃	17	69	14	12
7	izo-C ₃ H ₇ Br	NaNH ₂ , NH ₃	7	90	3	12
8	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaNH ₂ , NH ₃	31	33	30	9
9	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaOH aq, kat. ^x	22	50	19	13
10	(C ₆ H ₅) ₂ CHCl	NaNH ₂ , NH ₃ ; NaOH aq kat. ^x	0	100	0	9,13

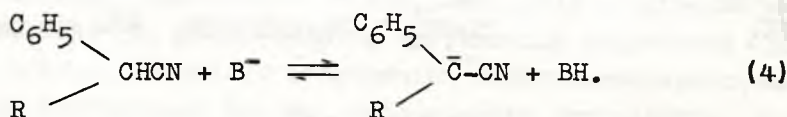
^x Katalityczna metoda alkirowania, katalizatorami są niektóre czwartorzędowe związki amoniowe, najczęściej stosuje się chlorek trójetylobenzyloamoniowy (chlorek TEBA) [14].

W miarę przebiegu reakcji wzrasta stężenie produktu alkiłowanego (II), który podobnie jak I może spełniać rolę kwasu, w związku z czym ustala się równowaga (3a)



Powstały anion II^- reaguje z czynnikiem alkiłującym tworząc produkt dwualkiłowany (III).

Anion II^- może powstać również w reakcji II z zasadą B^- , jeśli występuje ona w nadmiarze lub też równowaga (2a) nie jest przesunięta w prawo.



Tak więc w mieszaninie reagującej obecne są dwa aniony nityryli I^- i II^- , i o tym, z którym reagować będzie czynnik alkiłujący (R-X) decyduje ich względne stężenie i aktywność.

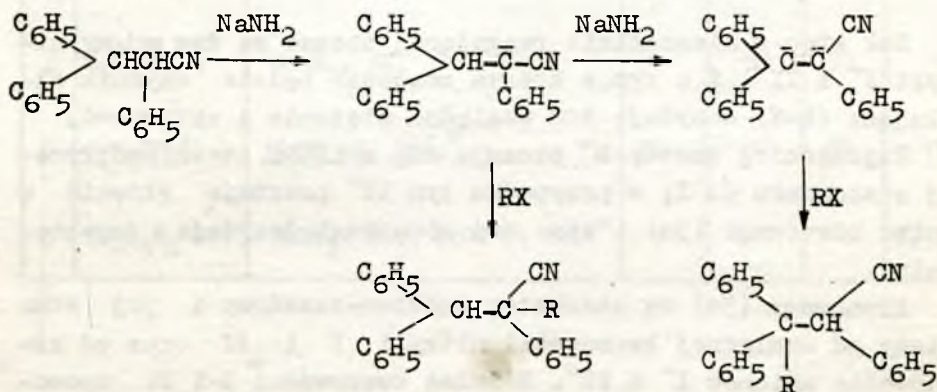
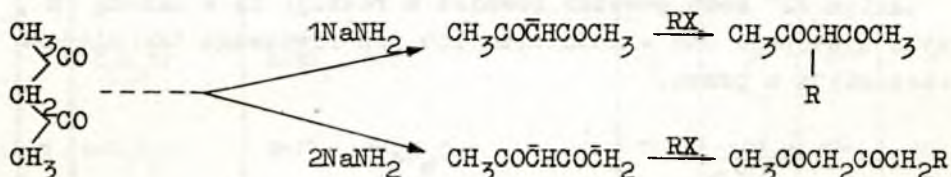
Najczęściej zasadę B^- stosuje się w ilości stechiometrycznej w stosunku do I, w przypadku tym II^- powstaje głównie w wyniku równowagi (3a) i stan tej równowagi decyduje o jego stężeniu.

Równowaga (3a) ma charakter kwasowo-zasadowy i jej stan zależy od względnej kwasowości nityryli I i II oraz od zasadowości anionów I^- i II^- . Różnica kwasowości I i II spowodowana jest obecnością w cząsteczce II podstawnika R-, który zmienia gęstość elektronową grupy metynowej i zmniejsza jej dostępność przestrzenną. Najczęściej R- jest podstawnikiem alkiłowym, który zmniejsza kwasowość II w porównaniu z I. Wsku-

tek tego równowaga (3a) przesunięta jest w lewo, nawet mimo znacznie większego stężenia II, które rośnie w miarę przebiegu reakcji (2b). Dzięki temu w przypadku halogenków alkirowych dwaalkilowanie zachodzi na ogół w niewielkim stopniu.

Znane są jednak liczne przypadki [15]- [17], gdy podstawnik R- powoduje zwiększenie kwasowości, przez co równowaga (3a) przesuwana się w prawo. Ma to istotny wpływ na przebieg reakcji alkirowania.

O różnicy aktywności anionów I⁻ i II⁻ decyduje również rodzaj podstawnika R-. Punktem wyjściowym w dyskusji tego zagadnienia jest szereg prac Hausera na temat alkirowania dwuanionów organicznych. W pracach tych wykazano, że niektóre związki zdolne są do odszczepiania pod wpływem nadmiaru zasady kolejno dwóch protonów tworząc dwuaniony, które w reakcji z czynnikiem alkirowującym tworzą produkty różne od związków otrzymanych drogą alkirowania monoanionów np.: [18], [19].



Podobne zjawiska obserwowali również inni autorzy [20][21].

Z tych wyników można wyciągnąć następujący wniosek: jeśli w cząsteczce występują dwa ugrupowania zdolne do odszczepiania

nia protonów pod wpływem zasad z różną łatwością, to w dwuanionie powstałym pod wpływem nadmiaru zasady alkilowaniu ulega to ugrupowanie, od którego oderwanie protonu następuje w drugiej kolejności (mniej kwasowe). Świadczy to o jego większej aktywności. Stosując ten wniosek do nitryli tworzących monoaniony, można przypuszczać, że aniony nitryli mniej kwaśnych będą w reakcji z halogenkami alkilowymi bardziej aktywne od anionów nitryli bardziej kwaśnych.

Istotną rolę odgrywają również czynniki przestrzenne tak w pierwszym jak i w drugim etapie reakcji alkilowania. Zmniejszając dostępność przestrzenną II w porównaniu z I, podstawnik R- utrudnia powstawanie II^- w reakcji z zasadą, a jednocześnie utrudnia również odpowiednie zbliżenie anionu II^- do czynnika alkilującego R-X, obniżając tym samym jego aktywność w tej reakcji.

Z rozważań tych wynika, że oddziaływania elektronowe podstawnika R mają w obu etapach reakcji alkilowania kierunek przeciwny: aktywujący i dezaktywujący lub dezaktywujący i aktywujący, gdyż podstawniki elektronodonorowe (głównie alkilowe), utrudniając powstawanie anionu, zmniejszają aktywność nitryli w reakcji 3a, lecz powodują zwiększenie aktywności powstałego anionu, natomiast podstawniki elektronoakceptorowe, ułatwiające powstawanie anionu, jednocześnie zmniejszają jego aktywność.

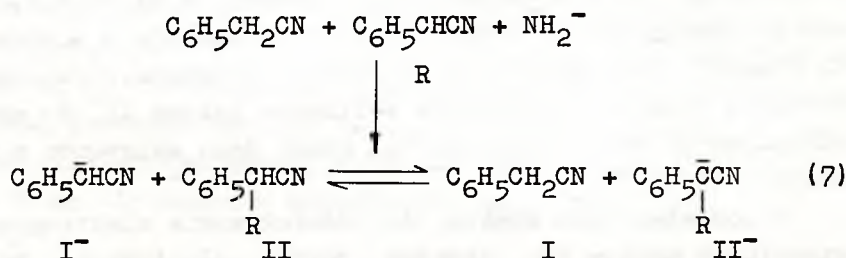
Oddziaływania przestrzenne podstawnika R- powinny okazać dezaktywujący wpływ na oba etapy reakcji (3a i b) powstawanie anionu i jego reakcję z czynnikiem alkilującym.

Rozważania te można stosować przede wszystkim w przypadku układów jednorodnych, w których nitryle I i II ich aniony I^- i II^- oraz R-X znajdują się w roztworze, dzięki czemu równowagi 2a, 3a i 4 ustalają się bez przeszkód. Układy takie występują przy pracy w ciekłym amoniaku, który jest dobrym rozpuszczalnikiem pochodnych sodowych nitryli [22].

Zasadą najbardziej odpowiednią do stosowania w ciekłym amoniaku jest amidek sodowy; jego znaczna zasadowość powoduje, że równowaga 2a ($B^- = NH_2^-$) przesunięta jest w prawo, nawet w przypadku nitryli dwualkiloctowych, wykazujących nieznaczną kwasowość [23].

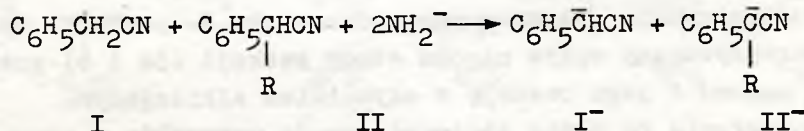
Badania kinetyczne w ciekłym amoniaku przedstawiają znaczne trudności doświadczalne, a omawiane reakcje zachodzą na ogół z dużą szybkością; dlatego też porównanie kwasowości nitryli I i II i aktywności ich anionów przeprowadzono drogą konkurencyjnego alkilowania.

W wyniku zmieszania w ciekłym amoniaku dwóch nitryli I i II i amidku sodu w stosunku molowym 1:1:1; przemianie w anion ulec może tylko połowa łącznej liczby cząsteczek nitryli; ustala się przy tym równowaga



Względne ilości I^- i II^- zależą od różnicy kwasowości I i II, w postaci anionu znajduje się nitryl o większej kwasowości i on też po dodaniu czynnika alkilującego $\text{R}'\text{-X}$ wstąpi w reakcję tworząc $\text{I-R}'$ lub $\text{II-R}'$.

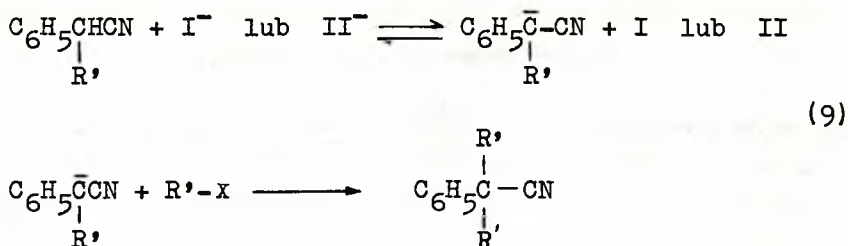
Natomiast w mieszaninie I, II i amidku sodu w stosunku 1:1:2 wszystkie cząsteczki nitryli utworzą aniony (I^- i II^-)



Po dodaniu do takiej mieszaniny 1 mola czynnika alkilującego $\text{R}'\text{-X}$, w reakcję wstąpi głównie anion bardziej aktywny¹.

W przypadku alkilowania mieszaniny I^- i II^- halogenkiem alkilowym $\text{R}'\text{-X}$ może się ustalić równowaga między produktem alkilowania nitrylu I a anionami I^- i II^- , co w konsekwencji powoduje powstawanie symetrycznej pochodnej dwualkilowej I-go.

¹ Na kierunek reakcji wpływa oczywiście również rodzaj $\text{R}'\text{-X}$. W przypadku łatwo reagujących czynników alkilujących różnice w aktywności anionów odgrywają mniejszą rolę.

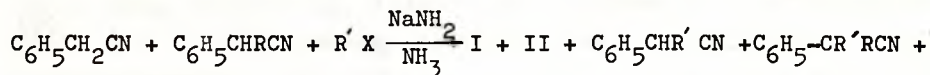


Wyniki uzyskane podczas konkurencyjnego alkiłowania fenylacetonytrylu i jego pochodnych potwierdziły przytoczone wyżej rozważania. Zostały one przedstawione w tab.2.

Doświadczenia 1-6 wykazują wpływ elektronodonorowych grup alkiłowych (C_2H_5 - i izo- C_3H_7 -) w obu etapach reakcji alkiłowania: powstawaniu anionów i ich dalszej reakcji z halogenkiem alkiłowym. We wszystkich przypadkach wobec 1 mola NaNH_2 następowało alkiłowanie fenylacetonytrylu (I) a wobec dwóch moli - II. Doświadczenia 3-6 ($\text{R}=\text{izo-}\text{C}_3\text{H}_7$ -) wykazują wyraźny efekt przestrzenny drugorzędowej grupy izopropylowej w reakcji anionu z $\text{R}'\text{-X}$, niezależnie od wspomnianych wyżej wpływów elektrostatycznych. Przeszkody przestrzenne są szczególnie wyraźne w doświadczeniach 5 i 6, w których czynnikiem alkiłującym ($\text{R}'\text{-X}$) był bromek izo-propylu. Jednakże elektrostatyczny wpływ grupy izo- C_3H_7 -, zwiększający aktywność anionu II^- , jest silniejszy niż dezaktywujące przeszkody steryczne, co wynika z faktu, że podczas alkiłowania I i II ($\text{R} = \text{izo-}\text{C}_3\text{H}_7$ -) bromkiem izo-propylu wobec 2 moli NaNH_2 reagował głównie II.

W przeciwieństwie do podstawników alkiłowych elektronoakceptorowa grupa fenylowa ułatwia powstawanie anionów, zmniejszając jednocześnie ich aktywność. Podczas alkiłowania mieszaniny I i II ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ -) bromkiem etylu wobec 1 mola NaNH_2 reaguje bardziej kwaśny dwufenylacetonytryl (II), natomiast wpływ elektronowy grupy C_6H_5 - dezaktywujący anion, w połączeniu ze stwarzanymi przez nią przeszkodami sterycznymi powodował, że alkiłowanie takiej mieszaniny wobec 2 moli NaNH_2 dało niezmiennony II i produkty alkiłowania I (w wyniku ustalenia się równowagi typu (9) powstała pewna ilość pochodnej dwualkiłowej I). Z ogólnego bilansu wynika, że alkiłowanie II nastąpiło w 1-2% (dośw. 7 i 8).

Wyniki konkurencyjnego alkirowania

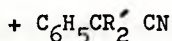


I

II

III

IV



V

Nr	R w $C_6H_5CHR'CN$	R'X	NaNH ₂ moli	Skład otrzymanej mieszaniny % molowe				
				I	II	III	IV	V
1	C ₂ H ₅	iso-C ₅ H ₁₁ Br	1	10	50	35	5	
2	C ₂ H ₅	iso-C ₅ H ₁₁ Br	2	44	14	7	39	
3	izo-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁ Br	1	8	92 ^b			
4	izo-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁ Br	2	73	27 ^b			
5	izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇ Br	1	5		95		
6	izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇ Br	2	32		42.5	25.5	
7	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ Br	1	91		9 ^b		
8	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ Br	2	22		55 ^b		23
9	II=CH ₃ CN	izo-C ₅ H ₁₁ Br	1	2		98		
10	II=CH ₃ CN	izo-C ₅ H ₁₁ Br	2	52		0	29+12 ^c	
11	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅ Br	1	32		68 ^b		
12	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅ Br	2	70		20 ^b		10
13 ^d	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅ Br	1	85		15 ^b		
14 ^d	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅ Br	2	30.5		69.5 ^b		
15	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ Br	NaOH + chlo- rek TEBA	94		6 ^b		
16	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ Br	NaOH + chlo- rek TEBA	10.3		87.4	2.3	

a) wyjściowa mieszanina zawiera równomolowe ilości I i II

b) niżej wrzące nityle wydzielano drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i analizowano chromatograficznie

c) wydajność dwualkirowanego acetonitrylu

d) nitylem I był 2-fenylbutyronitryl.

Podobnie silny elektronoakceptorowy wpływ grupy fenylowej obserwowano podczas konkurencyjnego alkiłowania mieszaniny I i acetonitrylu bromkiem izo-amylu (doświadczenia 9 i 10). W obecności 1 mola NaNH_2 reagował wyłącznie I, natomiast wobec 2 moli NaNH_2 powstała mieszanina izoamylacetonytrylu, dwuizoaamylacetonytrylu i I. Pochodna izoamylowa fenylacetonytrylu nie powstawała.

Aby wyjaśnić, czy znaczne dwualkiłowanie chlorkiem benzylu spowodowane jest większą kwasowością II ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$) w porównaniu z I, przeprowadzono alkiłowanie mieszaniny tych nitryli wobec 1 i 2 moli NaNH_2 (doświadczenia 11 i 12). W pierwszym przypadku reagował głównie I, a w drugim II, co świadczy o tym, że podstawnik benzylowy, podobnie jak alkiłowy, obniża kwasowość nitrylu. Jednak, jak wykazały doświadczenia 13 i 14 (alkiłowanie mieszaniny 2-fenylbutyronitrylu ($\text{II R} = \text{C}_2\text{H}_5$) i 2,3-dwufenylopropionotrylu ($\text{II R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) podstawnik benzylowy obniża kwasowość w mniejszym stopniu niż alkiłowy (wobec 1 mola NaNH_2 reaguje głównie $\text{II R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$, wobec 2 moli NaNH_2 2-fenylbutyronitryl).

Następnie przeprowadzono konkurencyjne alkiłowanie metodą katalityczną. W doświadczeniach tych zbadano dwie pary nitryli I i II ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5^-$) doświadczenie 15 oraz I i II ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5^-$) doświadczenie 16. W obu przypadkach w reakcję alkiłowania wstąpiły związki o wyższej kwasowości, w pierwszym przypadku był to fenylacetonytryl (I), w drugim dwufenylacetonytryl ($\text{II R} = \text{C}_6\text{H}_5^-$). Wyniki te wskazują, że w metodzie katalitycznej, mimo stosowania znacznego nadmiaru roztworu NaOH , aniony powstają pod wpływem małej ilości zasady. Można sądzić, że rolę spełnia wodorotlenek amoniowy, powstały z odpowiedniej soli w stężonym roztworze NaOH . Obecny w znacznym nadmiarze wodorotlenek sodowy w sposób ciągły regeneruje wodorotlenek amoniowy. Taki przebieg reakcji wyjaśnia większą selektywność metody katalitycznej w porównaniu z metodami stosującymi stechiometryczne ilości zasady.

Jak wykazano wyżej, ilość produktu dwualkiłowanego (III) zależy od względnych stężeń I^- i II^- oraz ich aktywności. Równowaga 3a, która określa względne stężenia I^- i II^- , zależy od różnicy kwasowości nitryli I i II, ta zaś z kolei od rodzaju podstawnika R- w II. Aktywność II^- również zależy od R-. Wpły-

wy elektronowe podstawnika R- na kwasowość nitryli i na aktywność ich anionów mają kierunek przeciwny i kompensują się wzajemnie w sumarycznej reakcji alkirowania, przy czym stopień tej kompensacji trudno jest ustalić.

Wynika stąd wnioszek, że o rozmiarach dwualkirowania I halogenkiem alkirowym R-X (gdy R- jest podstawnikiem elektrodonorowym) decydują raczej efekty przestrzenne.

Natomiast, gdy w wyniku alkirowania wprowadza się podstawnik elektroakceptorowy, zwiększający kwasowość nitrylu II w porównaniu z I, równowaga 3a w miarę wzrostu ilości II przesunęta jest w prawo, wskutek czego stężenie II^- przewyższa I^- . W przypadkach takich dwualkirowanie następuje w znacznym stopniu, a nieraz pochodnej monoalkirowej nie udaje się otrzymać [17].

Uzyskane w tej pracy wyniki pozwalają sprecyzować sposoby postępowania umożliwiające otrzymanie zadowolających wydajności nitryli monoalkirowanych.

1. W przypadku, gdy podstawnik wprowadzany R- zmniejsza kwasowość nitrylu, alkirowanie należy prowadzić w taki sposób, aby równowaga 3a była przesunięta w lewo, lub też aby zapobiec ustalaniu się tej równowagi.

Pierwszy warunek można spełnić stosując nadmiar alkirowanego nitrylu I w stosunku do zasadowego czynnika kondensującego¹ (stały nadmiar fenyloacetonitrylu I w stosunku do niewielkiej ilości zasady amoniowej jest właśnie przyczyną wysokiej selektywności metody katalitycznej), drugi - przeprowadzając alkirowanie w rozpuszczalnikach typu eteru lub węglowodorów, w których ze względu na słabą rozpuszczalność pochodnych sodowych, równowaga 3a ustala się wolniej niż w ciekłym

¹ Użycie w reakcji etylowania 20% nadmiaru fenyloacetonitrylu (I), w stosunku do ilości równomolowej, zmniejsza ilość powstałej pochodnej dwuetylowej z 15% do 5%. Decydujący wpływ względnych ilości I i $NaNH_2$ na ilość produktu dwualkirowanego wykazało etylowanie 1 mola fenyloacetonitrylu 1 molem bromku etylu wobec 1,8 mola $NaNH_2$. W układzie takim stężenie anionów II^- ($R=C_2H_5$) powstających w reakcji 3a i 4a jest znaczne, co w połączeniu z ich większą aktywnością powoduje, że produktem reakcji była mieszanina równomolowa fenyloacetonitrylu I i 2-fenylo-2-etylobutyronitrylu (III) z domieszką 1-2% II.

T a b l i c a 3

Stopień dwualkiłowania fenyloacetonitrylu (I) w zależności od względnych ilości substratów i sposobu prowadzenia reakcji

Nr	RX	Rozpuszczalnik	Moli			Skład mieszaniny po alkiłowaniu w % mol.		
			I	NaNH ₂	RX	I	II	III
1	C ₂ H ₅ Br	NH ₃	1	1	1	15	70	15
2	C ₂ H ₅ Br	NH ₃	1.2	1	1	6 ^a	89	5
3	C ₂ H ₅ Br	NH ₃	1	1.8	1	48	2	50
4	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NH ₃	1	1	1	31	37	32
5	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NH ₃ b	1	1	2	29	43	28
6	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	eter b	1	1	2	21	59	20

a) po odliczeniu nadmiaru I; Mieszanina po alkiłowaniu zawierała I 22%, II 74%, III 4%

b) pochodną sodową nitrylu dodano do roztworu R-X.

amoniaku². Pewną ilustracją tych rozważań są wyniki przedstawione w tab.3.

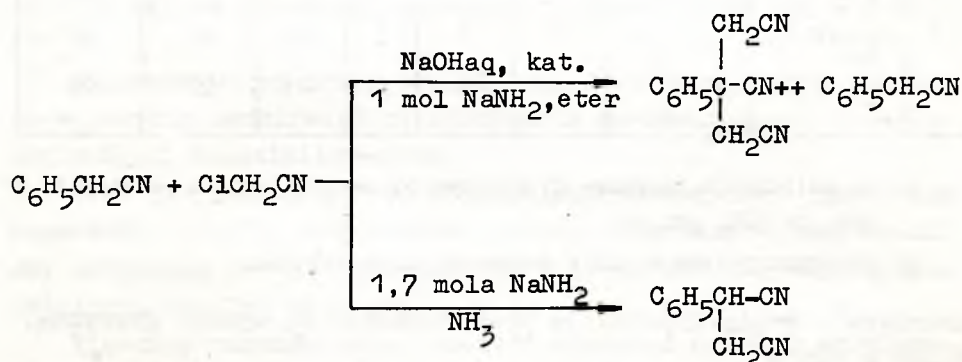
2. W przypadku, gdy wprowadzany podstawnik (np. grupa cyjanometylowa, alkiłowanie chloroacetonitrylem) powoduje zwiększenie kwasowości nitrylu, reakcję należy prowadzić wobec nadmiaru amidku sodowego i w możliwie niskiej temperaturze². Reakcja przebiega wg równania 3a lub 4, w wyniku czego powstający II przekształca się w II⁻. Nadmiar użytej zasady prze-

¹ Doświadczenie, w którym do nadmiaru takiego aktywnego czynnika alkiłującego jak chlorek benzylu dodawano pochodną sodową I, przeprowadzone w ciekłym amoniaku, nie wykazało istotnej zmiany w ilości produktu dwualkiłowanego w porównaniu ze zwyczajną procedurą. Świadczy to, że równowaga kwasowo-zasadowa 3a ustala się znacznie szybciej niż reakcja anionu I⁻ z chlorkiem benzylu. Wyraźne zmniejszenie ilości produktu dwualkiłowanego nastąpiło, gdy reakcję przeprowadzono w eterze zamiast w ciekłym amoniaku.

² W niskiej temp. reakcja biegnie wolniej, dzięki czemu w większym stopniu uwidacznia się różnica aktywności anionów.

kształca I, powstały w wyniku równowagi 3a z powrotem w anion I⁻. Znajdujące się obok siebie aniony I⁻ i II⁻ konkurują ze sobą w reakcji z chloroacetonytrylem, przy czym w alkirowanie wstępuje bardziej aktywny I⁻, dzięki czemu powstaje głównie produkt monoalkilowany (II).

Rozważania te zyskały pełne potwierdzenie doświadczalne na przykładzie alkirowania fenylacetonytrylu chloroacetonytrylem. Dotychczas, w wyniku kondensacji tych związków zarówno metodą katalityczną [17], jak i wobec NaNH₂ w eterze [16] otrzymano wyłącznie produkt dwualkirowania - nitryl β -fenylotrójkarballilowy (III R=-CH₂CN) produktu monoalkilowanego - nitrylu fenylbursztynowego nie udawało się otrzymać

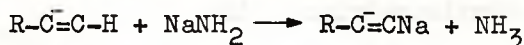


Stosując w tej reakcji nadmiar NaNH₂ w stosunku do pozostałych substratów (1,7 mola) i prowadząc alkirowanie w temperaturze -65°-70° uzyskano produkt monoalkilowany - nitryl fenylbursztynowy (II, R=-CH₂CN) z wyd. 41% obok niewielkiej ilości nitrylu β -fenylotrójkarballilowego (9%).

3. WINYLOWANIE POCHODNYCH FENYLOACETONITRYLU

W porównaniu z wiązaniami podwójnymi węgiel - węgiel w olefinach, które dzięki obecności pary ruchliwych elektronów π, łatwo przyłączają czynniki elektrofilowe jak proton lub kationy organiczne, wiązania potrójne w związkach acetylenowych wykazują znacznie mniejszą tendencję do reakcji z takimi czynnikami, natomiast bardzo charakterystyczne jest dla nich przyłączenie czynników nukleofilowych.

Ten fakt wyjaśnia się znacznie mniejszą polaryzowalnością dwóch par π - elektronów tworzących chmurę elektronową symetryczną względem osi wiązania $\text{-C}\equiv\text{C-}$, przy czym jej gęstość jest największa w środku wiązania [26], [27]. Tłumaczy to również kwasowość atomu wodoru związanego z węglem acetylenowym - czyli możliwość stosunkowo łatwego odrywania jego w postaci protonu przez cząsteczkę zasady. Obie te właściwości stanowią o najciekawszych i najważniejszych działach chemii acetylenu: reakcjach związków zawierających atom wodoru przy wiązaniu acetylenowym ($\text{-C}\equiv\text{C-H}$) z silnymi zasadami i przyłączaniu czynników nukleofilowych do wiązania potrójnego. Przykładem reakcji typu pierwszego może być alkilowanie pochodnych sodowych acetyleny, reakcja Reppego, Faworskiego itd. [27]-[29] np.

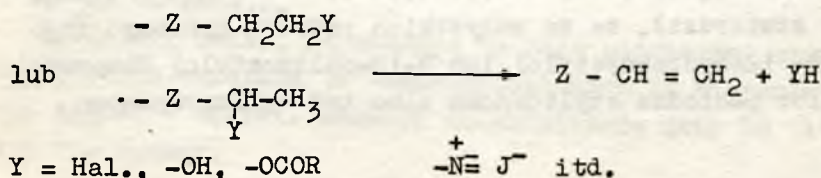


Typowym przykładem przyłączania nukleofilowego do wiązania potrójnego jest reakcja winylowania alkoholi, fenoli, amin, amidów, imidów, merkaptanów [30]-[32].

Otrzymywane tą drogą pochodne O, N i S winylowe (estry i etery winylowe, N-winyloamidy, imidy i aminy oraz tioetery winylowe) stanowią cenne półprodukty w produkcji wielu polimerów, znajdujących duże zastosowanie w przemyśle, medycynie i życiu codziennym.

Duża aktywność chemiczna takich związków winylowych pozwala na stosowanie ich w wielu różnorodnych syntezach [31], [33].

Poza metodą bezpośredniego winylowania acetylenem, znanych jest wiele innych sposobów wprowadzania grupy winylowej. Polegają one na otrzymywaniu w pierwszym etapie podstawionych pochodnych etylowych (α lub β) i następnej eliminacji cząsteczki wody, halogenowodoru itp.



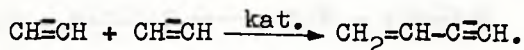
lub wprowadzaniu grupy winylowej drogą reakcji z bromkiem winylomagnezowym [34], [35].

Metody te, aczkolwiek szeroko stosowane w syntezie, mają mniejsze znaczenie praktyczne.

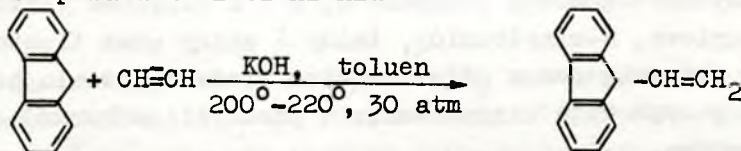
Osobny problem stanowi synteza pochodnych C- winylowych, poza nielicznymi wyjątkami, otrzymywanych drogami okrężnymi. Omówienie metod syntezy pochodnych C- winylowych znajduje się w monografii K o l e s n i k o w a [36].

W odróżnieniu od O-, N- i S- winylowania przykłady bezpośredniego C- winylowania związków organicznych acetylenem są bardzo nieliczne.

Jako najważniejsze praktycznie przykłady tej reakcji można uważać przyłączenie cyjanowodoru do acetylenu dające akrylonitryl oraz dimeryzację acetylenu, która jest przemysłową metodą syntezy winyloacetyleny [32]



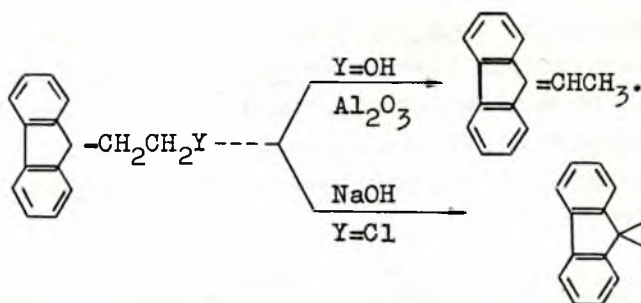
W 1941 r. Karpuchin uzyskał patent na bezpośrednie winylowanie fluorenu acetylenem wobec wodorotlenku potasu w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu



Wynik ten cytowany kilkakrotnie przez S z o s t a k o w s k i e g o [33] został znacznie później opisany w publikacjach [37], [38] i rozszerzony na przykłady indenu, acenaftenu i antracenu.

Jednakże po bliższej analizie wyniki Karpuchina w przypadku fluorenu budzą istotne wątpliwości. Problemem syntezy 9-winylofluorenu zajmował się w 1951-1952 r. G r e n h o w [39], [40] który stwierdził, że we wszystkich próbach syntezy tego związku z 9-(2-hydroksyetylo) lub 9-(2-chloroetylo) fluorenu powstają albo pochodna etylidenowa albo też cyklopropanowa

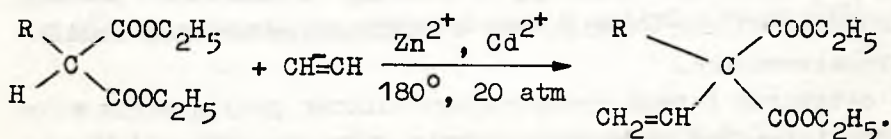




Powstawanie pochodnej etyldenowej, zamiast izomerycznej winylowej, związane jest prawdopodobnie z łatwą izomeryzacją tej ostatniej do wygodniejszej energetycznie etyldenowej. Izomeryzacja taka zachodzi szczególnie łatwo w warunkach alkalicznych [41]



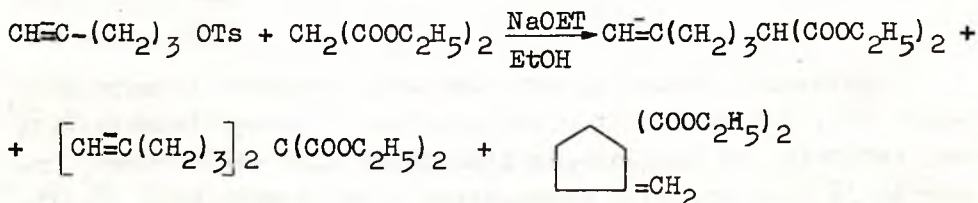
Drugim przykładem bezpośredniego C- winylowania acetylenem jest, opisane w patencie Reppego i Seefeldera [42] a następnie w publikacji [43], przyłączanie estrów kwasów alkilomalonowego, alkilocyjanoctowego, alkiloacetylooctowego i karbometoksykloalkanonów do acetyleny, zachodzące w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności stearynianów Cd i Zn



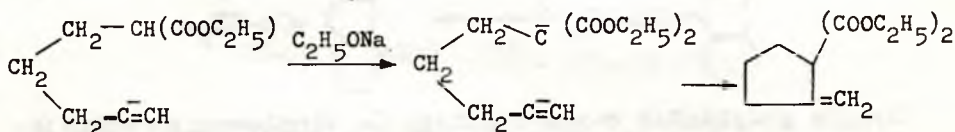
Wydajności tej reakcji wahały się w granicach 20 - 80 %. Pod ciśnieniem atmosferycznym reakcja wymagała dłuższego czasu (ponad 40 godz.).

Seefelder uważa, że reakcja ta jest pierwszym przykładem przyłączenia związków β -dwukarbonylowych do wiązania potrójnego węgiel - węgiel. Reakcję tę katalizują jony Zn lub Cd, lecz nie zasady.

Jednakże już w 1953 r. E g l i n t o n [44] zaobserwował, że w wyniku alkirowania estru malonowego tosyłanem pentyn-4-olu-1 obok normalnych produktów mono- i dwualkirowania, powstaje również i związek pierścieniowy - produkt wewnątrzcząsteczkowego przyłączenia anionu estru malonowego do wiązania acetylenowego



Reakcja cyklizacji następuje zgodnie ze schematem

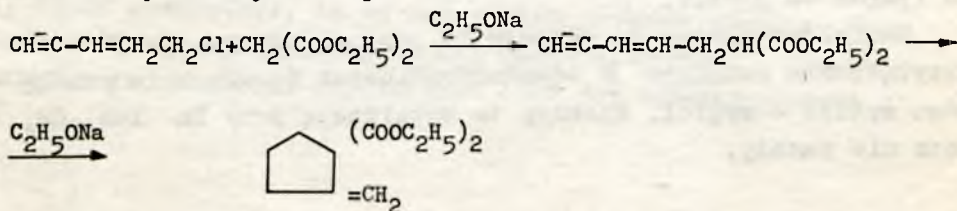


gdyż wydzielony uprzednio produkt monoalkirowany pod wpływem alkoholu ulega cyklizacji, podczas gdy dwualkirowany pozostaje niezmienny.

Eglinton przeprowadził w związku z powyższym próby przyłączenia anionu estru metylmalonowego do acetylenu, zakończyły się one jednak niepowodzeniem.

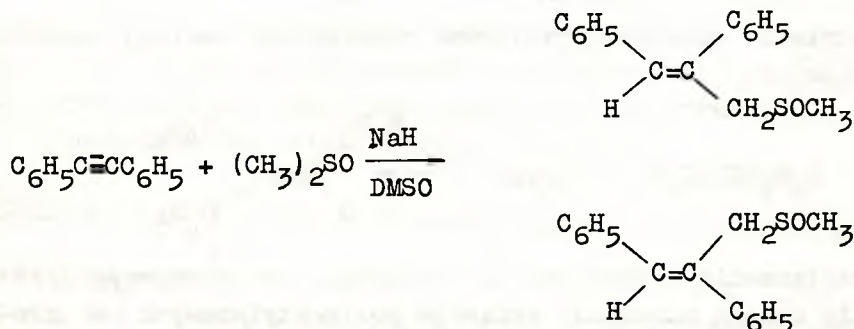
Wyniki Eglintona wskazują na znaczne ułatwienie reakcji przyłączenia anionu do wiązania acetylenowego wskutek zbliżenia przestrzennego.

W ostatnich latach wewnątrzcząsteczkowe przyłączenie anionów organicznych do wiązania acetylenowego obserwowali M a w r o w i K u c z e r o w [45]-[47] podczas alkirowania estru malonowego i acetylooctowego halogenkami, zawierającymi układ winyloacetyleny np.



Stwierdzili oni również, że produkt alkilowania dwubromkiem, zawierającym dwupodstawione wiązanie acetylenowe nie ulega dalszej cyklizacji [47].

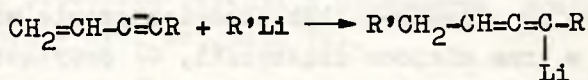
Jak wykazał Iwai [48], anion otrzymany z dwumetylo-sulfotlenku (DMSO) przyłącza się łatwo do dwufenyloacetyleny, tworząc mieszaninę izomerów cis i trans pochodnych stilbenu



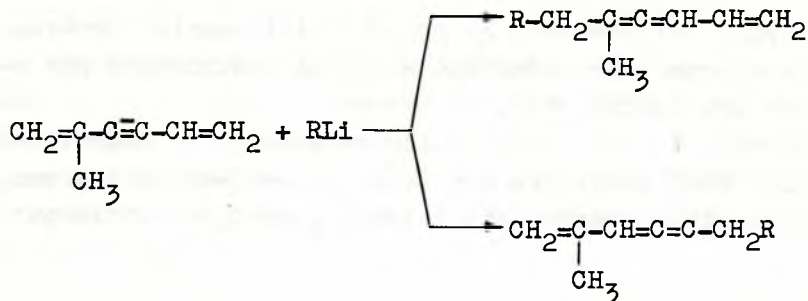
Podobnie zachodzi reakcja z dwufenyloacetylenem.

W cytowanej pracy Iwai stwierdza, że w odróżnieniu od acetyleny fenylacetony fenylacetony nie wstępuje w reakcje ze związkami zawierającymi aktywne grupy metylenowe.

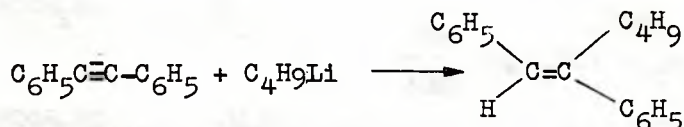
Związki winyloacetylenowe, nie mające wodoru przy węglu acetylenowym, mogą przyłączać pochodne litowe węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych, tworząc odpowiednie pochodne litowe dwuolefin. Przyłączenie następuje w pozycji 1,4 a atom Li skierowuje się do węgla wiązania acetylenowego [49], [50]



W wyniku hydrolizy powstają węglowodory allenowe, a w reakcji z ketonami odpowiednie karbinole itd. W dalszych pracach z tej serii zbadano przyłączenie do dwuwinyloacetylenów np. [51]



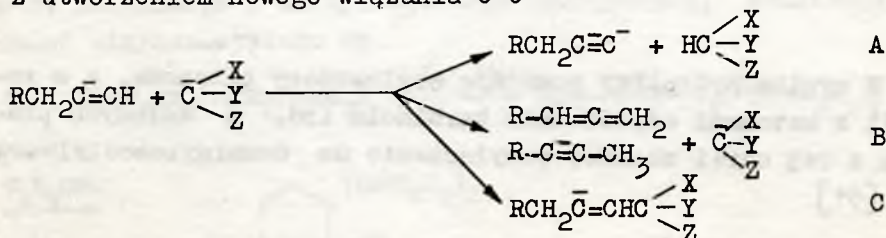
Butylolit może się przyłączać również do dwufenyloacetyleny [52]



Przyłączanie karbanionu do wiązania acetylenowego jest niekiedy etapem przemiany związków poliacetylenowych w aromatyczne [53].

Nukleofilowe przyłączanie do wiązań potrójnych występujących w nietrwałych produktach przejściowych "arynach" jest ostatnio przedmiotem intensywnych badań i licznych publikacji, również i przeglądowych. Uczestniczące w tej reakcji nietrwałe produkty pośrednie nie mogą być wyodrębnione, a ich występowanie stwierdzone jest na podstawie produktów dalszych przemian. Tego rodzaju addycje nie będą tu omawiane.

Związki acetylenowe mające chociaż jeden atom wodoru w sąsiedztwie wiązania potrójnego mogą z silnymi czynnikami zasadowymi jak aniony organiczne, reagować wielokierunkowo: może nastąpić A) ustalenie się równowagi kwasowo-zasadowej z utworzeniem anionu acetylenowego, B) izomeryzacja wiązania acetylenowego do allenowego lub przemieszczenie wiązania acetylenowego w inne miejsce cząsteczki, C) przyłączenie anionu z utworzeniem nowego wiązania C-C

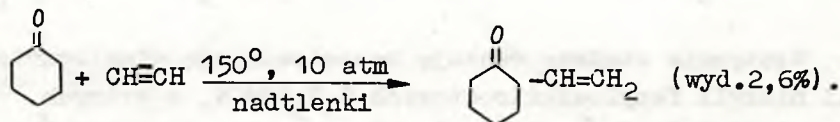


Kierunek reakcji zależy przede wszystkim od rodzaju związku acetylenowego i anionu (jego siły zasadowej i nukleofilowości).

Aniony o dużej zasadowości występujące w C_4H_9Li , C_2H_5MgBr , C_6H_5Na itp. wstępują najczęściej w reakcję typu A, powstający anion acetylenowy można wykryć drogą alkilowania, kondensacji z ketonami lub aldehydami lub karbonizacji. W wyniku neutralizacji takiego anionu (np. wodą) otrzymuje się niezmienny wyjściowy acetylen lub produkt przegrupowany w myśl reakcji B. Aniony o średniej aktywności mogą reagować w kierunkach A, B i C, decydować tu będzie względna kwasowość

$C\equiv C-H$ i $H-C \begin{matrix} \diagup X \\ - Y \\ \diagdown Z \end{matrix}$, nukleofilowość anionu oraz warunki reakcji

Przypadki takie obserwowali *P i e t r o w* [54] oraz *I w a n o w* [55]. W ostatnich latach opisano bezpośrednio C-winylowanie przebiegające wg mechanizmu wolnorodnikowego [56], [57] jednakże jego wydajność jest bardzo niska.



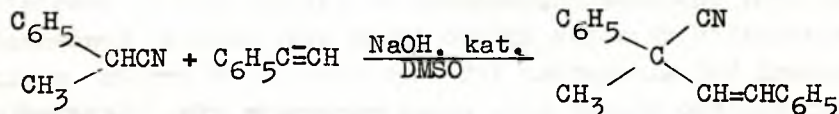
Omówione w poprzednim rozdziale badania wykazały znaczne różnice w aktywnościach anionów otrzymanych z fenyloacetonitrylu, dwufenyloacetonitrylu i nitryli fenyloalkilooctowych, przy czym te ostatnie miały aktywność największą.

Duża aktywność takich anionów w połączeniu z umiarkowaną zasadowością (aniony takie powstają pod wpływem NaOH) sugerowała możliwość przebiegu reakcji z pochodnymi acetylenu lub samym acetylenem w myśl scenatu (C).

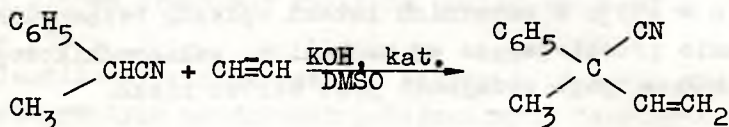
Próby takiej reakcji pomiędzy 2-fenylopropionitrylem a fenyloacetylenem przeprowadzone w warunkach katalitycznego alkilowania (50% wodny roztwór NaOH, chlorek trójetylobenzylamoniowy jako katalizator) dały wynik negatywny.

Wobec tego zmieniono warunki, stosując sproszkowane stałe wodorotlenki i oprócz katalizatora amoniowego dodatek dwumety-

losulfotlenku (DMSO)¹. W tych warunkach następowała energiczna reakcja przyłączenia, w wyniku której otrzymano pochodną 2-fenylowinyłową



Wobec pozytywnego wyniku, uzyskanego w reakcji z fenylacetylenem, przeprowadzono analogiczną reakcję 2-fenylpropionitrylu z acetylenem, która również przebiegała z energicznym efektem cieplnym i dała w wyniku pochodną winylową 2-fenylpropionitrylu



Następnie zbadano reakcję bezpośredniego winylowania serii nitryli fenylalkilooctowych $\text{C}_6\text{H}_5\text{RCHCN}$, w których R-zawierał od 1 do 5 atomów węgla. W miarę wzrostu długości łańcucha węglowego reakcja z acetylenem zachodziła mniej energicznie i dla uzyskania wysokiej wydajności produktu należało proces prowadzić w nieco podwyższonej temperaturze (50-70°). W warunkach takich wydajność pochodnych winylowych przekraczała na ogół 80%. Pewne trudności sprawiało oddzielenie produk-

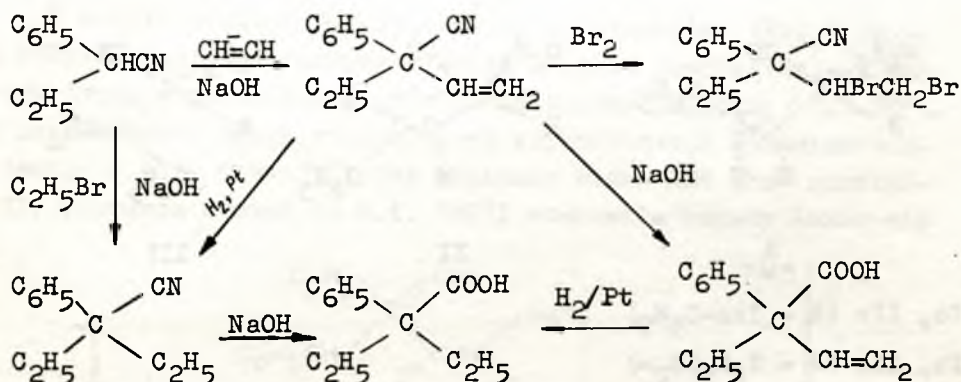
¹ Zastosowanie DMSO jako czynnika sprzyjającego reakcji przyłączenia anionu do wiązania acetylenowego wynikało z następujących przesłanek: W ostatnich latach stwierdzono, że w tzw. aprotonowych rozpuszczalnikach dipolarnych typu dwumetyloformamidu (DMF), dwumetylosulfotlenku (DMSO), sulfolanu (sulfon czterometylenowy) sześciometyloamidu kwasu fosforowego (HMPT) [58]-[60] itd. reakcje związane z heterolityczną dysocjacją wiązań chemicznych zachodzą z szybkością nieporównywalnie większą niż w rozpuszczalnikach konwencjonalnych (eter, węglowodory, alkohole). Szczególnie korzystny wpływ okazują takie rozpuszczalniki na powstawanie anionów organicznych i ich dalsze reakcje. Znaczne przyspieszenie reakcji pod wpływem niewielkiego dodatku DMSO obserwowano również w przypadku katalitycznego alkilowa-

tu winylowania od niewielkich ilości obecnego w mieszaninie poreakcyjnej niezmienionego wyjściowego nitrylu fenylalkilooctowego.

Z uwagi na niewielką różnicę temperatury wrzenia produktu i substratu, ten ostatni usuwano w postaci wysoko wrzącej pochodnej benzylowej [24].

Otrzymane w ten sposób nitryle aryloalkilowinylooctowe miały wyraźny charakter nienasycony (próba z roztworem KMnO_4), przyłączały łatwo brom, tworząc z wysoką wyd. odpowiednie dwubromki. Zarówno związki nienasycone jak i dwubromki miały postać cieczy. Z drugiej strony grupę cyjanową w nitrylach nienasyconych można było hydrolizować glikolowym roztworem NaOH , otrzymując nienasycone kwasy.

Pełny dowód budowy winylowanych nitryli przeprowadzono na przykładzie 2-fenylbutyronitrylu, co ilustruje schemat

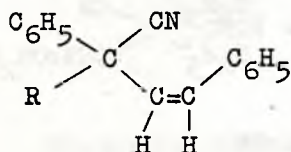
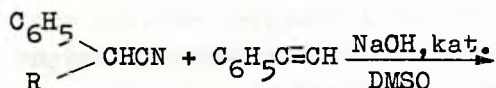


2-fenyl-2-winylobutyronitryl, otrzymany w wyniku winylowania 2-fenylbutyronitrylu, hydrolizowano glikolowym roztworem NaOH do kwasu 2-fenyl-2-winylomasłowego (t.t. 67°), kwas ten uwodorniono następnie nad tlenkiem Pt w metanolu, otrzymując znany kwas 2-fenyl-2-etylomasłowy [61]. W wyniku uwodornienia w analogicznych warunkach 2-fenyl-2-winylobutyronitrylu otrzymano znany nitryl 2-fenyl-2-etylomasłowy, który hydrolizowano do kwasu 2-fenyl-2-etylomasłowego, identycznego z otrzymanym uprzednio drogą uwodorniania. Winylowy nitryl przyłącza brom w roztworze CCl_4 , tworząc ciekły dwubromek, zidentyfikowany na podstawie analizy elementarnej. Identyfikację pozosta-

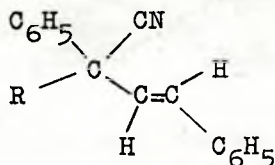
łych otrzymanych nitryli winyloalkilooctowych przeprowadzono w oparciu o wyniki analizy elementarnej, widma w podczerwieni, które zawierały charakterystyczne dla grupy $-C\equiv N$ pasma w zakresie 2240 cm^{-1} [62] oraz produkty przyłączenia bromu.

Reakcja przyłączania nitryli fenylalkilooctowych do fenylacetynu przebiegała jeszcze łatwiej. W przypadkach tych różnica różnica między własnościami fizycznymi substratów i produktów była znaczna, w związku z czym usunięcie ewentualnych niezmiennych substratów nie nastroczało trudności.

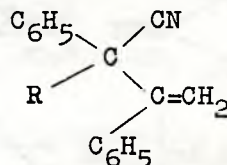
W przypadku fenylacetynu w wyniku przyłączenia mogą powstawać trzy izomeryczne związki



I



II



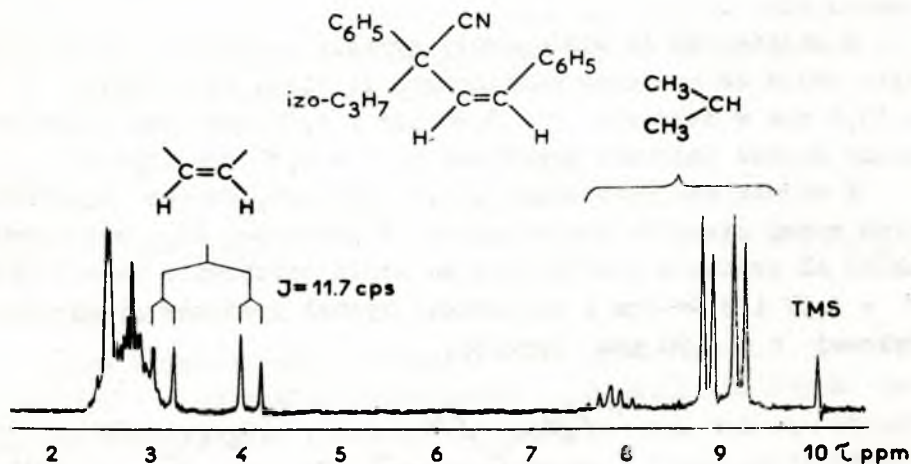
III

Ia, IIa (R = izo-C₃H₇)

Ib, IIb (R = O₆H₅CH₂-)

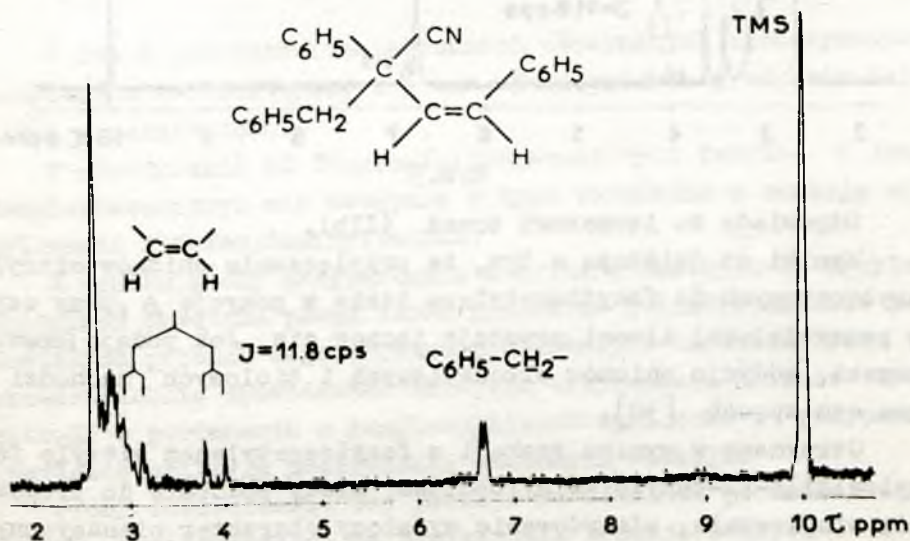
W większości przypadków produkty przyłączenia otrzymano w postaci wysokowrzących cieczy, w związku z czym rozdzielanie ewentualnie występujących izomerów było utrudnione, gdyż nie można było oczekiwać istotnych różnic w temperaturze wrzenia. Gdy R = izo-C₃H₇ - produkt oczyszczony drogą destylacji częściowo zakrzepł, substancja stała krystalizowana z ligroiny miała, jak wykazała analiza widma NMR, budowę cis-2-metylo-3,5-dwufenylo-3-cyjanopentenu-4 (Ia). W widmie NMR występowały sygnały protonów aromatycznych w zakresie 2,7 - 3,2 ppm układu AB protonów winylowych ze stałą sprzężenia $J_{\text{cis}} = 11,7\text{ cps}$ w zakresie 3,3 i 4,2 ppm i grupa sygnałów protonów grupy izo-

-propylowej (rys.1). O budowie cis świadczy wielkość stałej sprzężenia [63].



Rys.1

W wyniku reakcji 2,3-dwufenylopropionotrylu ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$) z fenylacetylenem otrzymano stały produkt przyłączenia, z którego drogą krystalizacji wydzielono główny składnik o t.t. 147° . Z pozostałości drogą wielokrotnej krystalizacji wydzielono substancję o t.t. $119-121^\circ$. Jak wykazały widma NMR obu substancji, pierwsza z nich (o t.t. 147°) stanowiła czysty izomer cis

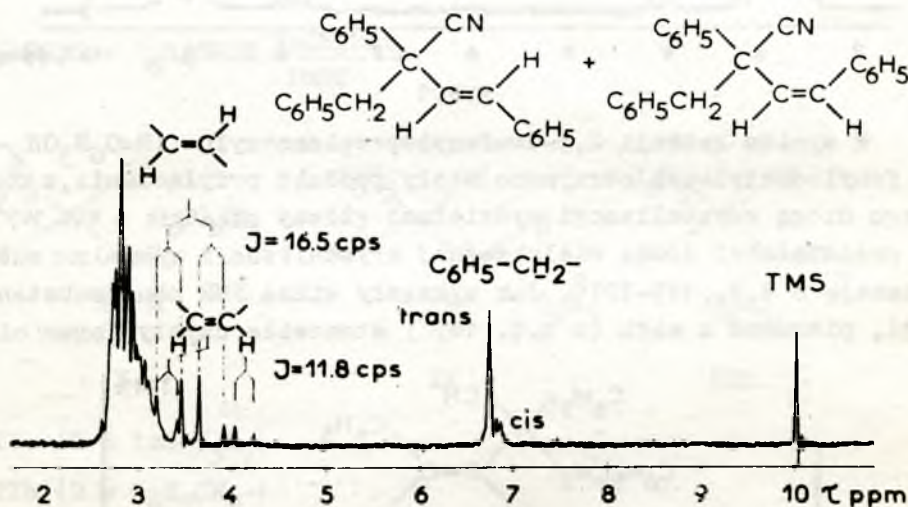


Rys.2

1,2,4-trójfenylo-2-cyjanobutenu-3 (Ib) a druga (t.t.121^o) mieszaninę około 75% trans izomeru (IIb) tegoż związku i 25 % izomeru cis.

W widmie NMR Ib występowały sygnały protonów aromatycznych układ AB protonów olefinowych ze stałą sprzężenia $J = 11,8$ cps w zakresie $\tau = 3,80$ ppm i $4,07$ ppm oraz rozszczepiony sygnał protonów benzylowych $\tau = 6,80$ ppm (rys.2).

W widmie NMR substancji o t.t. 119-121, oprócz wymienionych wyżej sygnałów pochodzących od produktu Ib, występował układ AB protonów olefinowych ze stałą sprzężenia $J=16,5$ cps, $\tau = 3,37$ i $3,74$ ppm i pojedynczy sygnał protonów grupy benzylowej $\tau = 6,70$ ppm (rys.3).



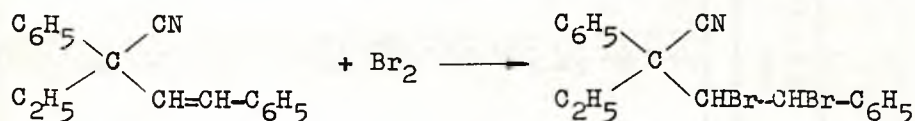
Rys.3

Odpowiada to izomerowi trans (IIb).

Wyniki te świadczą o tym, że przyłączanie anionów nitryli arylooctowych do fenylacetylenu idzie w pozycję β , przy czym w przeważającej ilości powstaje izomer cis. Jak podaje Szostakowski, addycja anionów alkoksylowych i tiolowych zachodzi w ten sam sposób [30].

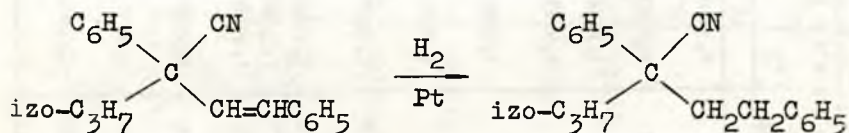
Otrzymane w wyniku reakcji z fenylacetylenem nitryle fenylalkilo-(2-fenyl)-winylooctowe, miały podobnie do produktów winylowania, zdecydowanie wyrażony charakter nienasycony, łatwo przyłączały brom w roztworze CCl₄ i wodór na kataliza-

torze platynowym. W wyniku przyłączenia bromu do nitrylu (I-II) $R=C_2H_5-$ otrzymano mieszaninę diastereoizomerów 3,5-dwufenyl-3-cyano-4,5-dwubromopentanu, związek ten zawiera 3 nierównocenne asymetryczne atomy węgla, wskutek czego występować może w postaci 4 diastereoizomerów



(cis + trans).

Drogą krystalizacji wydzielono dwa produkty (t.t. 114-116° i 143-146°) o składzie elementarnym $C_{18}H_{17}Br_2N$. Dalszych badań nad wydzieleniem pozostałych izomerów oraz budową otrzymanych dwu substancji nie przeprowadzono. Drogą uwodornienia (I-II) $R=izo-C_3H_7-$ otrzymano odpowiednią pochodną 2-fenyletylową



W tab.4 przedstawiono własności otrzymanych nienasyconych pochodnych acetonitrylu, a w tab. 5 niektórych produktów dalszych przekształceń.

W odróżnieniu od fenyloalkiloacetonitryli fenylo- i dwufenyloacetonitryl nie wstępują w tych warunkach w reakcję winylowania i 2-fenylowinylowania.

W wyniku próby przyłączenia fenyloacetonitrylu do fenyloacetyleny powstała pewna ilość produktów polimerycznych. W pozostałych próbach regenerowano niezmienione substraty. Jest to prawdopodobnie spowodowane mniejszą aktywnością anionów tych nitryli w porównaniu z fenyloalkilooctowymi oraz w przypadku fenyloacetonitrylu możliwością ubocznych reakcji.

Próby rozszerzenia tej reakcji na alkilowe pochodne acetyleny, przeprowadzone na przykładzie reakcji heksynu-1 z 2-fenylpropionitrylem, zakończyły się niepowodzeniem. W warun-

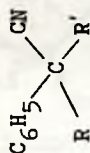
Nitoryle nienasycone otrzymane w reakcji



Nr	R	R	Wyd. %	Własności		Wzór sumaryczny	C.cz.	Analiza	
				t. wrz. °C/mm Hg	n_D^{20}			obl.	otr.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	CH ₃ -	H	83	110/8	1,5158	C ₁₁ H ₁₁ N	157,2	84,0 7,1 8,9	84,0 7,0 8,9
2	C ₂ H ₅ -	H	80	118/16	1,5170	C ₁₂ H ₁₃ N	171,2	84,1 7,6	84,1 7,5
3	C ₃ H ₇ -	H	70	119/7	1,5122	C ₁₃ H ₁₅ N	185,2	84,3 8,1	84,2 7,4
4	izo-C ₃ H ₇ -	H	82	120/8	1,5163	C ₁₃ H ₁₅ N	185,2	84,3 8,2 7,5	84,2 8,2 7,6
5	n-C ₅ F ₁₁ -	H	88	139/8	1,5066	C ₁₅ H ₁₉ N	213,3	84,4 9,0 6,6	84,4 8,9 6,7
6	CH ₃ -	C ₆ H ₅	82	142/1	1,5839	C ₁₇ H ₁₅ N	233,3	87,5 6,5 6,0	87,4 6,5 6,1
7	C ₂ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	94	134/0,7	1,5807	C ₁₈ H ₁₇ N	247,3	87,1 6,9 5,6	87,2 6,7 6,1
8	izo-C ₃ H ₇ -	C ₆ H ₅ -	83	145/0,8 cis, izomer.	1,5782 t. t. 62°	C ₁₉ H ₁₉ N	261,4	87,3 7,3 5,3	87,3 7,2 5,4
9	n-C ₄ H ₉ -	C ₆ H ₅ -	92	151/0,3	1,5659	C ₂₀ H ₂₁ N	275,4	87,2 7,1 5,1	87,3 7,3 5,3
10	n-C ₆ H ₁₃ -	C ₆ H ₅ -	92	170/0,4	1,5559	C ₂₂ H ₂₅ N	303,4	87,2 8,6 4,6	87,3 8,2 5,2
11	CH ₃ - CH ₃ -NCH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅ -	79	152/0,2	1,5712	C ₂₀ H ₂₂ N ₂	290,4	82,7 7,6 9,6	82,6 7,5 9,8
12	C ₆ H ₅ CH ₂ -	C ₆ H ₅ -	98	cis, izomer.	t. t. 147	C ₂₃ H ₁₉ N	309,4	89,3 6,1 4,5	89,3 ^x 6,1 4,8

^x Wyniki analizy mieszaniny izomerów

Produkty przekształceń olefinowych nitryli

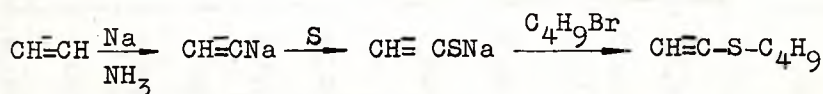


Nr	R	R	Właśności t.wrz. °C/mm Hg	n _D ²⁰	Wzór sumar.	C.cz.	Analizy	
							obl.	otrż.
1	CH ₃ -	-CHBrCH ₂ Br	145/1,3	1,5830	C ₁₁ H ₁₁ Br ₂ N	317,2	C	41,6 42,0
2	C ₂ H ₅ -	-CHBrCH ₂ Br	123/0,1	1,5738	C ₁₂ H ₁₃ Br ₂ N	331,4	C	43,4 43,9
3	n-C ₃ H ₇ -	-CHBrCH ₂ Br	127/0,1	1,5640	C ₁₃ H ₁₅ Br ₂ N	345,4	C	45,3 46,1
4	izo-C ₃ H ₇ -	-CHBrCH ₂ Br	125/0,1	1,5667	C ₁₃ H ₁₅ Br ₂ N	345,4	C	45,3 46,0
5	n-C ₅ H ₁₁ -	-CHBrCH ₂ Br	138/0,1	1,5529	C ₁₅ H ₁₉ Br ₂ N	373,4	C	48,2 48,8
6	C ₂ H ₅	-CHBrCHBrC ₆ H ₅	I t.t. 146 II t.t. 116	a b	C ₁₈ H ₁₇ Br ₂ N	407	C	53,1 53,4
7	CH ₃ -	-CH=CH ₂ ^c	t.t. 64	b	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176,2	C	75,0 74,7
8	C ₂ H ₅	-CH=CH ₂ ^c	t.t. 67	b	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190,2	C	75,8 76,2
9	izo-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	133/0,1	1,5633	C ₁₉ H ₂₁ N	263,4	C	86,7 87,0

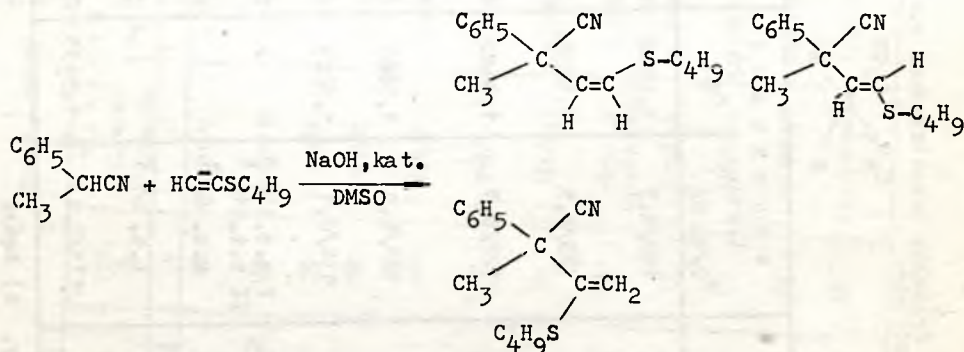
a) z metanolu, b) z ligroiny, c) kwas.

kach stosowanych dla fenylacetonytrylu (NaOH, umiarkowane ogrzewanie 60-70°) regenerowano niezmiennione substraty. Ogrzewanie do wyższej temperatury powodowało hydrolizę nitrylu do amidu. Negatywne wyniki uzyskano również w próbach przyłączenia tego nitrylu do dwufenylacetonytrylu. Nie zmieniło wyników użycie wodoru sodowego zamiast wodorotlenku sodowego.

Natomiast pozytywne wyniki uzyskano w próbach przyłączenia anionów nitryli aryloalkilooctowych do eterów i tioeterów acetylenowych. Tioeter etynylobutylový, otrzymany działaniem siarki i bromku butylu na acetylenek sodu w ciekłym amoniaku [64]



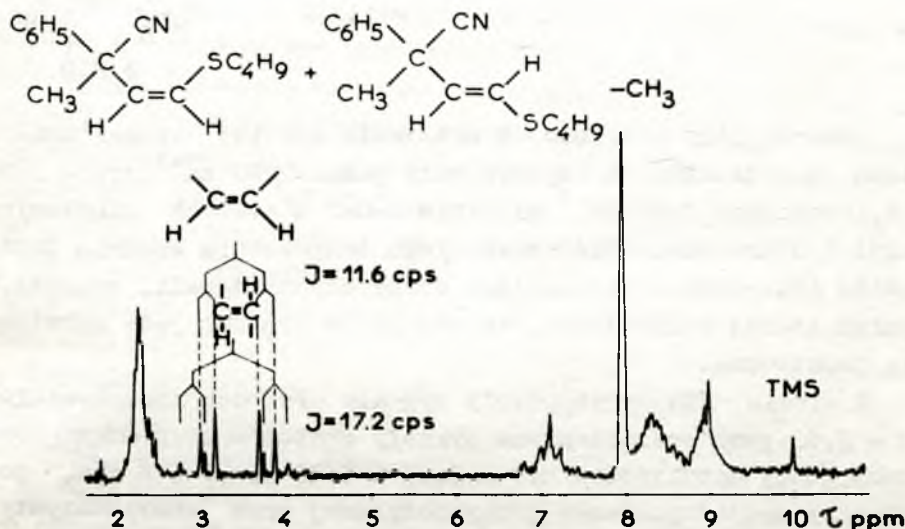
wstępował łatwo w reakcję przyłączenia z 2-fenylpropionitrylem, tworząc oczekiwany cyjanotioeter. Podobnie jak w przypadku fenylacetonytrylu, można było oczekiwać powstawania trzech izomerycznych cyjanotioeterów winylowych



Produkt przyłączenia powstawał z dobrą wydajnością w postaci wysokowrzęcej cieczy o charakterystycznym nieprzyjemnym zapachu. Analiza elementarna potwierdziła wzór $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}$, a widmo w podczerwieni obecność grupy $-\text{C}\equiv\text{N}$ (pasmo 2240 cm^{-1}).

Jak wykazała analiza widma NMR, produkt przyłączenia 2-fenylpropionitrylu do tioeteru etynylobutylový był mieszaniną dwóch izomerów (cis i trans) 2-fenyl-2-(2-tiobutylo) winylpropionitrylu, których zawartość wynosiła odpowiednio około 67% i 33%. Wynika to z obecności w omawianym widmie

oprócz sygnałów protonów aromatycznych i parafinowych, dwóch kwartetów protonów olefinowych z $\tau = 3,6$ i $2,9$ i stałą sprzężenia $J = 11,6\text{cps}$, co odpowiada tioeterowi o konfiguracji cis oraz z $\tau = 3,72$ i $2,68$ ze stałą sprzężenia $J = 17,2\text{cps}$, co odpowiada konfiguracji trans [63] (rys.4). Zawartość izomerów cis i trans została ustalona w oparciu o krzywą całkowania.

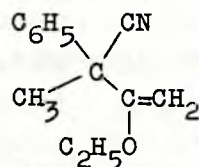
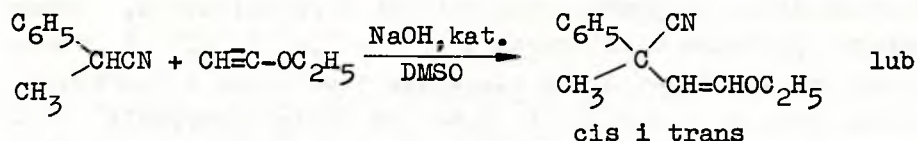


Rys.4

Powstawanie produktów przyłączenia w pozycji β i głównie izomeru cis pokrywa się z danymi A r e n s a [65], który badając przyłączenie do tioeterów etynylowych takich czynników nukleofilowych jak alkoholany, aminy itp. stwierdził, że następuje głównie β przyłączenie i w przeważającej ilości powstaje izomer cis.

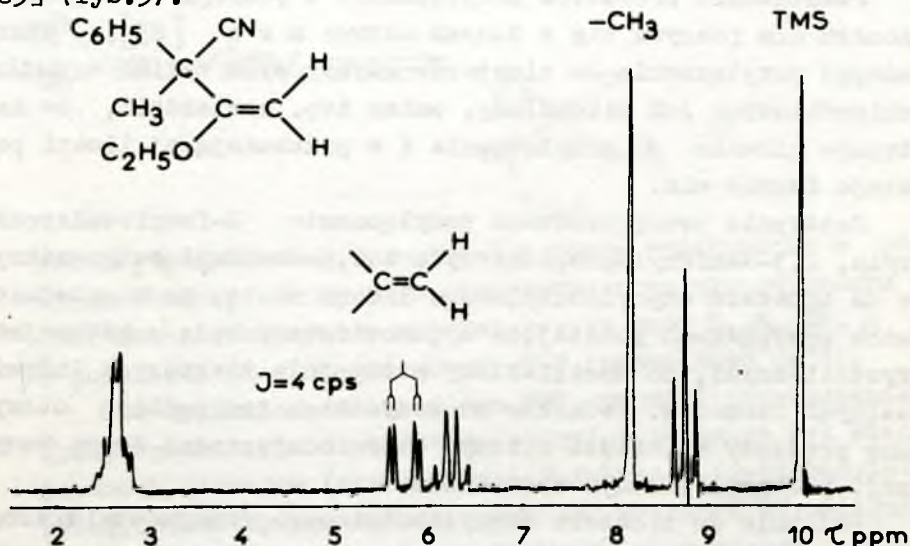
Następnie przeprowadzono przyłączenie 2-fenylwaleronitrylu, 2,3-dwufenylpropionitrylu i 2,3-dwufenylbutyronitrylu do tioeteru etynylobutylowego licząc na to, że w ostatnich dwóch przypadkach powstające cyjanotioetery będą substancjami krystalicznymi, co umożliwiłoby otrzymanie niektórych indywidualnych izomerów. Jednakże we wszystkich przypadkach otrzymano produkty w postaci cieczy, które oczyszczano drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Podobnie do tioeteru etynylobutylowego, etoksyacetylen wstępował w energicznie przebiegającą reakcję przyłączenia z 2-fenylpropionitrylem tworząc cyjanoeter



Budowę jego ustalono na podstawie analizy elementarnej, widma w podczerwieni (występowały pasma 2240 cm^{-1} (grupa $\text{C}\equiv\text{N}$) i b.intensywne 1270 cm^{-1} wiązania $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ w eterach winylowych [62]) i widma NMR. Stosunkowo niska temperatura wrzenia umożliwiła przeprowadzenie analizy drogą chromatografii gazowej, w wyniku której stwierdzono, że otrzymany produkt jest substancją jednorodną.

W widmie NMR występowały sygnały protonów aromatycznych ($\tau = 2,60 \text{ ppm}$), rozszczepione sygnały protonów olefinowych końcowej grupy metylenowej ($\tau = 5,53$ i $5,80 \text{ ppm}$, $J = 4 \text{ cps}$), pojedynczy sygnał protonów grupy metylowej oraz charakterystyczny układ sygnałów pochodzących od protonów grupy etoksylowej [63] (rys.5).



Rys.5

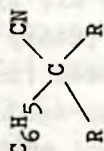
Wynika stąd, że produkt ma budowę 2-fenylo-2-(1-etoksy) winylopropionitrylu, a więc w tym przypadku przyłączenie anionu nitrylowego następuje w pozycji α a nie β , jak to miało miejsce w przypadku fenyloacetyleny i tioeteru acetylenowego. (Podobnie zachodzi przyłączenie do etoksyacetyleny alkoholi i tioli [65]).

W odróżnieniu od alkiowych pochodnych acetyleny, które, jak wykazano na przykładzie n-butyloacetyleny, nie przyłączały w stosowanych warunkach anionów nitrylowych, pochodne winylowe acetyleny wstępowały w reakcję przyłączania. W wyniku reakcji izopropenyloacetyleny¹ z 2-fenylopropionitrylem otrzymano mieszaninę produktów, którą rozdzielono drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem na dwie główne frakcje: 1 - składająca się z produktów przyłączania w stosunku 1:1 i 2 - która wg danych analizy elementarnej stanowiła produkty przyłączania dwóch cząsteczek nitrylu do 1 cząsteczki izopropenyloacetyleny, frakcji 2 bliżej nie badano. Analiza frakcji 1, przeprowadzona drogą chromatografii gazowej, wykazała obecność trzech produktów. Kilkakrotną destylacją frakcyjną udało się wydzielić główny składnik frakcji 1 (stanowiący ok. 70%), który z danych chromatograficznych zawierał około 5% domieszek (substratu i produktów izomerycznych), analiza elementarna zgodna dla produktu przyłączania $C_{14}H_{15}N$. Widmo w podczerwieni, oprócz pasma grupy nitrylowej (2240 cm^{-1}) zawierało intensywne pasmo 1970 cm^{-1} , charakterystyczne dla wiązania allenowego [62], co sugeruje przyłączenie w pozycji 1.4. Uwzględniając możliwość addycji 1,2 i 1,4 w wyniku przyłączania w stosunku 1:1 powstawać może 5 izomerycznych produktów:

¹ Izopropenyloacetylen otrzymano odwodniając dwumetyloetynylokarbinol kwasem p-toluenosulfonowym wg Carothera [66].

T a b l i c a 6

Produkty przyłączenia nitryli do pochodnych acetyleny



Nr	R	R'	wyd.	W i a s n o ś c i t. wrz. 20 °C/mm Hg n _D	Wzór sumar.	C.cz.	A n a l i z y obl. otrz.
1	CH ₃ -	-CH=CHSC ₄ H ₉	74	144/0,2 1,5453	C ₁₅ H ₁₉ NS	245,3	C 73,4 H 7,3 N 5,7 73,3 7,3 5,9
2	C ₃ H ₇ -	-CH=CHSC ₄ H ₉	68	151/0,2 1,5397	C ₁₇ H ₂₁ NS	273,4	C 74,7 H 8,5 N 5,1 75,0 8,3 5,3
4	C ₆ H ₅ CH ₂ -	-CH=CHSC ₄ H ₉	78	178/0,2 1,5799	C ₂₁ H ₂₃ NS	321,4	C 78,5 H 7,2 N 4,3 78,4 7,3 4,8
5	C ₆ H ₅ CH- CH ₃	-CH=CHSC ₄ H ₉	64	188/0,4 1,5809	C ₂₂ H ₂₅ NS	335,4	C 78,8 H 7,5 N 4,2 78,8 7,4 4,8
6	CH ₃ -	CH ₂ =COC ₂ H ₅	66	134/9 1,5094	C ₁₃ H ₁₅ NO	201,2	C 77,6 H 7,5 N 7,0 77,8 7,4 7,9

Krzywa całkowania wykazała, że względna intensywność tych sygnałów jest jak 37:14:14:44 czyli 5,2:2:2:6,2. Przedstawione dane pozwalają przypisać otrzymanemu produktowi budowę 3-metylo-5-fenylo-5-cyjanoheksadienu-1,2 (4). Niewielką niezgodność w liczbie protonów aromatycznych i metylowych należy przypisać domieszkom substratu lub też innemu izomeru (rys.3).

Powstawanie produktu 4 jest również najbardziej prawdopodobne w świetle cytowanych wcześniej prac P i e t r o w a i K o r m e r a [49], [50] którzy stwierdzili, że organiczna część związku litoorganicznego przyłącza się do węgla olefinowego a atom litu do acetylenowego.

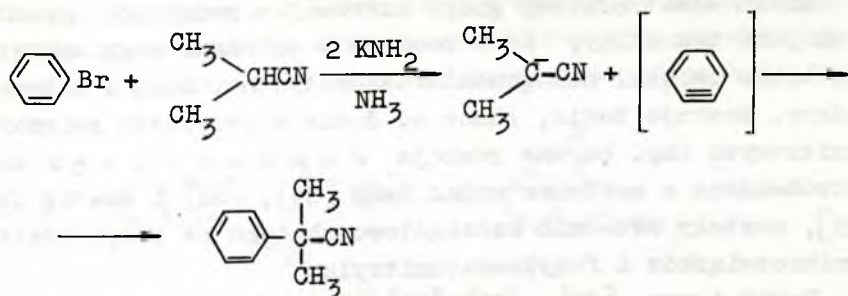
Pozostałych dwóch izomerów występujących w niewielkiej ilości nie udało się dotychczas otrzymać w stanie dostatecznie czystym.

4. NITROARYLOWANIE POCHODNYCH FENYLOACETONITRYLU

Jak wykazano w poprzednich pracach, drogą katalitycznego alkilowania nitryli arylooctowych można otrzymać wiele cennych produktów [67]. Oprócz halogenków alkilowych [13], [24] i dwuchlorowcoalkanów [68], [69] jako czynniki alkilujące można stosować estry halogenokwasów, halogenonitryle [70], chlorki dwualkiloaminoalkilowe [13], [24] a nawet związki tak nietrwałe w warunkach reakcji jak α -chloroetery [71].

Obecnie przedstawię wyniki badań nad zastosowaniem związków halogenonitroaromatycznych jako czynników alkilujących nitryle arylooctowe.

Specyficzne własności pierścienia benzenowego powodują, że związki halogenoaromatyczne wstępują z trudem w reakcje podstawienia nukleofilowego. Pod wpływem silnych czynników zasadowych chloro-, bromo lub fluoropochodne benzenu przekształcają się w nietrwałe produkty przejściowe - aryiny, które natychmiast ulegają dalszym przemianom. W niektórych przypadkach wynik jest taki, jak gdyby nastąpiło normalne alkilowanie np. [72], [73]

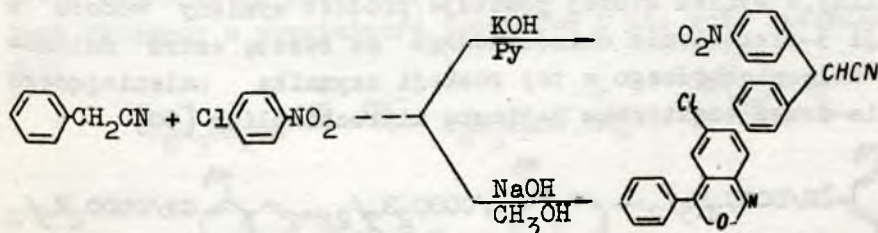


natomiast, gdy w pierścieniu obecny jest drugi podstawnik, powstaje mieszanina produktów izomerycznych¹.

Obecność w pierścieniu grup elektrofilowych, szczególnie w pozycji para i orto w stosunku do atomu chlorowca, ułatwia jego podstawienie nukleofilowe zarówno w reakcji z aminami, jak i anionami nieorganicznymi i organicznymi.

Szczególnie silny wpływ okazuje grupa nitrowa, wskutek czego atom chlorowca w związkach halogenonitroaromatycznych względnie łatwo ulega podstawieniu nukleofilowemu w reakcji z anionami alkoksylowymi, hydroksylowymi, tiolowymi, aminami itd. [76] [77].

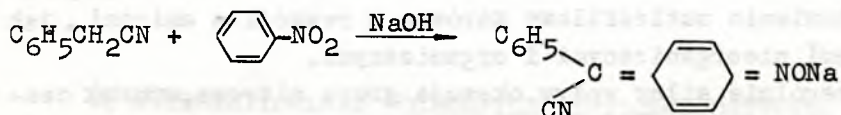
Przykłady takiej reakcji z udziałem anionów estru cyjanooctowego lub malonowego są nieliczne [78], [79]. Jedynym znanym przykładem reakcji związków chloronitroaromatycznych z anionami mononitryli jest opracowana przez Davisa [80] synteza p-nitrofenylofenylacetonytrylu drogą kondensacji fenylacetonytrylu z p-nitrochlorobenzenem przeprowadzanej wobec sproszkowanego KOH w pirydynie; reakcja ta przeprowadzona wobec NaOH w metanolu daje fenylchloroantranil



¹ Chemia arynów skupia ostatnio duże zainteresowanie [74], [75].

Efekt elektrofilowy grupy nitrowej w związkach aromatycznych jest tak silny, że w reakcje z anionami mogą występować nie tylko związki halogenonitroaromatyczne, lecz i nitrowęglowodory. Reakcje takie, znane od dawna w przypadku związków polinitrowych (np. barwna reakcja J a n o w s k i e g o m-dwunitrobenzenu z acetonem wobec NaOH [81], [82] i szereg innych [83], zostały ostatnio szczegółowo zbadane na przykładzie mononitrozwiązków i fenylacetonytrylu.

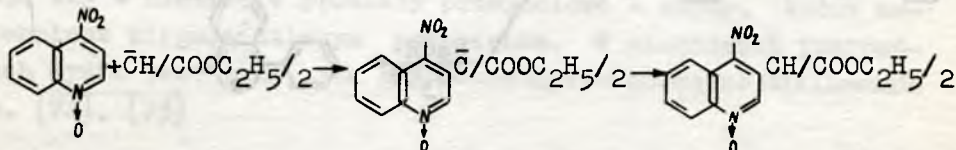
Davis i wsp. [80], [84]-[86] stwierdzili, że wobec NaOH lub KOH fenylacetonytryl reaguje z nitrobenzenem i jego pochodnymi tworząc odpowiednie oksymy fenylcyjanometylenochinonów



Reakcję tę zbadano dla wielu podstawionych pochodnych fenylacetonytrylu i nitrobenzenu. W przypadku, gdy w nitrobenzenie pozycja para jest zajęta, powstają pochodne antranilu a nie oksymy metylenochinonów. Otrzymywane w ten prosty sposób produkty można wykorzystać jako surowce w syntezie wielu związków jak nitrobenzofenony [87], aminofenylowe pochodne fenylacetonytrylu [88] i wiele innych.

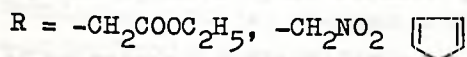
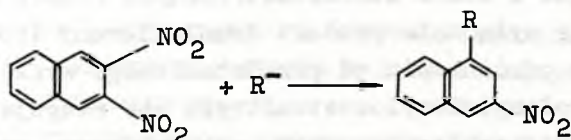
Ostatnio w analogiczny sposób otrzymano tego typu związki zawierające układy heterocykliczne [89].

Przykładem ataku anionu organicznego na nitrozwiązek aromatyczny jest reakcja estru malonowego z N-tlenkiem 4-nitrochinoliny, w wyniku której powstaje produkt wymiany wodoru w pozycji 3-pierścienia chinolinowego na resztę estru malonowego. Rolę niezbędnego w tej reakcji czynnika utleniającego spełnia druga cząsteczka N-tlenku nitrochinoliny [90]



Bardzo interesująco, wygląda opatentowana przez M o r r i s o n a [92] metoda otrzymywania pochodnych nitronafta-

lenu drogą kondensacji 2,3-dwunitronaftalenu z karbanionami. Można sądzić, że reakcja idzie poprzez etap arynu powstającego w wyniku odszczeplenia kwasu azotawego od dwunitronaftalenu.



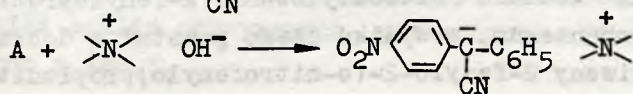
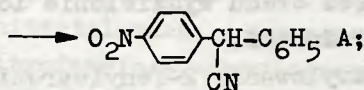
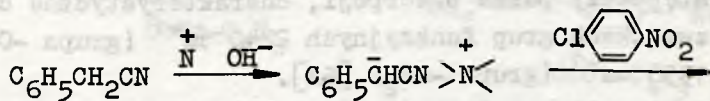
Badania Russella i Janzena wykazały, że wynikiem ataku anionu o średniej mocy zasadowej na cząsteczkę nitrozwiązku aromatycznego jest anionorodnik [92], [93], który może ulegać następnie dalszym przemianom



Wydaje się, że powstawanie anionorodników towarzyszy większości przedstawionych wyżej przemian.

Podczas prób kondensacji fenyloacetonitrylu z p-nitrochlorobenzenem, przeprowadzanych w warunkach katalitycznego alkilowania - wobec 50%-wego roztworu NaOH i chlorku trójetylobenzyloamoniowego, mieszanina reakcyjna przybierała intensywną barwę ciemno-niebieską, lecz nitroarylowanie zachodziło w niewielkim stopniu.

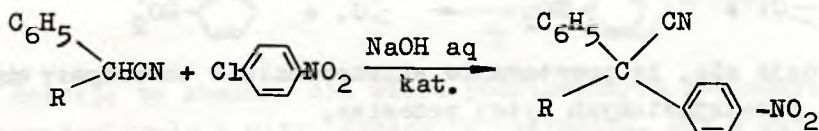
Wydaje się, że przyczyną tego jest znacznie większa kwasowość produktu nitroarylowania (p-nitrofenylofenyloacetonitrylu) w porównaniu z wyjściowym fenyloacetonitrylem, wskutek czego katalizator amoniowy, spełniający rolę aktywnej zasady, jest związany z powstającym produktem i nie może spełniać swej roli



Zbliżone zjawisko występuje podczas alkilowania fenylacetonytrylu chloroacetonytrylem. Wyższa kwasowość produktu w porównaniu z substratem powoduje, że zarówno w metodzie katalitycznej, jak i wobec stechiometrycznych ilości amidku sodu otrzymuje się wyłącznie produkt dwualkilowany (por.str.13).

Jednak w odróżnieniu od przedstawionego wyżej przypadku, anion p-nitrofenylfenylacetonytrylu nie reaguje w tych warunkach z p-nitrochlorobenzenem, wskutek czego reakcja zatrzymuje się.

W przypadku słuszności tych rozważań należało oczekiwać, że nityryle fenylalkilooctowe, które w wyniku kondensacji z p-nitrochlorobenzenem tworzą produkty pozbawione kwaśnego atomu wodoru, a tym samym nie blokujące katalizatora, będą wstępować w katalityczną reakcję



Rzeczywiście, nityryle fenylalkilooctowe, w wyniku energicznie przebiegającej reakcji z p-nitrochlorobenzenem, tworzyły odpowiednie pochodne nitroarylowe z dobrymi wydajnościami.

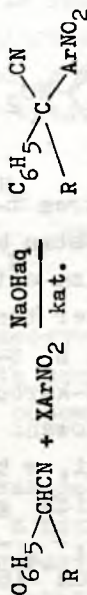
Reakcję nitroarylowania p-nitrochlorobenzenem przeprowadzono z nityrylami: 2-fenylpropionowym, 2-fenylwalerianowym, 2,3-dwufenylpropionowym i dwufenylacetonytrylem otrzymując we wszystkich przypadkach oczekiwane pochodne p-nitrofenylowe. Budowę nityryli p-nitrofenylfenylalkilooctowych ustalono na podstawie analizy elementarnej i widm w podczerwieni, w których występowały pasma absorpcji, charakterystyczne dla obecnych w związkach grup funkcyjnych 2240 cm^{-1} (grupa $-\text{C}=\text{N}$) oraz 1520 i 1350 cm^{-1} (grupa $-\text{NO}_2$) [62].


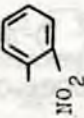
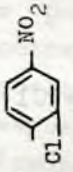
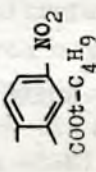
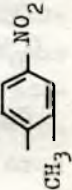
Produkty nitroarylowania różnią się znacznie własnościami fizycznymi od substratów, dzięki czemu wydzielenie ich w stanie czystym nie nastęrczało trudności.

Następnie zbadano nitroarylowanie 2-fenylpropionitrylu o-chloronitrobenzenem, w wyniku czego powstał z dobrą wydajnością oczekiwany 2-fenyl-2-(o-nitrofenyl)propionitryl. Pro-

T a b l i c a 7

Nitroarylowe pochodne fenylacetonytrylu otrzymane w reakcji



Nr	R	-ArNO ₂	X	Wyd. %	Właściwości		Wzór sumaryczny i C.cz.	Analizy	
					t.wrz. °C/mm Hg	t.t		obl.	otrż.
1	CH ₃ -		Cl	82	175°/0,6	77 a	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ 252,2	71,4 4,8 11,1	71,4 4,7 11,2
2	C ₃ H ₇ -	"	Cl	63	185°/0,8	76 a	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ 280,3		10,1
3	C ₆ H ₅ -	"	Cl	71		96 a	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ 314,3		8,9
4	C ₆ H ₅ CH ₂ -	"	Cl	87		95 a	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₂ 328,3	76,8 4,9 8,5	76,8 5,2 8,5
5	CH ₃ -		Cl	53	180°/0,8	74 a	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ 252,2	71,4 4,8	71,8 4,8
6	CH ₃ -		Cl	92		92 a	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ 286,7	62,8 3,9 9,7	63,1 3,7 9,5
7	CH ₃ -		Cl	83		166 b	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ 352,4	68,2 5,7 7,9	68,3 5,5 8,0
8	CH ₃ -		Br	88	155°/0,45	1,5908 ^c	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ 266,2	72,2 5,3 10,6	72,4 5,0 10,6

a) z metanolu, b) z propanolu, c) n₂₀

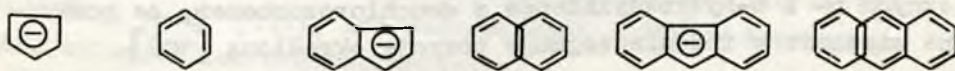
Przedstawione wyniki badań nad katalitycznym nitroarylowaniem pochodnych fenyloacetonitrylu nie mają charakteru wyczerpującego, a stanowią jedynie pewną ilustrację możliwości syntez tą drogą.

Możliwość otrzymania prostą i taną metodą katalityczną z dostępnych związków chloronitroaromatycznych - produktów o złożonej budowie może mieć znaczenie praktyczne, dlatego też metoda katalitycznego nitroarylowania pochodnych fenyloacetonitrylu została opatentowana [4].

5. KATALITYCZNE ALKILOWANIE INDENU

Własności kwasowe cyklopentadienu, indenu i fluorenu spowodowane są szczególną konfiguracją elektronową występującego w tych węglowodorach pierścienia cyklopentadienowego. Anion, powstający w wyniku odszczepienia protonu od pierścienia cyklopentadienowego, ma charakter aromatyczny, spełnia bowiem sformułowaną przez Hückel'a regułę aromatyczności $4n+2\pi$ elektronów. Taka budowa, izoelektronowa w stosunku do benzenu, powoduje znaczną trwałość anionu cyklopentadienowego, a co za tym idzie, względnie znaczną kwasowość samego węglowodoru.

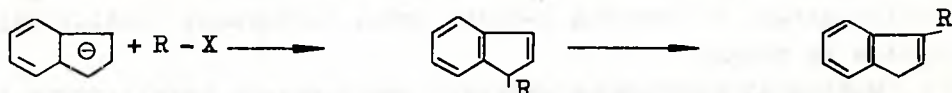
W przypadku indenu i fluorenu pierścienie benzenowe skondensowane z cyklopentadienowym naruszają symetrię anionu, co zmniejsza jego aromatyczność, a tym samym trwałość. W konsekwencji, powoduje to zmniejszenie kwasowości tych węglowodorów



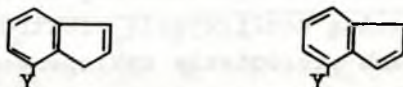
Zmniejszanie się kwasowości węglowodorów w szeregu cyklopentadien > inden > fluoren jest dodatkowym potwierdzeniem tej hipotezy, gdyż wprowadzenie pierścienia aromatycznego powoduje w większości przypadków zwiększenie kwasowości [94], [95].

Anion indenylowy, powstający z indenu pod wpływem czynników zasadowych, ma budowę symetryczną; w reakcji z czynnikiem elektrofilowym jak np. halogenek alkiłowy tworzy produkt, w którym grupa alkiłowa zajmuje pozycję 1. 1-alkiloinden, będący pierwotnym produktem reakcji, w zależności od stosowanych

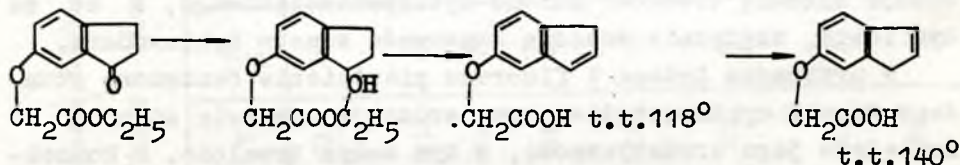
warunków, pozostaje niezmienny lub też ulega przegrupowaniu tworząc 3-alkilinden [60], [96]



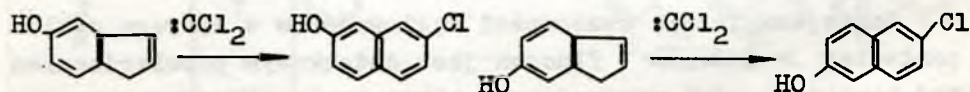
Izomeryzację taką zaobserwował po raz pierwszy, w roku 1915, C o u r t o t [97] na przykładzie alkoholu otrzymanego z bromku indenylomagnezowego i acetonu ($\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{C-OH}$), czym obalił hipotezę T h i e l e g o o oscylacji podwójnego wiązania [98]. Jednakże hipotezę oscylacyjną, w myśl której wiązanie podwójne w pierścieniu cyklopentadienowym indenu nie zajmuje określonej pozycji, podtrzymywał dalej I n g o l d [99], któremu w 1921 r. nie udało się otrzymać izomerów podstawionych w pierścieniu aromatycznym typu



Dopiero w 1943 r. K o e l s c h [100] przeprowadził syntezę izomerycznych pochodnych tego typu, czym udowodnił, że wiązanie podwójne w indenie zajmuje pozycję określoną¹



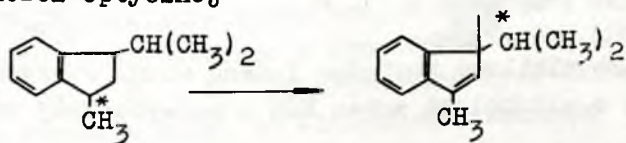
W ostatnich latach wykazano również drogą reakcji izomerycznych 5- i 6-hydroksyindenów z dwuchlorokarbenem, że podwójne wiązanie w indenie zajmuje pozycję określoną [102]



Również i analiza widm NMR indenu i jego pochodnych potwierdza ten wniosek [103], [104].

¹ Pomimo to, w wydany w 1953 r. podręczniku I n g o l d [101] podtrzymuje hipotezę oscylacji wiązania w indenie, prawdopodobnie wskutek nieznamości pracy Koelscha.

Problem izomeryzacji 1-alkilo- na 3-alkiloindeny był ostatnio przedmiotem wielu prac Bergsona i Weidlera [96], [105]-[108]. Stosując metodę wymiany izotopowej, badania skręcalności optycznej i widma NMR ustalili oni mechanizm izomeryzacji katalizowanej zasadami. W zależności od warunków może ona przebiegać poprzez etap anionu - wtedy towarzyszy jej deuterowymiana, lub też drogą wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu nad płaszczyzną pierścienia cyklopentadienowego, zachodzącego bez wymiany izotopowej. Potwierdzeniem ostatniego mechanizmu jest fakt, że podczas izomeryzacji optycznie czynnego 1-metylo-3-izopropylindenu na 1-izopropyl-3-metyloinden nie zachodzi racemizacja, lecz odwrócenie znaku skręcalności optycznej



Według innego mechanizmu zachodzi, zbadana przez Christola [109], izomeryzacja 1-metyloindenu wobec Pd osadzonego na węglu aktywnym. Szybkość tej izomeryzacji jest duża tylko w podwyższonej temperaturze, przy czym towarzyszy jej w niewielkim stopniu uwodornienie.

Alkilowe pochodne indenu otrzymuje się najczęściej drogą alkilowania anionu indenylowego lub przez odwodnienie odpowiednio podstawionych indanoli [96]. Alkilowanie indenu przeprowadzano najczęściej wobec energicznych zasadowych czynników kondensujących jak rozdrobnione metale alkaliczne [110]-[112] oraz amidek sodu [113], lub wodorek sodu [114] w eterze, ksylenie, toluenie lub dwumetoksyetanie.

Dobre wyniki uzyskano również stosując związki metaloorganiczne: fenylsód, butylolit [96], [115] lub bromki alkilomagnezowe [60], [97].

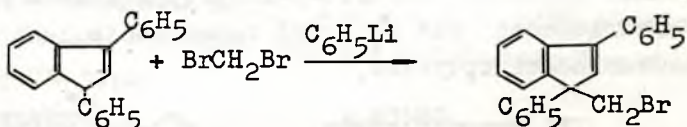
Według danych Marcwala [126] alkilowanie indenu wobec sproszkowanego KOH bez rozpuszczalnika w podwyższonej temperaturze zachodzi z niską wydajnością, lepsze wyniki można uzyskać stosując rozpuszczalniki typu acetalu [117].

W ostatnich latach, w związku ze stwierdzeniem leczniczych własności niektórych aminoalkilowych pochodnych fenylindenów

[118] pojawiło się wiele patentów opisujących alkilowanie 3- i 2-fenyloindenu chlorkami dwualkiloaminoalkilowymi wobec NaNH_2 , NaH i $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ np. [119]- [122].

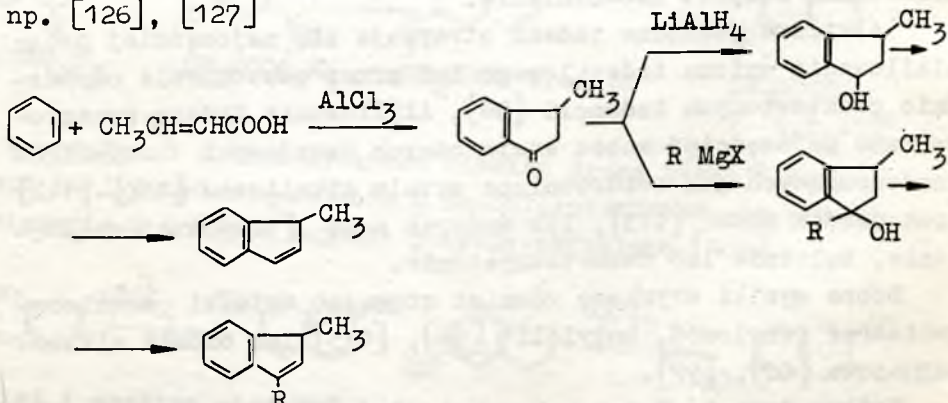
G a n e l l i n [123] stwierdził, że podczas alkilowania 3-fenyloindenu, niezależnie od rodzaju czynnika kondensującego, powstają dwa izomeryczne produkty monoalkilowania obok niewielkiej ilości dwualkilowanych.

Alkilowanie dwuhalogenoalkanami opisał jedynie B a v i n [124] na przykładzie reakcji 1,3-dwufenyloindenu z bromkiem metylenu i chlorkiem benzylidenu [124]

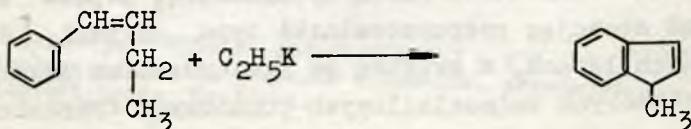


Niektóre alkilowe pochodne indenu można otrzymać w reakcji indenu z alkoholami wobec KOH w podwyższonej temperaturze [125].

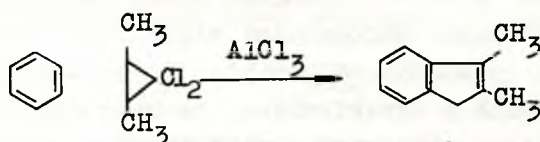
Pierwszym etapem syntezy alkilowych pochodnych indenu poprzez indanole jest synteza odpowiednich indanonów, które następnie drogą redukcji lub reakcji ze związkami metaloorganicznymi przekształca się w indanole, a te z kolei odwadnia np. [126], [127]



Ostatnio opisano syntezę metyloindenu działaniem etylku potasu na butenylobenzen [128]



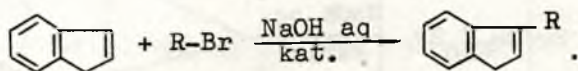
Podstawione indeny otrzymano w kondensacji benzenu z gem-dwuhalogenocyklopropanami [129] np.



oraz drogą odwodnienia dwuarylopinakonów [130].

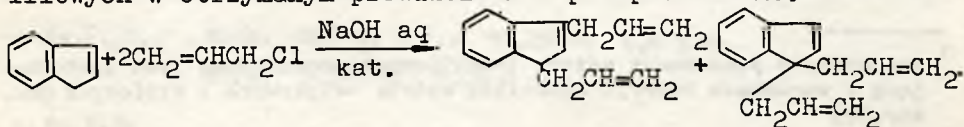
Wstępne próby katalitycznego etylowania indenu bromkiem etylu wykazały, że egzotermiczna reakcja alkirowania zachodzi w warunkach stosowanych wcześniej w przypadku fenyloacetonitrylu (50% wodny roztwór NaOH i chlorek trójetylobenzylamonowy, chlorek TEBA jako katalizator). W trakcie reakcji powstawało nieco ciemno zabarwionych produktów utleniania, utrudniających wydzielenie produktów, w związku z czym dalsze doświadczenia przeprowadzono w atmosferze azotu. Alkirowanie bromkami alkirowymi $C_1 - C_5$ przeprowadzane było wobec znacznego nadmiaru roztworu NaOH, co eliminowało hamujący wpływ jonów Br⁻ [14].

Obecność w mieszaninie reakcyjnej znacznych ilości silnych zasad powodowała, że powstawały wyłącznie znane 3-alkiloindeny; identyfikowano je w oparciu o ich własności fizyczne.



Między temperaturą wrzenia indenu i jego 3-alkilowych pochodnych występują znaczne różnice, dzięki czemu wydzielenie produktów alkirowania w stanie czystym nie nastęrczało trudności. Wydajności produktów wahały się około 60%, przy czym większość niezmienionych substratów można było zregenerować.

Alkirowanie chlorkiem allilu i benzylu zachodziło jeszcze łatwiej, przy czym następowało również i dwualkirowanie. Stosując nadmiar chlorku allilu można było z wysoką wydajnością otrzymać dwualliloinden. Bliższego określenia pozycji grup alilowych w otrzymanym produkcie nie przeprowadzano.



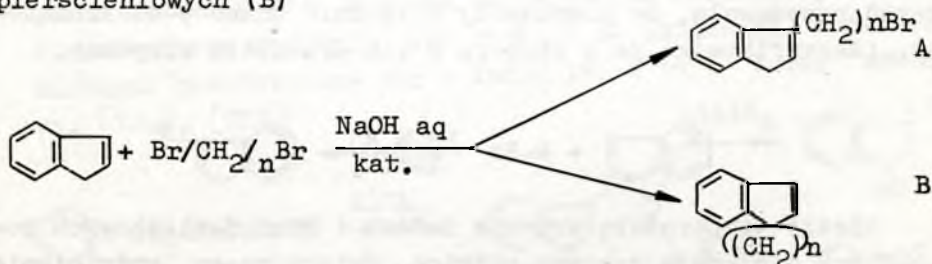
Własności otrzymanych alkiłowych pochodnych indenu przedstawia tab.8.

W następnej serii doświadczeń przeprowadzono alkiłowanie indenu podstawionymi halogenkami alkiłowymi i dwuhalogenoalkanami. Chlorek 2-dwuetyloaminoetylu i 3-dwuetyloaminopropylu reagowały zgodnie z oczekiwaniem, tworząc odpowiednie pochodne aminoalkilowe. Pierwszą z nich otrzymał wcześniej E i s l e b [113], alkiłując inden wobec amidku sodu w toluenie.

Mimo stosowania nadmiaru indenu wydajność alkiłowania broomooctanem t-butylu¹ nie przekraczała 40%, obok oczekiwanego 3-indenylooctanu t-butylu powstawała znaczna ilość wysokowrzających niejednorodnych produktów, prawdopodobnie pochodnych polialkilowanych.

W wyniku hydrolizy produktu monoalkilowanego powstał znany kwas 3-indenylooctowy, otrzymany uprzednio reakcją R e f o r m a t s k i e g o z indanonu i broomooctanu etylu [130a]

Duże zainteresowanie budziło alkiłowanie indenu dwuhalogenoalkanami. W tych przypadkach można było oczekiwać powstania dwóch głównych typów związków: halogenoalkilowych (A) i pierścieniowych (B)



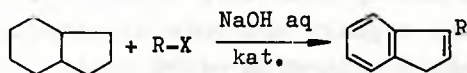
Badania przeprowadzono z dwubromkami $\text{Br}/\text{CH}_2/\text{n}/\text{Br}$ $n=2,3,4,5$, bromkiem propylenu ($n=2$) i eterem 2,2'-dwuchlorodwuetylowym. Kierunek reakcji zależał przede wszystkim od wartości n , gdy $n = 2$ i 4 powstawały związki pierścieniowe o budowie spiroanowej (B), a gdy $n = 3$ i 5 oraz z eterem dwuchlorodwuetylowym - produkty halogenoalkilowe (A).

Budowa spiro[cyklopentano-1,1-indenu]B, $n = 4$ wynikała z następujących dowodów: analiza elementarna zgodna dla wzoru

¹ Konieczność stosowania estrów t-butylowych spowodowana jest następującą w warunkach reakcji hydrolizą estrów metylowych i etylowych (por. str.50)

T a b l i c a 8

Alkirowe pochodne indenu otrzymane w reakcji



Lp.	R-X	Wyd. %	Własności		Własności lit.		Lit.
			t.wrz. °C/mm Hg	n_D^{20}	t.wrz. °C/mm Hg	n_D^{20}	
1.	CH ₃ Br	62	66/8	1,5581	75/10	1,5596	96
2.	C ₂ H ₅ Br	71	83/9	1,5536	102/16	1,5560	60
3.	n-C ₃ H ₇ Br	68	105/7	1,5482	a		
4.	izo-C ₃ H ₇ Br	53	101/7	1,5472	99/9	1,5467	96
5.	n-C ₄ H ₉ Br	63	117/9	1,5409	102/8	1,5412	60
6.	izo-C ₅ H ₁₁ Br	57	121/7	1,5338	b		
7.	CH ₂ =CHCH ₂ Cl	73	107/8	1,5654	118/18	1,5642	60
8.	CH ₂ =CHCH ₂ Cl	67	138-144/10	1,5511	c		
9.	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	40	122/0,2	1,6096	120/0,4 ^d		96
10.	(C ₆ H ₅) ₂ CHCl	76	114 ^e		115 ^e		97

a. C₁₂H₁₄ C.cz. 158,2; obl.: 93,0% C; 7,0 % H;
otrz.: 92,6% C; 7,1% H

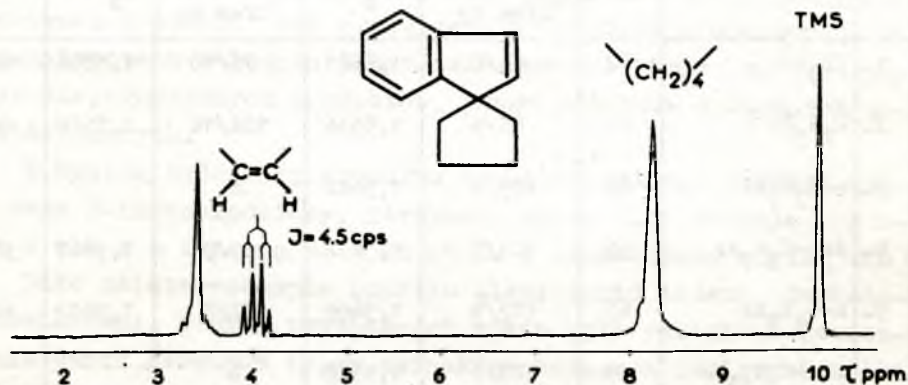
b. C₁₄H₁₈ C.cz. 186,3; obl.: 90,2% C; 9,8 % H;
otrz.: 89,7% C; 9,9% H

c. C₁₅H₁₆ C.cz.: 196,2; obl.: 91,7% C; 8,3 % H;
otrz.: 91,5% C; 8,5% H

d. C₁₆H₁₄ C.cz. 206,3; obl.: 93,2% C; 6,8 % H;
otrz. 92,8% C; 7,0% H

e. t.t.

$C_{13}H_{14}$, związek nie wstępował w dalsze reakcje alkirowania i cyjanoetylowania, w reakcji z nadmiarem bromu w czterochlorku węgla powstawał trwały dwubromek $C_{13}H_{14}Br_2$. W widmie NMR (B) $n = 4$ występowały sygnały protonów aromatycznych, kwartet układu AB protonów olefinowych pierścienia ($\tau = 4$ i $4,16$ ppm, $J = 4,5$ cps) cyklopentadienowego i pojedynczy sygnał protonów pierścienia cyklopentanowego $\tau = 8,3$ ppm (rys.7)

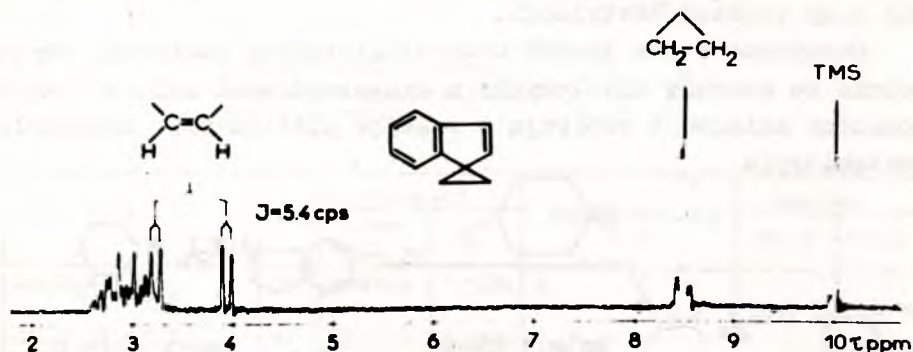


Rys.7

W podobny sposób udowodniono budowę produktu alkirowania indenu bromkiem etylenu - spiro [cyklopropano-1,1-indenu] B, $n = 2$. W jego widmie NMR (rys.8) występowały sygnały protonów aromatycznych, układ AB protonów olefinowych $\tau = 3,25$ i $3,92$ ppm, $J = 5,4$ cps oraz sygnał protonów pierścienia cyklopropanowego ($\tau = 8,5$ ppm).

Powstawanie związków cyklopropanowych w reakcji katalitycznego alkirowania indenu bromkiem etylenu i propylenu wskazuje na wyraźną różnicę własności anionów powstałych z indenu i fenyloacetonitrylu. W ostatnim przypadku, w próbach katalitycznego alkirowania bromkiem i chlorkiem etylenu, następowało wyłącznie odszczepianie halogenowodoru, powstawał bromek (lub chlorek) winylu, a nitryl pozostawał niezmienny [68]. Odszczepianie bromowodoru następuje również i podczas alkirowania indenu, lecz w przypadku bromku etylenu w niewielkim stopniu (w większym w przypadku bromku propylenu, co obniża wydajność produktu alkirowania, tym niemniej osiąga ona 24%).

Wyniki te są pewnym zaskoczeniem, gdyż większa zasadowość anionu indenylowego (pK_a indenu = 21 [95] w porównaniu z anio-



Rys. 8

nem fenyloacetonitrylu ($pK_a = 15,7$ [131]) sugerowała w pierwszym przypadku większą tendencję do odszczepiania halogenowodoru. Przypuszczenie to wynikało z licznych opisanych w piśmiennictwie obserwacji, zgodnie z którymi zwiększenie zasadowości anionu sprzyja odrywaniu halogenowodoru [70], [99] oraz z faktu, że mniej zasadowy anion dwufenyloacetonitrylu wstępuje z bromkiem etylenu w reakcje alkiłowania w przypadkach, gdy bardziej zasadowe aniony fenylo i fenyloalkiloacetonitryli wywołują odszczepianie halogenowodoru [79].

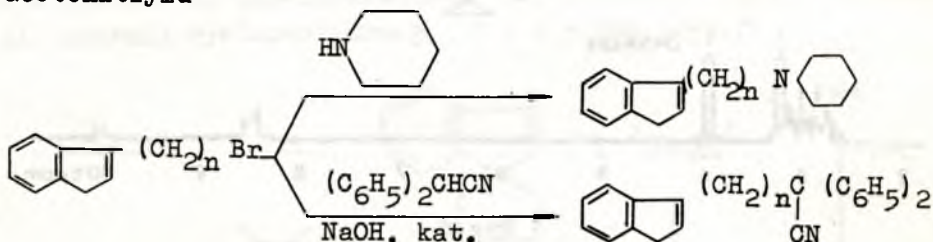
Należy zatem sądzić, że nukleofilowość anionu indenylowego jest większa niż anionu fenyloacetonitrylu.

Znaczne różnice między indenem a fenyloacetonitrylem występowały również w przypadku alkiłowania 1,3-dwubromopropanem, 1,5-dwubromopentanem i eterem 2,2'-dwuchlorodwuetylowym. Katalityczne alkiłowanie fenyloacetonitrylu tymi dwuhalogeno-związkami daje produkty pierścieniowe obok (w dwóch pierwszych przypadkach) związków bromoalkilowych. Natomiast w przypadku indenu udało się otrzymać wyłącznie pochodne bromoalkilowe i odpowiedni chloroeter, powstawania związków pierścieniowych nie stwierdzono.

Nawet doświadczenia przeprowadzane w warunkach sprzyjających cyklizacji (rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej benzenem) oraz próby cyklizacji otrzymanego uprzednio 3-/5-bromopentylu/indenu nie dały produktu cyklicznego. W pierwszym przypadku

otrzymano głównie pochodną bromoalkilową, w drugim prawdopodobnie produkty międzycząsteczkowej kondensacji, rozkładające się przy próbach destylacji.

Otrzymane w ten sposób bromoalkiloindeny zachowują się podobnie do bromków alkilowych: z drugorzędowymi aminami tworzą pochodne aminowe i wstępują w reakcje alkirowania dwufenyloacetonitrylu



Reakcje te oraz wyniki analizy elementarnej posłużyły jako dowód budowy bromoalkiloindenów powstających w wyniku alkirowania.

Właściwości produktów alkirowania indenu podstawionymi halogenkami alkilowymi, dwuhalogenkami oraz produktów przemian przedstawia tab.9.

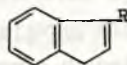
Przedstawione wyniki wykazują dużą przydatność metody katalitycznego alkirowania w syntezie alkilowych pochodnych indenu. Wprawdzie w niektórych przypadkach uzyskane wydajności są niezbyt wysokie, lecz na ogół można było regenerować większość niezmiennego indenu, co sugeruje możliwość poprawienia wyników drogą szczegółowego opracowania warunków reakcji.






Stosowane dotychczas metody alkirowania indenu wymagały użycia niebezpiecznych lub mało dostępnych czynników kondensujących, palnych rozpuszczalników, przestrzegania ściśle bezwodnego środowiska. Opracowana katalityczna metoda eliminuje te niedogodności, poprawiając jednocześnie w niektórych przypadkach wydajności produktów.

Możliwość praktycznego wykorzystania tej prostej metody ograniczona jest małą dostępnością indenu. Aczkolwiek występuje on w znacznych ilościach jako składnik frakcji indenowo-kumaronowej smoły pogazowej, jego wyodrębnienie napotyka znaczne trudności.

T a b l i c a 9

Pochodne indenu o wzorze
otrzymane metodą katalitycz-
nego alkiłowania



Nr	R	Wyd.	Własności		Wzór sumaryczny C.cz.	Analizy	
			t.wrz. °C/9mm Hg	n_D^{20}		Obł.%	Otrz.%
1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	61	100/0,2	1,5356	a		
2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	46	125/0,4	1,5336	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ 229,4	C 83,8	83,4
3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  b	92	120/0,2	1,5528	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$ 241,4	C 84,6 H 9,6 N 5,8	84,5 9,4 5,8
4	$-(\text{CH}_2)_4\text{N}$  · HCl c	86	181 °		$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{ClN}$ 291,9	C 74,1 H 9,0 N 4,8	74,1 9,1 4,8
5	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	45	136/6	1,5858	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}$ 237,2	C 60,8 H 5,5	61,3 5,6
6	$-(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	d.	130/1	1,5748	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}$ 251,2	C 62,1 H 6,0	61,7 5,9
7	$-(\text{CH}_2)_5\text{Br}$	52	143/1	1,5707	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}$ 265,2	C 63,4 H 6,5	63,9 6,6
8	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	33	125/0,1	1,5578	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}$ 222,7	C 70,1 H 5,8	70,7 6,7
9	 f.	44	94/9	1,5993	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ 142,2	C 92,9 H 7,1	92,6 7,2
10	 f.	24	112/12	1,5907	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ 156,2	C 92,2 H 7,8	92,2 7,8
11	 e.f.	58	111/10	1,5673	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ 170,2	C 91,7 H 8,3	91,7 8,2
12	$-(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ b. CN	85	78 °		$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}$ 377,4	C 83,1 H 7,1	89,4 7,3
13	$-\text{CH}_2\text{COO}t\text{-C}_4\text{H}_9$	31	126/2	1,5269	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 230,3	C 78,2 H 7,9	77,8 7,9

a. Lit. [113] podaje t.wrz. 140°/4 mm; b. otrzymane z odpowiednich bromoalkilindenu; c. t.t.; d. otrzymany z oleju indenowo-kumaronowego; e. dwubromek t.wrz. 151/1,5 mm,

$n_D^{20} = 1,6155$, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ C.cz. 330,2 obl.: 47,3% C; 4,3% H; otrz.: 47,7% C; 4,2% H. f. Związki o budowie spiro [cykloalkano - 1,1 - indenów]

W związku z tym przeprowadzono próby otrzymania indywidualnych alkiłowych pochodnych indenu drogą alkiłowania łatwo dostępnej frakcji indenowo-kumaronowej¹. Założenia tych doświadczeń były następujące:

1. Z poprzednich prac nad metodą katalitycznego alkiłowania wynika, że rozpuszczalniki węglowodorowe i eterowe nie przeszkadzają reakcji (zmniejszają jedynie jej szybkość).

2. W reakcje katalitycznego alkiłowania, z obecnych w mieszaninie składników wstąpić może tylko inden.

3. Produkty alkiłowania indenu posiadają znacznie wyższą temperaturę wrzenia od wyjściowego indenu i pozostałych składników mieszaniny, w związku z czym wydzielenie ich w stanie czystym drogą destylacji frakcyjnej nie powinno nastęrczać trudności.

Do badań użyto oleju indenowo - kumaronowego otrzymanego z Zakładów Koksochemicznych "Hajduki", który wg atestu fabrycznego zawierał 29,6 % indenu. Olej ten, po usunięciu znajdujących się w nim resztek zasad pirydynowych i fenoli (przemywanie rozcienczoną kwasem solnym i stężonym roztworem NaOH), poddano alkiłowaniu chlorkiem allilu, 2-dwuetyloaminoetylu, bromooctanem t-butylu i 1,4-dwubromobutanem.

Alkiłowanie przeprowadzano w warunkach ostrzejszych niż w przypadku indenu, stosując wyższe stężenie NaOH, podwyższoną temperaturę i niewielki dodatek DMSO². We wszystkich przypadkach otrzymano w wyniku destylacji produkty o własnościach identycznych do odpowiednich związków otrzymanych drogą alkiłowania samego indenu. Uzyskane wydajności wahały się w granicach 40 - 70% w stosunku do użytego czynnika alkiłującego. Jedynie w przypadku alkiłowania 1,4-dwubromobutanem występowała pewna różnica w przebiegu reakcji, gdyż obok produktu cyklicznego powstawała pewna ilość pochodnej bromoalkilowej, zidentyfikowanej na podstawie analizy elementarnej oraz produktu reakcji z piperydyną.

¹ Aktualna cena zbytu 2,60 zł za kg, Zakłady Koksochemiczne Hajduki

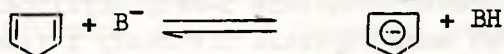
² Por. str.24

6. KATALITYCZNE ALKILOWANIE CYKLOPENTADIENU

Znaczna aktywność chemiczna i dostępność cyklopentadienu powodują, że jest on przedmiotem intensywnych badań.

Najważniejsze działy chemii cyklopentadienu to reakcje dienowe, połączenia z metalami grup przejściowych i ich karbonylkami, polimeryzacje i reakcje związane ze zdolnością cyklopentadienu do tworzenia anionu. Chemię cyklopentadienu omawiają liczne przeglądy i prace monograficzne np. [132]-[134].

Stosunkowo znaczna kwasowość cyklopentadienu, w porównaniu z innymi węglowodorami cyklopentadienowymi, stwarza możliwość stosowania wielu różnych czynników zasadowych do wytworzenia jego anionu



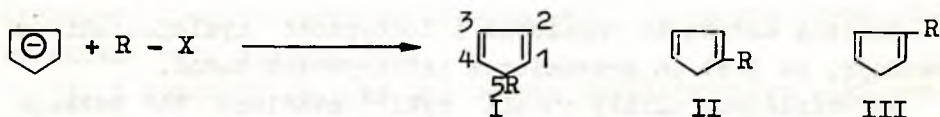
W reakcji alkiłowania cyklopentadienu najczęściej stosowanym czynnikiem zasadowym, powodującym powstawanie anionu cyklopentadienowego, był rozdrobiony sól w tetrahydrofuranie [135]-[137]. Często stosowano także metale alkaliczne lub ich amidki w ciekłym amoniaku, benzenie lub toluenie [135], [138]-[141] oraz związki magnezo i litoorganiczne [135], [142]-[144]. Inne czynniki zasadowe jak indenylo lub fluorenylosól [145], acetylenek sodu [146], alkoholany [145], [147] stosowane były znacznie rzadziej.

Oprócz tych konwencjonalnych czynników zasadowych opisano zastosowanie amin drugorzędowych (dwuetyloamina, piperydyna) do wytwarzania anionu cyklopentadienylowego w syntezie ferrocenu [148]. Jak podaje R i e m s c h n e i d e r [149] wysoka kwasowość cyklopentadienu pozwoliła przeprowadzić jego alkiłowanie w ciekłym amoniaku bez zasadowego czynnika; w tym przypadku jego rolę spełniał amoniak.

Mimo dużego zainteresowania alkiłowaniem cyklopentadienu i jego znacznej kwasowości, wodorotlenki metali alkalicznych nie były stosowane w tej reakcji jako czynniki kondensujące.

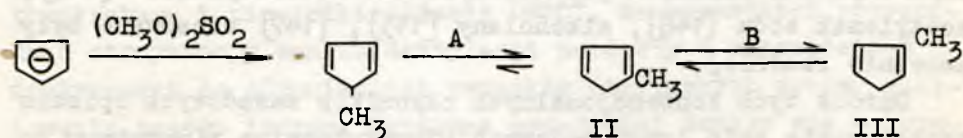
Anion cyklopentadienowy ma budowę całkowicie symetryczną [133], można zatem oczekiwać, że wynikiem jego reakcji z ha-

logenkiem alkiłowym będzie jeden z możliwych trzech izomerów lub ich mieszanina



Problem ten poruszony w niektórych pracach R i e m s c h n e i d e r a [150], [151], który stwierdził, że w wyniku przyłączenia produktów alkiłowania cyklopentadienu do bezwodnika maleinowego powstają dwa izomeryczne addukty), został w ostatnich latach szczególnie zbadany w pracach Mironowa a następnie McLeana.

Według M i r o n o w a [144], [152], [153], w wyniku reakcji anionu cyklopentadienylowego z siarczanem metylu powstaje początkowo prawie wyłącznie 5-metylocyklopentadien (I), który jednakże jest energetycznie nietrwały i izomeryzuje się tworząc 1-metylocyklopentadien (II). Ten z kolei ulega dalszej izomeryzacji z utworzeniem 2-metylocyklopentadienu (III). Oba te izomery (1- i 2-) są jednakowo trwałe energetycznie, wskutek czego ustala się równowaga, przy czym w takiej mieszaninie równowagowej zawartość obu izomerów jest jednakowa. Dzięki występowaniu barier energetycznych można otrzymać poszczególne izomery w stanie indywidualnym

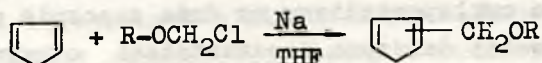


Ponieważ bariera energetyczna reakcji A jest niższa niż B, wydzielony w niskiej temperaturze 5-metylocyklopentadien można przekształcić w prawie czysty 1-metylo. Dalsze podwyższenie temperatury umożliwia reakcję B, w wyniku której powstaje mieszanina równowagowa. Otrzymany inną drogą czysty 2-metylocyklopentadien w analogicznych warunkach tworzy również mieszaninę równowagową. Podobne badania nad dwu-, trój- i cztero-metylocyklopentadienami wykazały, że i one w temperaturze pokojowej istnieją w postaci równowagowej mieszaniny izomerów [154].

Haynes i McLean, stosując nieco inne metody badań doszli do analogicznych wniosków. Badając izomeryzację metylocyklopentadienów termiczną i katalizowaną zasadami a jednocześnie i deuterowymianę stwierdzili, że izomeryzacja katalityczna jest znacznie szybsza i zachodzi z wymianą izotopową, podczas, gdy termiczna przebiega bez wymiany. W związku z tym postulują dwa mechanizmy izomeryzacji: wewnątrzcząsteczkowe, niekatalizowane przeniesienie protonu oraz katalizowaną zasadami izomeryzację poprzez etap anionu [141], [155].

Występowanie trzech izomerów metylocyklopentadienu w produkcji otrzymanym drogą odwodornienia metylocyklopentanu stwierdził C s i c s e r y [156]. Drogą preparatywnej chromatografii gazowej w -70° wydzielił on poszczególne izomery i ustalił ich zawartość w mieszaninie równowagowej. Na podkreślenie zasługuje doskonała zgodność wyników uzyskanych przez trzech autorów (Mironow, McLean i Csicsery), stosujących różne metody (widma w podczerwieni i Ramana, NMR i spektroskopia masowa, chromatografia gazowa).

Oprócz alkiłowania halogenoalkanami, w wyniku którego otrzymywano mono- lub dwualkiłowe pochodne cyklopentadienu, opisano wiele przykładów alkiłowania podstawionymi halogenkami alkiłowymi. Eter metylo- i etylochlorometylowy tworzy z pochodną sodową lub bromomagnezową cyklopentadienu normalny produkt alkiłowania [137]¹.

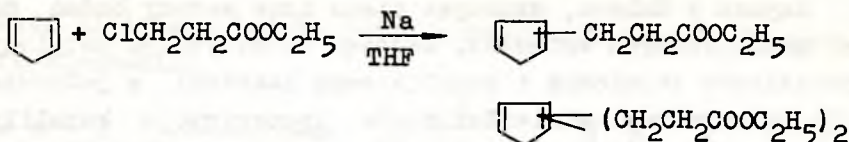


który może odszczepiać alkohol tworząc fulwen [157].

Podobnie reaguje octan chlorometylu ($\text{R}=\text{CH}_3\text{CO}$).

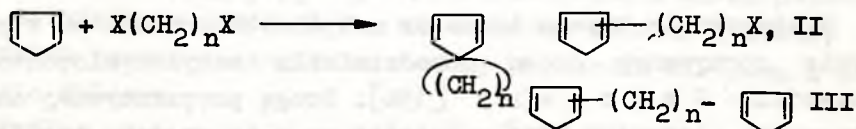
Jako czynniki alkiłujące stosowane były również bromoacetal, chloroacetonitryl, chlorooctan i β -chloropropionian etylu [136] np.

¹ Ze względu na łatwą, wzajemną izomeryzację, powodującą zmianę położenia podstawnika względem wiązań podwójnych, taki sposób pisania wydaje się najwłaściwszy.



oraz metylojodek dwumetyloaminometyloferrocenu [158].

Dwuhalogenoalkany w reakcji z cyklopentadienem mogą tworzyć produkty o różnej budowie



Produktem opisanego przez wielu autorów alkilowania cyklopentadienu bromkiem etylenu, jest powstający z dobrą wydajnością węglowodór spiranowy [138], [149]. Produkt cykliczny-spiro-(4,4)-nonandien-1,3 otrzymano również w wyniku alkilowania 1,4-dwubromobutanem [159]. Produkty typu III otrzymane z dwubromalkanów $n = 5, 6, 8, 9$, chlorku *p*-ksylilenu i trans-1,4-dwuchlorobutenu-2 tworzą po utwardzaniu termicznym żywice o cennych właściwościach mechanicznych i elektroizolacyjnych [140]. Pochodne halogenoalkilowe (II) nie były dotychczas otrzymywane.

Kondensacja cyklopentadienylosodu z epichlorohydryną dała produkt o budowie hydroksymetylospiranu [160].

Alkilowanie cyklopentadienu ma duże znacznie praktyczne z uwagi na możliwości dalszych przekształceń otrzymywanych tą drogą produktów. Trudno porównać wartość stosowanych dotychczas metod alkilowania w oparciu o wyniki uzyskane przez różnych autorów, gdyż jedynie R i e m s c h n e i d e r [135] stosował jednocześnie kilka metod. Wydaje się jednak, że wartość ich jest zbliżona, a ograniczenia zastosowania niektórych z nich wynikają z własności czynników alkilujących lub powstających produktów.

Dotychczasowe wyniki badań nad katalitycznym alkilowaniem pochodnych fenyloacetonitrylu [13], [24], [67] oraz pozytywne wyniki uzyskane w przypadku indenu [6] (str.54) skłoniły mnie do zastosowania tej prostej i taniej metody w przypadku cyklopentadienu.

Cel tych badań był dość ograniczony, chodziło jedynie o stwierdzenie na kilku różnych przykładach możliwości syntezy tą drogą alkiłowych pochodnych cyklopentadienu i zebranie pewnego materiału dla porównania metody katalitycznego alkiłowania z innymi metodami alkiłowania cyklopentadienu.

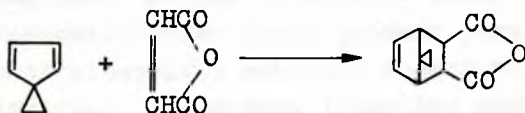
Biorąc pod uwagę wrażliwość anionu cyklopentadienylowego na obecność tlenu, reakcję alkiłowania przeprowadzano w atmosferze azotu. Otrzymane pochodne cyklopentadienu były w większości przypadków związkami znanymi i identyfikowano je na podstawie porównania własności fizycznych z danymi literatury oraz uwodorniania do znanych węglowodorów. Bromki metylu, etylu i izopropylu wobec 50% wodnego roztworu NaOH i katalitycznych ilości chlorku TEBA wstępowały w egzotermiczną reakcję z cyklopentadienem, jednakże w dwóch ostatnich przypadkach dla zwiększenia stopnia konwersji konieczne było ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do 30-40°. Wydajności otrzymanych tą drogą alkiłocyklopentadienów były na ogół nieco niższe od uzyskiwanych innymi metodami (tab.10), jednakże znaczną ilość substratów można było regenerować, po ich odliczeniu wyd.prze-kraczały 60-70%. Otrzymane produkty miały własności fizyczne (temperatura wrzenia, współczynnik załamania światła) identyczne do związków opisanych. Ponadto w wyniku uwodorniania na

Pt otrzymano znane pochodne alkiłowe cyklopentanu o własnościach zgodnych z danymi literatury. Dodatkowym potwierdzeniem identyczności otrzymanych alkiłocyklopentadienów były ich widma w podczerwieni, zawierające pasma w zakresie 890-910 cm^{-1} , charakterystyczne dla układu cyklopentadienowego [136].

W przypadku alkiłowania chlorkami, w których atom chloru był aktywowany sąsiadującym wiązaniem podwójnym lub pierścieniem benzenowym (chlorek allilu, benzylu, α -fenyloetylu) reakcja zachodziła energiczniej, uzyskiwano znaczny stopień konwersji i lepsze wydajności. W przypadku benzylowania powstawało dużo wysokowrzących produktów, prawdopodobnie w wyniku dwubenzylowania (ta reakcja uboczna jest dla chlorku benzylu bardzo charakterystyczna).

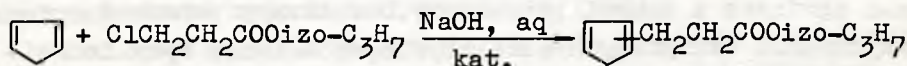
Następnie przeprowadzono próby alkiłowania cyklopentadienu niektórymi dwuhalogenoalkanami. W wyniku energicznie przebiegającej reakcji z bromkiem etylenu powstał odpowiedni wę-

glowodór spiranowy spiro-(2,4)-heptadien-1,3 o własnościach identycznych do produktu otrzymanego przez Lewinę [138] i Riemschneidera [149]. Otrzymany z niego produkt przyłączenia bezwodnika maleinowego miał t.t. 96°, lit. [138] podaje 97°.

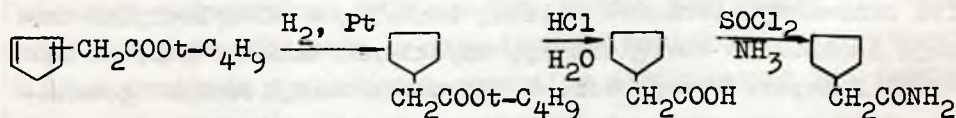


W wyniku reakcji z bromkiem metylenu i 1,3-dwubromopropanem powstają produkty, których nie udało się oczyścić drogą destylacji - prawdopodobnie związki alkilo-biscyklopentadienowe.

Na propozycję Instytutu Tworzyw Sztucznych przeprowadzono również alkirowanie cyklopentadienu trans 1-4-dwubromobutenem-2 otrzymując 1,4-dwucyklopentadienylo-trans-buten-2, którego dimer według danych Rennera jest termoutwardzalną żywicą laną o cennych własnościach elektroizolujących [140]. Produkt ten jest obecnie badany w Instytucie Tworzyw Sztucznych. Alkirowanie cyklopentadienu bromooctanem t-butyłu i β -chloropropionianem izo-propylu dało oczekiwane estry kwasów cyklopentadienylooctowego i β -cyklopentadienylopropionowego



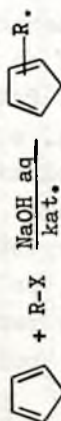
W pierwszym przypadku powstający z wyd. około 35% ester zidentyfikowano przekształcając w amid znanego kwasu cyklopentylooctowego według schematu



Podczas alkirowania estrami chlorowcokwasów powstaje znaczna ilość wysokowrzących produktów, prawdopodobnie wskutek dwaalkilowania i dimeryzacji. Produktów tych bliżej nie badano.

T a b l i c a 10

Produkty alkilowania cyklopentadienu otrzymane w reakcji



Nr	RX	Wyd. %	Własności		Własności lit. n_D^{20}	Lit.
			t.wrz.	n_D^{20}		
1	CH ₃ Br	53	68-73	1,4502	1,4512	144
2	C ₂ H ₅ Br	58	105-110	1,4584	1,4591	149
3	izo-C ₃ H ₇ Br	37	123-128	1,4580	1,4580	172
4	n-C ₃ H ₇ Br	47	125-130	1,4586	125-128	135
5	CH ₂ =CHCH ₂ Cl	70	127-130	1,4822	24-26/13	135
6	BrCH ₂ CH ₂ Br	73	110-114	1,5079	112	138 139
7	C ₆ H ₅ CHClCH ₃	65	116-140/12	1,5533	C ₁₃ H ₁₄	obl.: 91,7% otrz.: 91,3% 8,3% 8,6%
8	BrCH ₂ COOt-C ₄ H ₉	37	73-75/8	1,4617	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	obl.: 73,2% otrz.: 72,3% 8,9% 8,8%
9	ClCH ₂ CH ₂ COOizo-C ₃ H ₇	26	85-87/8	1,4635	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	obl.: 73,2% otrz.: 71,9% 8,9% 8,2%

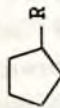
Własności otrzymanych w pracy pochodnych cyklopentadienu przedstawia tabl.10, a produktów uwodorniania tab.11. Tendencja cyklopentadienu i jego pochodnych do tworzenia dimerów i polimerów oraz możliwość depolimeryzacji termicznej stwarzają duże trudności doświadczalne. Własności te okazują istotny wpływ na warunki destylacji produktów alkiłowania, która przebiega z trudem i w zmiennej temperaturze, spowodowanej koniecznym dla depolimeryzacji przegrzaniem cieczy. Ponadto część produktu ulega często polimeryzacji tworząc pozostałości poddestylacyjne.


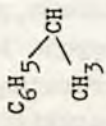
Jak podkreśla wielu autorów [135], [136] trudności takie występują podczas wydzielania produktów alkiłowania niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji. Otrzymane monomery dość szybko ulegają dimeryzacji lub polimeryzacji, (wykazuje to np. zmiana współczynnika załamania światła podczas przechowywania). Szybkość dimeryzacji zależy w znacznym stopniu od rodzaju podstawników przy pierścieniu cyklopentadienowym. Podstawniki alkiłowe, szczególnie rozgałęzione, zmniejszają, a nienasycone lub elektrofilowe wzmagają tendencję do polimeryzacji [143]. Obserwacje poczynione w tej pracy pokrywają się z danymi innych autorów. I tak, allilocyklopentadien wydzielony z wyd.70% bezpośrednio po katalitycznym alkiłowaniu, po upływie 24 godz. destylował w znacznie szerszym zakresie temperatur, tworząc przy tym znaczną ilość niedystylujących pozostałości.

Z drugiej strony właściwości te utrudniają oczyszczanie produktów. Estry kwasów cyklopentadienylooctowego i propionowego nie udało się otrzymać w stanie dostatecznie czystym, na co wskazują odchylenia w wynikach analizy elementarnej. Natomiast oczyszczanie otrzymanych w wyniku uwodornienia pochodnych cyklopentanu przebiegało zadowalająco.

Przedstawione wyniki pozwalają sądzić, że metoda katalitycznego alkiłowania wobec wodnego roztworu NaOH i katalizatorów amoniowych nadaje się do syntezy alkiłowych i podstawionych alkiłowych pochodnych cyklopentadienu. Wprawdzie uzyskane wydajności są często niezbyt wysokie, lecz wydaje się, że jest to wynikiem przedstawionych wyżej specyficznych własności układu cyklopentadienowego. Do celów praktycznych należa-

T a b l i c a 11

Pochodne cyklopentanu o wzorze  otrzymane drogą uwodornienia związków cyklopentadienowych

Nr	R-	Własności		Własności lit.		Lit.
		t.wrz.	n_D^{20}	t.wrz.	n_D^{20}	
1	C_2H_5-	104	1,4203	105	1,4196	162
2	izo- C_3H_7-	127	1,4264	126	1,4258	162
3	n- C_3H_7- a	129	1,4270	130	1,4262	162
4		100	1,4391	98	1,4350	138
5		118-120/8	1,5108	$C_{13}H_{18}$	obl.: 89,4% C; otrz.: 89,8% C;	10,6% H 10,1% H
6	$-CH_2CH_2COOt-C_4H_9$	78/8	1,4360	$C_{11}H_{20}O_2$	obl.: 71,7% C; otrz.: 72,1% C;	10,1% H 10,4% H
7	$-CH_2CH_2COOizo-C_3H_7$	89/8	1,4493	$C_{11}H_{20}O_2$	obl.: 71,7% C; otrz.: 71,4% C;	10,1% H 10,1% H

a. z n-propylocyklopentadienu i allilocyklopentadienu.

łoby dla poszczególnych czynników alkiłujących opracować szczególne warunki alkiłowania i wydzielania produktów.

7. KATALITYCZNE ALKILOWANIE FLUORENU

Z węglowodorów badanych w przedstawionej pracy fluoren ma najniższą kwasowość, dlatego też dotychczasowe metody bezpośredniego alkiłowania fluorenu poprzez jego anion polegały na stosowaniu bardzo energicznych czynników zasadowych.

Zgodnie z Greenhowem [163] alkiłowanie fluorenylolitu lub bromku fluorenylomagnezowego (otrzymanych w reakcji fluorenu z butylolem i bromkiem etylomagnezowym) nie daje zadowalających wyników. Również i wytwarzanie fluorenylosodu drogą stapiania z sodem lub reakcji z trójfenylosodem przebiega niezadowalająco. Zdaniem Greenhowa najlepszą metodą wytwarzania fluorenylosodu jest ogrzewanie fluorenu z amidkiem sodu w dekalinie w 180° . Powstającą pochodną sodową można oddzielić, wysuszyć i stosować w syntezach.

Wcześniej Eisleb [113] wykazał możliwość alkiłowania fluorenu wobec amidku sodu w toluenie. O ile alkiłowanie pochodnych bromomagnezowych fluorenu w eterze przebiega niezadowalająco, to prowadząc reakcję w sześciometylotrójamidzie kwasu fosforowego (hexametampol, HMPH) uzyskuje się doskonałe wyniki [60], [114]. Brown i Scherf [164] opracowali metodę otrzymywania mono i dwupotasowej pochodnej fluorenu, polegającą na ogrzewaniu do wrzenia fluorenu w dioksanie z odpowiednią ilością potasu. Jednakże w tych warunkach powstaje mono i dwualkiłofluoren, przez co metodą tą trudno otrzymać produkty jednorodne. Drugim ubocznym procesem w tej metodzie jest redukcja, gdyż metal reaguje z fluorenem w dwojaki sposób: następuje metalowanie, prowadzące do alkiłowania i przyłączenie prowadzące do redukcji [112].

Interesującą możliwość użycia wodorku litowoglinowego w pirydynie do metalowania fluorenu stwierdził Lansbury [165], powstające w ten sposób aniony w reakcji z chlorkiem benzylu tworzyły produkty mono i dwubenzylowane.

W ostatnich latach szereg prac dotyczących alkirowania fluorenu, przeważnie halogenkami zawierającymi wiązanie acetylenowe, opublikował G a u t i e r i wsp. [166], [167] stosując NaNH_2 w ciekłym amoniaku oraz fenylolit w eterze. Przydatność amidku sodu w ciekłym amoniaku w reakcji alkirowania fluorenu stwierdził również H a u s e r [168].

Syntezę 9-alkilofluorenów przeprowadzić również można w inny sposób. W wyniku alkirowania esteru kwasu 9-fluorenokarboksylowego, łatwo zachodzącego wobec metoksyanu sodu w metanolu, otrzymuje się z wysoką wydajnością 9-alkilo-9-karbometoksyfluoreny, które po hydrolizie i dekarboksylacji tworzą odpowiednie pochodne alkirowe, o wysokiej czystości [169].

Dużą wartość praktyczną ma wysokotemperaturowe alkirowanie fluorenu alkoholami, przeprowadzane wobec wodorotlenku sodowego w temp. $200-220^\circ$ pod zwiększonym ciśnieniem [170], [171].

Z przedstawionych pokrótce metod alkirowania fluorenu poprzez jego anion, wynika konieczność stosowania bardzo energicznych zasadowych czynników kondensujących i pracy w ostrych warunkach.

Wprawdzie fluorenylopotas powstaje również w wyniku stapiania fluorenu z wodorotlenkiem potasu [94], jednakże wodorotlenki alkaliczne jako czynniki kondensujące w reakcji alkirowania fluorenu nie były stosowane.

Badania przeprowadzone w przedstawionej pracy miały na celu stwierdzenie możliwości zastosowania metody katalitycznej w syntezie alkirowych pochodnych fluorenu.

Niewielka kwasowość fluorenu powodowała konieczność stosowania na ogół ostrzejszych warunków niż to miało miejsce w przypadku omówionych uprzednio indenu i cyklopentadienu, czy też pochodnych feniloacetonitrylu. Reakcję alkirowania zbadano na przykładzie chlorku allilu i benzylu, bromku butylu i 1,4-dwubromobutanu.

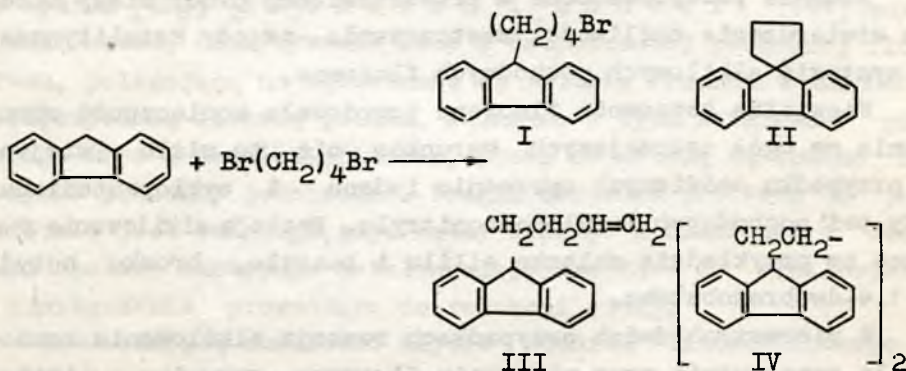
W pierwszych dwóch przypadkach reakcja alkirowania zachodziła samorzutnie przy mieszaniu fluorenu, czynnika alkirowającego, 50% roztworu wodorotlenku sodowego i chlorku TEBA. Dla uzyskania wysokiego stopnia konwersji celowe było dodanie do mieszaniny reakcyjnej niewielkiej ilości dwumetylosulfotlenku (DMSO) (por. str. 24).

Z danych piśmiennictwa wynikała możliwość powstawania mieszaniny produktów mono i dwualkilowanych, szczególnie podczas alkilowania chlorkiem benzylu i allilu; aby uniknąć powstawania mieszaniny niejednorodnej stosowano nadmiar czynnika alkilującego, spełniającego jednocześnie rolę rozpuszczalnika o trzymując z wysokimi wydajnościami 9,9-dwuallilo i 9,9-dwubenzylfluoren. Otrzymane związki identyfikowano porównując ich własności fizyczne z danymi literatury.

Jednakże w przypadku nasyconych bromków alkilowych, jak bromek butylu i 1,4-dwubromobutan, w stosowanych poprzednio warunkach reakcja przebiegała w nieznacznym stopniu. Dopiero użycie bardziej stężonego roztworu NaOH i prowadzenie procesu w temperaturze 90-100° umożliwiło uzyskanie wysokiego stopnia konwersji.

W wyniku tak przeprowadzonego alkilowania powstała mieszanina 9-butylofluorenu, 9,9-dwubutylofluorenu i wyjściowego węglowodoru, z której większość substratu można usunąć drogą destylacji z parą wodną. Ciekłe produkty butylowania otrzymane z wyd. 65 % (licząc na dwubutylofluoren) miały własności fizyczne pośrednie między własnościami pochodnej mono a dwubutylowej.

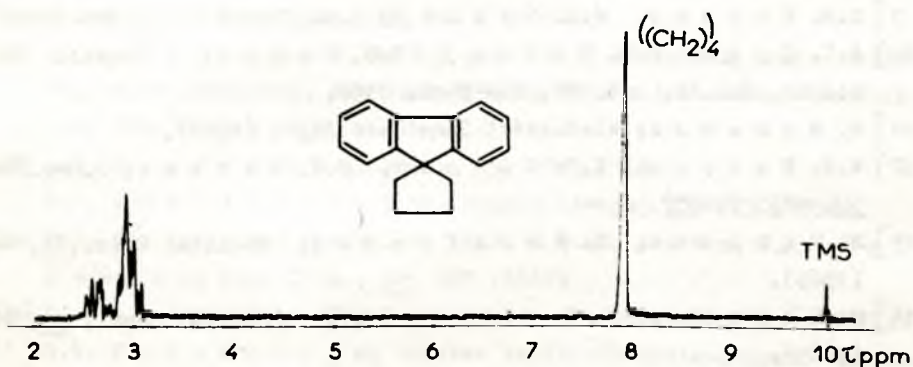
Reakcja 1,4-dwubromobutanu z fluorenem przebiegać może wielokierunkowo



W wyniku reakcji 1,4-dwubromobutanu z fluorenem, użytych w stosunku molowym 1:1, przeprowadzonej w temp. 100-105° powstał produkt o t.t. 88°, nie zawierający bromu oraz wiązań

nienasyconych, co wyklucza budowę I i III. Otrzymany przez Fritza 1,4-dwu/9-fluorenylo/butan ma t.t. 158° . Przyjmując pod uwagę znaczną tendencję do tworzenia pierścieni pięciocłonowych, przypisano otrzymanemu związkowi budowę spiro cyklopentano-9,9-fluorenu (II). Potwierdzeniem tej budowy było widmo NMR, w którym występowały pasma dwóch grup protonów: aromatycznych $\tau = 2,70 - 3,20$ ppm i alifatycznych grup metylenowych $\tau = 7,93$ ppm (rys.9).

Z krzywej całkowania wynika, że liczba obu rodzajów protonów jest jednakowa, w cząsteczce przedstawionej wzorem II znajduje się 8 protonów aromatycznych i 8 alifatycznych.



Rys.9

W podsumowaniu tych krótkich badań można stwierdzić, że nawet w przypadku tak mało kwaśnego węglowodoru jak fluoren metoda katalitycznego alkiłowania może znaleźć zastosowanie. Oczywiście dla ustalenia optymalnych warunków syntezy poszczególnych produktów niezbędne są dalsze badania. Otwarta pozostaje również kwestia możliwości otrzymania tą drogą indywidualnych produktów monoalkilowanych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. M ą k o s z a ; Tetrahedron 24, 175(1968).
- [2] M. M ą k o s z a ; Zgłoszenie patentowe Nr 112498 (1966).
- [3] M. M ą k o s z a ; Tetrahedron Letters, 1966, 5489.
- [4] M. M ą k o s z a ; Zgłoszenie patentowe Nr 119284 (1967).
- [5] M. M ą k o s z a ; Zgłoszenie patentowe Nr 112567 (1966).
- [6] M. M ą k o s z a ; Tetrahedron Letters 1966, 4621.
- [7] M. M ą k o s z a ; Zgłoszenie patentowe Nr 112568 (1966).
- [8] M. M ą k o s z a ; Bull.Acad. Polon. Sci., Ser.sci.chim., 15, 165 (1967).
- [9] C.R. H a u s e r , W.R. B r a s e n ; J.Am.Chem.Soc.,78,494 (1956).
- [10] A.C. C o p e , H.L. H o l m e s , H.O. H o u s e ; Organic Reactions, Vol.IX, str.107, New York, 1957.
- [11] M. M ą k o s z a ; Wiadomości Chemiczne 21, 1 (1967).
- [12] W.G. K e n y o n , E.M. K a i s e r , C.R. H a u s e r ; J.Org.Chem. 30, 4135 (1965).
- [13] M. M ą k o s z a , B. S e r a f i n o w a ; Roczniki Chem.,39,1401 (1965).
- [14] M. M ą k o s z a , B. S e r a f i n o w a ; Roczniki Chem., 39,1223 (1965).
- [15] R.A. C u t t l e r ; A.R. S u r r e y ; J.B. C l o k e ; J.Am. Chem. Soc., 71, 3375 (1949).
- [16] G. C a s i n i , D. M i s i t i , A. S c h i m b e r n i ; Ann.Chim. (Roma), 48, 1322 (1958).
- [17] J. L a n g e ; (w druku).
- [18] R.B. M e y e r , C.R. H a u s e r ; J.Org.Chem., 25, 158 (1960).
- [19] W.G. K o f r o n , W.R. D u n n a v a n t , C.R. H a u s e r ; J.Org. Chem., 27, 2737 (1962).
- [20] W.I. G u n a r , L.F. K u d r i a w c e w a , S.I. Z a w i a ł o w ; Izw. ANSSSR, 1962, 1431.
- [21] W.A. Z a g o r e w s k i j , Z.D. S o w z e n k o ; Ż. Org. Chem., 1, 380 (1965).
- [22] H. S m i t h ; Organic reactions in liquid ammonia, New York, 1963.
- [23] M.S. N e w m a n , T. F u k u n a g a , T. M i w a ; J.Am.Chem.Soc., 82, 873 (1960).
- [24] M. M ą k o s z a , B. S e r a f i n o w a ; Roczniki Chem., 39, 1595 (1965).

- [25] D.J. C r a m, F.A. E l h a f e z, H.L. N y q u i s t; J.Am.Chem. Soc., 76, 22 (1954).
- [26] E. M ü l e r; Nowe poglądy w chemii organicznej, str. 555, tłum. z niemieckiego, Warszawa 1960.
- [27] W. Z i e g e n b e i m; Athinylierung und Alkinylierung, Weinheim, 1963.
- [28] L.D. B e r g e l s o n; Reakcji i metody issledowanija Org. soedinienii Vol. 4, str.7, Moskwa 1956.
- [29] R.J. L e w i n a, E.A. W i k t o r o w a; Reakcji i metody issledowanija Org. Sojedinienii Vol. 7, str.7, Moskwa 1958.
- [30] M.F. S z o s t a k o w s k i, A.W. B o g d a n o w a, G.I. P ł o t n i k o w a; Usp. chim. 33, 129 (1964).
- [31] J. C o p e n h a v e r, M. B i g e l o w, Acetylene and Carbon Monooxide Chemistry, New York 1949 wg Chimia Acetilena. spornik, str. 174, Moskwa 1954.
- [32] A.A. P i e t r o w; Usp. chim., 29, 1049 (1960).
- [33] M.F. S z o s t a k o w s k i; Chemie (Praga) 10, 273 (1958).
- [34] M.F. S z o s t a k o w s k i, E.P. G r a c z e w a, N.K. K u l b o w s k a; Usp. Chim., 30, 493 (1941).
- [35] D. S e y f e r t h; Vinyl compounds of metals, New York, 1962.
- [36] G.S. K o l e s n i k o w; Sintez winilnych proizvodnyh aromaticzeskich i gieterocikliczeskich soedinienii, Moskwa 1960.
- [37] P.P. K a r p u c h i n, A.I. L e w c z e n k o; Ż.Prikl.Chim.,32, 1354 (1959).
- [38] P.P. K a r p u c h i n, A.I. L e w c z e n k o, Ż.Prikl.Chim., 34, 1117 (1961).
- [39] E.J. G r e e n h o w, D.McN e i l, F.N. W h i t e; J. Chem. Soc., 1952, 986.
- [40] E.J. G r e e n h o w, D. M c N e i l; J.Chem.Soc., 1956, 3204.
- [41] N. C a m p b e l l, K.W. D e l a h u n t; J.Chem.Soc., C. Org. 1966, 1810.
- [42] W. R e p p e, M. S e e f e l d e r; patent NRF 1065583 (1959) C.A., 55, 18603 (1961).
- [43] M. S e e f e l d e r; Ann. 652, 107 (1962).
- [44] G. E g l i n t o n, M.C. W h i t i n g; J.Chem.Soc.,1953, 3052.
- [45] M.W. M a w r o w, W.F. K u c z e r o w; Izw. ANSSSR, 1964, 1653.
- [46] M.W. M a w r o w, W.F. K u c z e r o w; Izw. ANSSSR, 1964, 1820.
- [47] M.W. M a w r o w, A.R. D z i e r ż y ń s k i, W.F. K u c z e r o w Izw. ANSSSR, 1965, 1460.

- [48] I. I w a i, J. I d e; Chem. Pharm Bull. (Tokyo) 13, 663 (1965).
- [49] W.A. K o r m e r, A.A. P i e t r o w; Ż. Obszcz. Chim., 30, 216 (1960).
- [50] O.W. P i e r e p i e ł k i n, L.N. C z e r k a s o w, W.A. K o r m e r; Ch.W. B a l j a n; Ż. Obszcz. Chim. 35, 574 (1965).
- [51] L.N. C z e r k a s o w, Ch.W. B a l j a n; Ż. Org. Chim., 2, 1751 (1966).
- [52] J.E. M u l v a n e y, Z.G. G a r d l u n d, S.L. G a r d l u n d J. Am. Chem. Soc., 85, 3897 (1963).
- [53] G. E g l i n t o n, R.A. R a p h a e l, R.G. W i l l i s, J.A. Z a b k i e w i c z, J. Chem. Soc., 1964, 2597.
- [54] W.W. M a r k o w a, W.A. K o r m e r, A.A. P i e t r o w; Ż. Obszcz. Chim., 35, 447 (1965).
- [55] L.L. I w a n o w, W.W. G a w r i l e n k o, L.I. Z a c h a r k i n; Izv. AN SSSR, 1964, 1989.
- [56] N.F. C y w i n s k y, H.J. H e p p; J. Org. Chem., 30, 3814 (1965).
- [57] N.I. S z u j k i n, W.L. L e b i e d i e w, W.N. N i k o l s k i j, Izv. AN SSSR, 1965, 396.
- [58] B. T c h o u b a r; Bull. Soc. Chim. France, 1964, 2069.
- [59] A.J. P a r k e r; Quart. Rev., 16, 163 (1962).
- [60] T. C u v i g n y, H. N o r m a n t; Bull. Soc. Chim. France, 1964, 2000.
- [61] V. P i e t r o w, O. S t e p h e n s o n, A.M. W i l d, J. Phar. and Pharm., 10, 40 (1958).
- [62] L.J. B e l l a m y; The infra-red. spectra of complex molecules, London, 1954.
- [63] H. C o n r o y; Advances in Organic Chemistry, Vol. 2 str. 265, New York 1960.
- [64] L. B r a n d s m a, H.E. W i j e r s, C. J o n k e r; Rec. Trav. Chim., 83, 208 (1964).
- [65] J.F. A r e n s; Advances in Organic Chemistry, Vol. 2, str. 117 New York 1960.
- [66] W.A. C a r o t h e r s, D.D. C o f f m a n; J. Am. Chem. Soc., 54, 4071 (1932).
- [67] M. M ą k o s z a, B. S e r a f i n, T. U r b a ń s k i; Chimie et Industrie, 93, 537 (1965).
- [68] M. M ą k o s z a, B. S e r a f i n o w a; Roczniki Chem., 40, 1647 (1966).

- [69] M. Mąkosza, B. Serafinowa; Roczniki Chem. 40, 1839 (1966).
- [70] J. Lange, M. Mąkosza; Roczniki Chem. 41, 1303 (1967).
- [71] M. Mąkosza, B. Serafinowa, M. Jawdosiułk; Roczniki Chem. 41, 1037 (1967)
- [72] J.F. Bunnett, J.A. Skorczy; J. Org. Chem. 27, 3836 (1962).
- [73] J.F. Bunnett, T.K. Brotherton; J. Org. Chem., 23, 904 (1958).
- [74] R. Huisgen; Organometallic Chemistry, str. 55, New York 1960.
- [75] W. Czuba; Wiadomości Chem., 19, 451 (1965).
- [76] H. Becker; Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reactionen, Berlin 1964, cyt. wg tłum. ros. str. 356, Moskwa 1965.
- [77] H. Sühr; Tetrahedron Letters 1966, 5871.
- [78] A. Fairbourne, H.R. Fawson; J. Chem. Soc., 1927, 46.
- [79] J. Bourdais, C. Mahieu; Compt. rend., 263, 84 (1966).
- [80] R.B. Davis, L.C. Pizzini; J. Org. Chem., 25, 1884 (1960).
- [81] T. Urbański, S. Kwiatkowska, W. Kutkiewicz; Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 7, 397 (1959).
- [82] S.S. Gitis, A.J. Kamiński; Ż. Obszcz. Chim., 30, 3810 (1960).
- [83] R. Foster, R.K. Mackie; Tetrahedron, 18, 1131 (1962).
- [84] R.B. Davis, L.C. Pizzini, J.D. Benigni; J. Am. Chem. Soc., 82, 2913 (1960).
- [85] R.B. Davis, L.C. Pizzini, E.J. Bara; J. Org. Chem., 26, 4270 (1961).
- [86] R.B. Davis; patent USA Nr 3156704 (1965); C. A., 62, 2743 (1965).
- [87] R.B. Davis, J.D. Benigni; J. Org. Chem., 27, 1605 (1962).
- [88] R.B. Davis, J.D. Benigni; J. Chem. Eng. Data, 8, 578 (1963).
- [89] T. Marey, P. Fournari, J. Tirouflet; Compt. rend., 260, 4340 (1965).
- [90] H.J. Richter, N.E. Rustad; J. Org. Chem., 29, 3381
- [91] D.C. Morrison; patent USA Nr 3177241 (1965); C. A. 62, 16164 (1965).

- [92] G.A. Russell, E.G. Janzen; J. Am. Chem. Soc., 84, 4153 (1962).
- [93] G.A. Russell, E.G. Janzen, E.T. Storm, J. Am. Chem. Soc., 86, 1807 (1964).
- [94] A.I. Szatenstein; Izotopnyj obmien i zamieszczenie wodoroda w organiczeskich sojedinenijach, Moskwa 1960.
- [95] D.J. Cram; Fundamentals of Carbanion Chemistry, New York, 1965.
- [96] A.M. Weidler; Acta Chem. Scand. 17, 2724 (1963).
- [97] Ch. Courtot; Compt. rend., 160, 523 (1915).
- [98] J. Thiele; A. Büchner, Ann. 347, 249 (1906).
- [99] C.K. Ingold, A.A. Piggot; J. Chem. Soc., 123, 1469 (1923).
- [100] C.F. Koelsch, R.A. Scheiderbauer; J. Am. Chem. Soc., 65, 2311 (1943).
- [101] C.K. Ingold; Structure and Mechanism in Organic Chemistry Ithaca 1953 cyt. wg tłum. rosyjskiego, Moskwa, 1957.
- [102] D.G. Lindsay, B.J. McGreevy, C.B. Reese; Chem. Comm., 1965, 379.
- [103] J.A. Elvidge, R.G. Foster; J. Chem. Soc., 1963, 590.
- [104] A.M. Weidler, B. Mathiasson, G. Bergson; Arkiv, Kemi, 21, 187 (1963).
- [105] G. Bergson, A.M. Weidler; Acta Chem. Scand., 17, 862 (1963)
- [106] G. Bergson, A.M. Weidler; Acta Chem. Scand., 17, 1798 (1963)
- [107] A.M. Weidler, G. Bergson; Acta Chem. Scand., 18, 1487 (1964)
- [108] L. Ohlsson, I. Wallmark, G. Bergson; Acta Chem. Scand., 20, 750 (1966).
- [109] H. Christol, F. Plenat, C.F. Huebner, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 2640.
- [110] L.H. Sommer, N.S. Marans; J. Am. Chem. Soc., 73, 5135 (1951).
- [111] E. Marechal, J.J. Basselier, P. Sigwalt; Bull. Soc. Chim. France, 1964, 1740.
- [112] A. Bosch, R.K. Brown; Canad. J. Chem., 42, 1718, (1964).
- [113] O. Eisleb, Ber. 74, 1433 (1941).
- [114] T. Cuvigny, H. Normant; Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1872.

- [114] T. C u v i g n y, H. N o r m a n t; Bull.Soc.Chim.France, 1965, 1872.
- [115] N.H. C r o m w e l l, D.B. C a p p s; J.Am.Chem.Soc., 74, 4448 (1952).
- [116] W. M a r c k w a l d; Ber. 33, 1504 (1900).
- [117] Ch.Weizmann, E. B e r g m a n n, M. S u l t z b a c h e r; J.Org. Chem., 15, 918 (1950).
- [118] C.F. H u e b n e r, E. D o n o g h u e, P. W e n k, E. S u r y, J.A. N e l s o n; J.Am.Chem.Soc., 82, 2077 (1960).
- [119] H. U e b e r w a s s e r; patent USA Nr 2798888 (1957); C.A. 52, 1261 (1958).
- [120] K.N. C a m p b e l l; patent USA Nr 2884456 (1959); C.A. 53, 18931 (1959).
- [121] K.N. C a m p b e l l, D.E. R i v a r d, R.F. F e l d k a m p; patent USA Nr 2992231 (1961); C.A. 56, 459 (1962).
- [122] A. K a n d e l, P.M. L i s h; patent belg. Nr 667739 (1966); C.A. 65, 8844 (1966).
- [123] C.R. G a n e l l i n, J.M. L o y n e s, M.F. A n s e l l; Chem. and Ind. (London) 1965, 1256.
- [124] P.M.G. B a v i n; J.Chem. Soc., 1964, 5484.
- [125] S.S. H i r s c h, D.H. L o r e n t z, E.J. B e c k e r; J.Org. Chem., 23, 1829 (1958).
- [126] T.L. Y a r b o r o, C. K a r r, P.A. E s t e p; J. Chem. Eng. Data, 6, 421 (1961).
- [127] A.M. W e i d l e r, G. B e r g s o n; Acta Chem.Scand., 18, 1483 (1964).
- [128] J. S h a b t a i, E.M. L e w i c k i, H. P i n e s; J. Org. Chem., 27, 2618 (1962).
- [129] L. S k a t t e b o l, B. B o u l e t t e; J.Org.Chem., 31, 81 (1966).
- [130] N.D. H e i n d e l, S. M c N e i l L e m k e, W.A. M o s h e r; J.Org.Chem., 31, 2680 (1966).
- [130a] R.J. A d a m s k i, J.G. C a n n o n; J.Med.Chem. 8, 444 (1965)
- [131] R. S c h a a l; J.Chim.Phys. 52, 796 (1955).
- [132] A.S. O n i s z c z e n k o; Dijenowyj Sintez, str.269, Moskwa 1963.
- [133] M.D. R a u s c h; J.Chem.Educ., 37, 568 (1960).
- [134] P.L. P a u s o n; Non-benzenoid aromatic compounds, str.107, New York 1959.

- [135] R. Riemschneider; Z.Naturforsch. 18b, 641 (1963).
- [136] R.L. Schaaf, C.T. Lenk; J.Org.Chem., 29, 3430 (1964).
- [137] T. Leigh; patent NRF Nr 1106760 (1961); C.A., 57, 16434 (1962).
- [138] R.J. Lewina, N.N. Miezencewa, O.W. Liebidiew; Ż.Obszcz.Chim., 25, 1097 (1955).
- [139] K. Alder, H.J. Ache; Ber. 95, 503 (1962).
- [140] A. Renner, F. Widmer; A.von Schulthess, Kunststoffe, 53 509 (1963).
- [141] S. McLean, P. Haynes; Tetrahedron, 21, 2313 (1965).
- [142] R. Riemschneider; R. Nehring, Monatsh., 90, 568 (1959).
- [143] T. Leigh; J.Chem. Soc., 1964, 3294.
- [144] W.A. Mironow, E.W. Sobolew, A.N. Jelizarowa; Izv. ANSSSR, 1963, 1607.
- [145] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlnhorn, K. Hafner, Ber., 89, 434 (1956).
- [146] C.L. Hobbs; patent bryt. Nr 733129 (1955); C.A., 50, 7146 (1956).
- [147] L. Schmerling, J.P. West; J.Am.Chem.Soc., 74, 2885 (1952).
- [148] G. Wilkinson; Org. Synth., 36, 34 (1956).
- [149] R. Riemschneider, R. Schönfelder, Z. Naturforsch.; 18b, 779 (1963).
- [150] R. Riemschneider, A. Reisch, H. Horak; Monatsh. 91, 805 (1960).
- [151] R. Riemschneider, E. Reichert, B. Grabitz; Monatsh, 91, 812 (1960).
- [152] W.A. Mironow, E.W. Sobolew, A.N. Jelizarowa; DAN SSSR, 146, 1098 (1962).
- [153] W.A. Mironow, E.W. Sobolew, A.N. Jelizarowa; Tetrahedron, 19, 1939 (1963).
- [154] W.A. Mironow, T.M. Fadijew, E.W. Sobolew, A.N. Jelizarowa; Ż.Obszcz.Chim., 33, 84, (1963).
- [155] S. McLean, P. Haynes; Tetrahedron, 21, 2329 (1965).
- [156] S.M. Csicsery; J.Org.Chem., 25, 518 (1960).
- [157] H. Schaltegger, M. Neuenschwander, D. Menche; Helv.Chim.Acta, 48, 955 (1965).

- [158] J.M. Osgerby, P.L. Pauson; J.Chem.Soc., 1961, 4604.
[159] B.F. Hallam, P.L. Pauson; J.Chem.Soc., 1958, 646.
[160] K. Bangerter, V. Boeckelheide; Tetrahedron Letters, 1963, 1119.
[161] O. Wallach, K. Fleischer; Ann., 353, 304 (1907).
[162] G.S. Landsberg, P.A. Bazulin, M.M. Suszcziński; Osnownyje parametry spiektrow kombinacjonnogo rassielwanija uglewodorodow, Moskwa, 1956.
[163] E.J. Greenhow, E.N. White, D. McNeil; J.Chem.Soc., 1951, 2848.
[164] G.W.H. Scherf, R.K. Brown; Canad. J. Chem., 38, 697 (1960).
[165] P.T. Lansbury, R. Theford; J.Org.Chem., 27, 2383 (1963).
[166] J.A. Gautier, M. Miocque, H. Moskowitz; Bull.Soc.Chim.France, 1965, 1735.
[167] J.A. Gautier, M. Miocque, H. Moskowitz; J.Orgmetal. Chem., 1, 242 (1964).
[168] W.S. Murphy, C.R. Hauser; J.Org.Chem., 31, 85 (1966).
[169] P.M.G. Bavin; Anal. Chem., 32, 554 (1960).
[170] K.L. Schoen, E.T. Becker; Org.Synth., 39, 43 (1959).
[171] H.F. Fritz, D.W. Peck, M.A. Eccles, K.E. Atkins, J.Org.Chem., 30, 2540 (1965).
[172] H.E. Fritz, D.W. Peck; patent USA Nr 3255267 (1966); CA. 65, 13573 (1966).

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОНИТРИЛА
И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

К р а т к о е с о д е р ж а н и е

Исследовано и установлено факторы, определяющие размер диалкилирования фенилацетонитрила и предложено способ, который позволяет уменьшить этот нежелательный процесс, а также соответствующим образом управлять этой реакцией.

Разработано метод непосредственного винилирования производных фенилацетонитрила ацетиленом при нормальном давлении, а

также присоединения этих нитрилов к производным ацетилена как фенилацетилен, тиозфир этинилбутиловый, этоксиацетилен и другие.

Найдено, что методом каталитического алкилирования производных фенилацетонитрила нитрохлорароматическими соединениями можно получить нитроарильные производные арилуксусных нитрилов трудно доступные другими методами.

Разработано метод получения алкильных и замещённых алкильных производных углеводородов циклопентадиеновых: индена, циклопентадиена и флуорена. Соединения эти синтезировано реакцией углеводородов с соответствующими галогеналканами, проводимой в присутствии водного раствора NaOH и катализатора - хлористого триэтилбензиламмония.

SOME REACTIONS OF ANIONS ACETONITRILE AND CYCLOPENTADIENE DERIVATIVES

S u m m a r y

The factors governing the extent of dialkylation of phenylacetonitrile were explained and new methods were proposed that make possible the elimination of this unwanted side process and assure the control of the alkylation.

A direct method of vinylation of phenylacetonitrile derivatives by use of acetylene under normal pressure was devised, as well as methods of the addition of this nitriles to substituted acetylenes such as phenylacetylene, ethynylbutyl tioether, ethoxyacetylene and others.

It was found that the catalytic method of alkylation may lead, in case of phenylacetonitrile derivatives and chloroaromatic compounds, to nitroaryl derivatives of arylacetonitriles, which are hard to prepare in others ways.

A method was found to prepare alkyl and substituted alkyl derivatives of cyclopentadiene - type hydrocarbons, such as indene, cyclopentadiene and fluorene. The method consist in reacting these hydrocarbons with appropriate haloalkanes in the presence of aqueous NaOH and triethylbenzylammonium chloride as a catalyst.



SPIS TREŚCI

1. Wstęp	3
2. Konkurencyjne alkirowanie pochodnych acetonitrylu	5
3. Winylowanie pochodnych fenyloacetonitrylu	16
4. Nitroarylowanie pochodnych fenyloacetonitrylu	38
5. Katalityczne alkirowanie indenu	45
6. Katalistyczne alkirowanie cyklopentadienu	57
7. Katalityczne alkirowanie fluorenu	60
Bibliografia	70
Streszczenia	77