ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIII, № 6, 1960 Химические науки

С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян

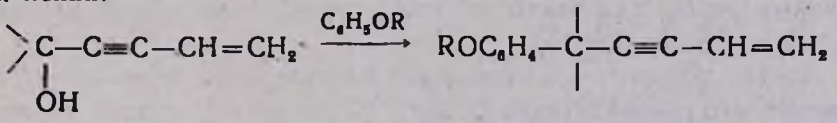
Химия винилацетилена

Сообщение XXIV. Синтез алкилфенолов и их эфиров

Известно, что алкилфенолы и их эфиры нашли практическое применение в тяжелом органическом синтезе для получения разнообразных смол, пластификаторов, инсектофунгицидов и т. д.

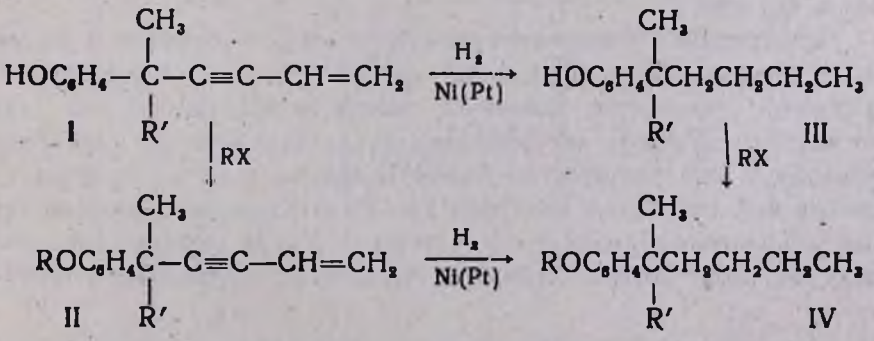
С целью синтеза таковых в настоящей работе мы изучали возможность получения 4-алкилфенолов и их эфиров путем гидрирования винилацетиленовых фенолов и их эфиров.

В одном из предыдущих сообщений нашей лаборатории [1] нами было показано, что вторичные и третичные винилацетиленовые спирты, содержащие алифатические, алициклические и гетероциклические радикалы, в присутствии фосфорной кислоты конденсируются с фенолом и анизолом с образованием соответствующих винилацетиленовых соединений:



При этом было установлено, что реакция алкилирования с фенолом протекает гораздо легче, чем с анизолом. Поэтому для синтеза эфиров 4-алкилфенолов намного выгоднее алкилировать фенол и из последнего получить соответствующий эфир, чем прямо алкилировать эфиры фенола.

Синтез винилацетиленовых фенолоэфиров (II) из соответствующих 4-замещенных фенолов (I) и алкилгалоидов осуществили как с помощью сухого порошкообразного едкого кали или натра, так и их водными растворами, а в некоторых случаях с помощью металлического натрия:



R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, $CH_3CCl{=}CHCH_2$; R′=CH_3, C_2H_5;
X=Cl, Br, J

При гидрировании 4-винилэтинилфенолов (I) и их эфиров (II) в растворе этилового спирта в присутствии никелевого катализатора (по Ренею), протравленного платиновым катализатором, под давлением водорода 25—30 атмосфер, во всех случаях с высоким выходом получены соответствующие 4-алкилфенолы (III) и их эфиры (IV, R=алкил, алкенил).

Интересно отметить, что при гидрировании хлоркротилового эфира (II, $R=CH_2CH=CClCH_3$), который получен из замещенного фенола (I) и 1,3-дихлорбутена-2, с хорошим выходом получается эфир (IV, $R=C_4H_9$). Следовательно, для синтеза эфира (IV, $R=C_4H_9$) можно с успехом использовать отход производства—1,3-дихлорбутен-2.

Упомянутые выше эфиры 4-алкилфенолов (IV) получены также сначала гидрированием непредельных фенолов (I) до алкилфенолов (III), а затем их этерификацией. Константы некоторых синтезированных 4-замещенных предельных фенолоэфиров совпали с литературными данными [2, 3].

Экспериментальная часть

4-Замещенные непредельные фенолы (I) синтезированы методом, описанным ранее. Константы соответствующих соединений совпали с литературными данными [2].

Синтез эфиров 4-замещенных непредельных фенолов. Смесь 4-замещенного непредельного фенола (0,12 *г*-моля), сухого порошкообразного едкого натра или кали (0,1 *г*-моля) и соответствующего алкилгалоида (0,11 *г*-моля) в 50 *мл* этилового спирта нагревалась в течение 25—30 часов при кипении смеси. Затем, после отгонки спирта, реакционная смесь промывалась водой, верхний слой был высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. При этом получены соответствующие эфиры (II) с выходом 80—90%. Константы полученных соединений приведены в таблице.

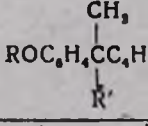
Синтез эфиров 4-алкилфенолов (IV). Синтез эфиров (IV) осуществлялся по вышеописанной прописи. При этом с хорошими выходами получены соответствующие эфиры, константы которых приведены в таблице.

Гидрирование 4-замещенных непредельных фенолов и их эфиров. 4-Замещенные непредельные фенолы (I) или их эфиры (II) в двукратном количестве этилового спирта в присутствии никелевого катализатора (Ренея), активированного незначительным количеством платинового катализатора (по Адамсу), гидрировались в течение 18—20 часов под давлением водорода 25—30 ат. Затем содержимое автоклава отфильтровывалось, и после отгонки спирта остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

R	R_1	Выход в %	Т. кип. в °С
CH_3	$C\equiv C-CH=CH_2$	85	112
C_2H_5	$C\equiv C-CH=CH_2$	84	138—140
C_3H_7	$C\equiv C-CH=CH_2$	87	135
C_4H_9	$C\equiv C-CH=CH_2$	82	140
$CH_3CCl=CHCH_2$	$C\equiv C-CH=CH_2$	89	168
CH_3	C_4H_9	80	258—260
C_2H_5	C_4H_9	81	263 130
C_3H_7	C_4H_9	83	120—121

$ROC_6H_4C(CH_3)_2$
R_1

Давление в *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ на C, H в %			
					найдено		вычислено	
			найдено	вычислено	C	H	C	H
2	1,5365							
5	1,5280	0,9474	69,07	67,04	84,34	8,43	84,11	8,41
3	1,5270	0,9462	74,10	71,65	84,07 84,42	9,09 9,11	84,21	8,77
3	1,5242	0,9441	78,45	76,26	84,57 84,74	9,63 9,35	84,71	9,43
5	1,5442	1,0316	85,41	81,04	74,50 74,63	7,18 7,36	74,31	6,92
—	1,4990	0,9320	66,57	64,89	81,50 81,56	11,03 11,30	81,55	10,68
—								
4	1,5000	0,9311	69,49	69,51	81,92	10,62	81,81	10,90
2	1,5050	0,9326	74,42	74,12	82,81 82,50	10,90 11,01	82,48	11,11



R'	R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}
CH_3	C_4H_9	85	133	2	1,5070	0,9360
C_2H_5	C_3H_7	80	279—280	—	1,5080	0,9340
C_2H_5	C_4H_9	79	289	—	1,5108	0,9358
CH_3	$CH_3CCl=CHCH_2$	83	167	5	1,5197	1,0120
C_2H_5	$CH_3CCl=CHCH_2$	82	180	4	1,5232	1,0095
CH_3	H	85	122	5	1,5150[3]	—
C_2H_5	H	84	131	4	1,5120	0,9431

MRD		Анализ на C,H в %			
		найдено		вычислено	
найдено	вычислено	C	H	C	H
78,84	78,75	82,57	11,13	82,25	11,29
79,14	78,75	81,90 81,79	11,14 10,94	82,25	11,29
83,84	83,36	82,10 82,32	11,52 11,42	82,44	11,45
84,03	83,52	72,30 72,35	8,60 8,94	72,37	8,55
89,37	88,13	73,17 73,50	9,01 8,92	73,46	9,13
—	—				
65,19	64,77	81,79	10,47	81,59	10,68

Выводы

1. Показано, что при нагревании непредельных (I) и предельных (III) фенолов с алкилгалоидами в присутствии сухого порошкообразного едкого кали или натра или их водных растворов (а также металлического натрия) получаются с хорошими выходами соответствующие фенолоэфиры (II, IV).

2. Установлено, что замещенные непредельные фенолы (I) и их эфиры (II) в спиртовом растворе в присутствии никелевого катализатора (по Ренею), протравленного платиновым катализатором (по Адамсу), под давлением водорода 25—30 атм. гладко гидрируются в предельные 4-замещенные фенолы (III) и их эфиры (IV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 X 1960

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բադանյան, Ս. Գ. Վարդապետյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXIV: Ալկիլֆենոլների և նրանց եթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Նկատի ունենալով, որ ալկիլֆենոլները և նրանց եթերները ստացել են լայն կիրառական նշանակություն, մենք նպատակ ենք դրել սինթեզել այդ կարգի միացություններ, ելնելով համապատասխան վինիլացետիլենային ֆենոլներից և նրանց եթերներից։

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ տարբեր ռադիկալներ պարունակող երկրորդային և երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտները ֆոսֆորական թթվի նոսրակալությամբ կոնդենսում են ֆենոլի և անիզոլի հետ։ Քանի որ ֆենոլի ալկիլման վերը նշված ռեակցիան ավելի լավ է ընթանում քան անիզոլինը, նպատակահարմար էր վերջիններս ստանալ համապատասխան վինիլացետիլենային ֆենոլներից և ալկիլհալոգեններից։

Պարզվել է, որ վինիլացետիլենային ֆենոլներից, ինչպես նաև համապատասխան հագեցած ֆենոլներից և ալկիլհալոգեններից, նատրիումի կամ կալիումի հիդրօքսիդների ջրային (սպիրտային) լուծույթների ներկայությամբ լավ ելքերով ստացվում են համապատասխան եթերներ։

Ապացուցվել է նաև, որ վինիլացետիլենային ֆենոլները, ինչպես նաև նրանց եթերները Ռենեյի նիկելի ներկայությամբ ջրածնի 25—30 մթն. ճնշման տակ հիդրվում են, առաջացնելով համապատասխան հագեցած ֆենոլներ և նրանց եթերները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян,* Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 251 (1960).
2. *И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова,* Изв. АН СССР, ОХН **1941**, 431.
3. *R. C. Huston, G. W. Hesrick,* J. Am. Chem. Soc. **59**, 2001 (1937).