

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и В. П. Евстафьев

Алкенилирование фенола хлоропреном

(Представлено 14/VIII 1963)

Хотя в последние годы появилось много работ по алкенилированию фенолов диолефинами, хлоропрен в этой реакции не применялся. Между тем известно, что хлорбутенилфенолы могут найти применение в производстве фенолформальдегидных смол (¹).

Ранее хлорбутенилфенолы были получены конденсацией фенола с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии хлористого алюминия (²) и некоторых металлов (³). Наилучший выход (60%) получен в присутствии свинца.

Нами при алкенилировании фенола хлоропреном в присутствии катионообменной смолы КУ-2 получены хлорбутенилфенолы с выходом 65% от теоретического, или 78% от общего количества продуктов реакции.

Ректификацией хлорбутенилфенолов удалось выделить примерно равные количества *о*- и *п*-(3-хлоркротил-) фенолов. Положение боковой цепи в бензольном кольце установлено окислением метиловых эфиров хлоркротилфенолов перманганатом калия. Встречным синтезом (3-хлоркротил-) фенолов из 1,3-дихлорбутена-2 в присутствии хлористого алюминия (²) было доказано строение боковой цепи, так как последние не вызывают сомнений в соединениях, полученных по этому способу.

При ректификации продуктов конденсации фенола с 1,3-дихлорбутеном-2, наряду с *п*-(3-хлоркротил)-фенолом, выделен орто-изомер, ранее не описанный. Оба изомера были идентичны соединениям, полученным при алкенилировании фенола хлоропреном. Идентичность доказана близостью констант, отсутствием депрессии температуры плавления смешанной пробы пара-изомера, а также методом адсорбционной хроматографии на пластинке. Свойства выделенных соединений приводятся в таблице.

Интересно было сравнить алкенилирующую способность хлоропрена с другими диолефинами. Алкенилирование фенола хлоропреном протекает

при температуре ниже температуры алкенилирования бутадиеном (80°) (⁴), но выше температуры алкенилирования фенола изопреном (⁵). Большая алкенилирующая способность изопрена по сравнению с хлоропреном была доказана конкурирующим алкенилированием эквимольной смесью хлоропрена и изопрена.

Экспериментальная часть. Ниже описываются оптимальные условия алкенилирования фенола хлоропреном.

В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вносилось 75,3 г (0,8 моля) фенола и 17,6 г (20% от реакционной смеси) катионита КУ-2. Катионит набухал в феноле в течение часа при перемешивании и температуре 55° . Затем вводилось 17,6 г (0,2 моля) свежеперегнанного нестабилизированного хлоропрена. Реакционная колба термостатировалась при 55° два с половиной часа, затем температура поднималась, и перемешивание продолжалось еще полтора часа при температуре 65° . После чего катионит был отфильтрован и многократно промыт серным эфиром для полного отделения алкилата. Алкилат перегнан под вакуумом. Получено 23,8 г (65% от теории) фракции монохлорбутенилфенолов, $110-155^{\circ}$ (3 мм). Проведение реакции под давлением азота не изменяет заметно выхода хлорбутенилфенолов. При молярном соотношении фенола и хлоропрена 2:1 выход хлорбутенилфенолов снижается до 73% от общего количества продуктов реакции и до 52% от теоретического.

Алкенилирование фенола 1,3-дихлорбутеном-2 проводилось по ранее описанной методике (²) при температуре $20-30^{\circ}$.

Хлорбутенилфенолы, полученные обоими способами, были подвергнуты вакуумной ректификации на колонке эффективностью в 14 теоретических тарелок. Промежуточные фракции ректификации, помимо выделенных в обоих случаях двух изомеров хлорбутенилфенолов, содержали некоторое третье соединение, что видно по показателям преломления и было подтверждено методом хроматографии. Однако более подробно это вещество не удалось проанализировать, так как промежуточная фракция быстро заполимеризовалась с обильным выделением хлористого водорода, образовав черные твердые полимеры.

При метилировании диметилсульфатом 12,2 г *o*-(3-хлоркротил-) фенола, выделенного при ректификации продуктов алкенилирования хлоропреном, получено 10 г (76%) *o*-(3-хлоркротил-) метокси бензола, ранее не описанного. Окисление 2,3 г этого соединения 5%-ным раствором перманганата калия дало 0,9 г (50%) *o*-оксибензойной кислоты, т. пл. $96-100^{\circ}$ (из воды) (⁶). При метилировании 13,2 г *p*-(3-хлоркротил-) фенола диметилсульфатом получено 11,5 г (81%) приятно пахнущего *p*-(3-хлоркротил-) метоксибензола (³). Окислением 3 г этого соединения 5%-ным водным раствором перманганата калия получен 1 г (43%) анисовой кислоты, т. пл. $181-182^{\circ}$ (из разбавленного спирта) (⁷). Смешанная проба с достоверной анисовой кислотой не дала депрессии температуры плавления.

Название		Получено в % от фракции хлорбу- тенил фенолов; 110—150° (3 мм).	Т. кип. (мм)	Т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D найдено*	Найдено*		
								C	H	Cl
Соединения, полу- ченные алкенили- рованием фенола хлорпропом	<i>o</i> -(3-хлоркротил-) фенол	40	100—102° (1,5)	—	1,5570	1,148	51,22	65,62	—	19,47
	промежуточная фракция	16	102—110 (1,5)	—	1,5612	—	—	—	—	—
	<i>n</i> -(3-хлоркротил-) фенол	37	110—113 (1,5)	29—32°	1,5595	1,149	51,34	65,60	—	19,30
Соединения, полученные алкенилированием фе- нола 1—3-дихлорбуте- ном-2	<i>o</i> -(3-хлоркротил-) фенол	24	100—102 (1,5)	—	1,5568	1,148	51,20	—	—	—
	промежуточная фракция	12	102—111 (1,5)	—	1,5596	—	—	—	—	—
	<i>n</i> -(3-хлоркротил-) фенол	62	111—113,5 (1,5)	28—30°	1,5580	1,148	51,30	—	—	—
<i>o</i> -(3-хлоркротил-) метоксибензол		—	101—103 (2,5)	—	1,5403	1,096	56,30	67,14	7,09	18,10
<i>n</i> -(3-хлоркротил-) метоксибензол		—	108—109 (2,5)	—	1,5360	1,092	56,40	67,37	7,08	18,36
Литера- турные данные	<i>n</i> -(3-хлоркротил-) фенол ⁽¹⁾	—	129—130 (8)	—	1,5611 ^{20,5}	1,427 ^{26,5}	—	—	—	—
	<i>n</i> -(3-хлоркротил-) метоксибензол ⁽¹⁾	—	146—146,5 (22)	—	1,5360	1,0988	—	—	—	—

* Для хлорбутенилфенолов, C₉H₁₁OClF, вычислено: MR_D 50,58; вычислено %: C 65,76; Cl 19,41; для метиловых эфиров хлорбутенилфенолов, C₁₁H₁₃OClF, вычислено: MR_D 55,73; вычислено %: C 67,18; H 6,66; Cl 18,03.

Конкурирующее алкенилирование смесью хлоропрена и изопрена проводилось при температуре 40°. Предварительно 8,7 г (12% от реакционной смеси) катионита перемешивались с 51 г (0,55 моля) фенола при температуре 50° в течение полутора часов. Затем температура была снижена, и прилита смесь 12 г (0,135 моля) хлоропрена и 9,2 г (0,135 моля) изопрена. Реакция продолжалась при 40° в течение трех часов. При перегонке получены две фракции.

Т. кип. 100 (14 мм) — 120 (3 мм), 1,8 г, n_D^{20} 1,5360.

Найдено %: Cl 2,77.

Т. кип. 120 (3) — 155 (3) 2,8 г, n_D^{20} 1,5485.

Найдено %: Cl 6,30. Вычислено для хлорбутенилфенола %: Cl 19,41.

В пределах этих двух фракций обычно перегоняются как монохлорбутенилфенолы, так и пентенилфенолы, получаемые алкенилированием фенола изопреном, и сравнительно низкое содержание хлора свидетельствует о преимущественном образовании пентенилфенолов.

В ы в о д ы. 1. Изучено алкенилирование фенола хлоропреном на катионообменной смоле КУ-2.

2. Из продуктов алкенилирования 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии хлористого алюминия выделены два изомера хлоркротилфенолов.

3. Описаны два новых соединения *o*-(3-хлоркротил-) фенол и его метиловый эфир.

4. Методом конкурирующего алкенилирования показана меньшая реакционная способность хлоропрена по сравнению с изопреном.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности имени
академика И. М. Губкина

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆԻ ԵՎ Վ. Պ. ԵՎՍՏԱՖԵՎ

Ֆենոլի ալկիլացումը բլորոպրենով

Հետազոտված է ֆենոլի ալկիլացումը բլորոպրենով կատիոնափոխանակիչ խեղձ՝ КУ-2-ի ներկայությամբ:

Ռեակցիայի արդյունքից անջատված է երկու նյութ՝ օրտո (*o*-բլորկրոտիլ) ֆենոլ և նրա մեթիլային էթերը:

• Ուսումնասիրված ռեակցիան և անջատված նյութերը նկարագրվում են առաջին անգամ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Милослав Ланда, пат. ЧССР 84,832 (1955); Ch. A. 54, 26020a (1960) ² В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, Изв. АН АрмССР, № 4, 71, 1947. ³ В. Д. Азатян, ДАН АрмССР, 25, 235 (1957); В. Д. Азатян, ДАН АрмССР, 28, 7 (1959). ⁴ В. И. Исагулянц, В. П. Евстафьев, ЖОХ, 33, 1042 (1963). ⁵ В. И. Исагулянц, В. П. Евстафьев, ЖОХ, (в печати) ⁶ А. В. Тичерлей, Е. Х. Хигес, J. Chem. Soc., 99, 11505 (1911). ⁷ Словарь орг. соедин., под ред. И. Хейльброн, Г. М. Бэнбери, т. I, 160 (1949).