

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

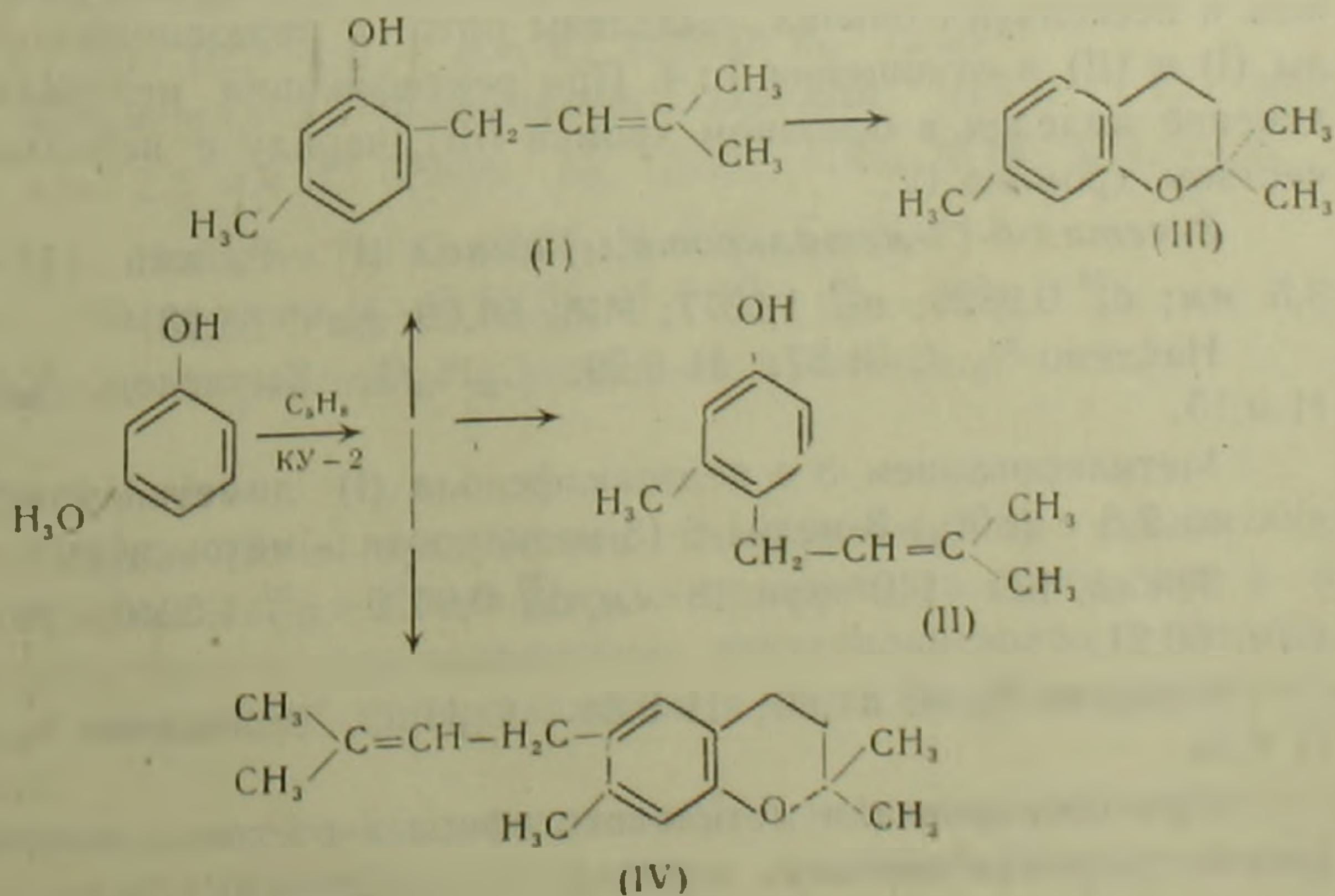
Алкенилирование *m*-крезола изопреном на катионообменной смоле КУ-2

(Представлено 4/X 1963)

В предыдущих работах мы сообщали результаты алкенилирования фенола бутадиеном ⁽¹⁾, аллиловым спиртом ⁽²⁾ и хлоропреном ⁽³⁾.

Алкенилирование изопреном *m*-крезола ранее не проводилось, а при алкенилировании фенола наилучший выход пентенилфенолов (34%) получен в присутствии 71%-й фосфорной кислоты ⁽⁴⁾, причем наряду с пентенилфенолами выделено значительное количество продуктов их гидролиза — оксифенилизоамиловых спиртов. Образование последних исключается при проведении реакции в присутствии катионообменной смолы.

Нами при алкенилировании *m*-крезола изопреном в присутствии катионообменной смолы КУ-2 получены 3-метил-6-(3-метилкритил)-фенол (I), 3-метил-4-(3-метилкритил)-фенол (II), 2,2,7-триметилхроман, (III) а также соединение, которому, по-видимому, следует приписать строение 2,2,7-триметил-6-(3-метилкритил-) хромана (IV).



Для доказательства строения пентенилкрезолов (I) и (II) были получены их метиловые эфиры. Окисление последних перманганатом калия привело к соответствующим метоксифталевым кислотам, а при озонировании выделена перекись ацетона.

Циклизацией пентенилфенола (I) на катионообменной смоле получено соединение идентичное хроману (III), выделенному из продуктов реакции. Это доказывает строение хромана (III), так как известно (⁵), что циклизация *о*-(3-метилкротил-)фенола независимо от условий реакции проходит однозначно.

Выход смеси пентенилфенолов (I) и (II) составляет около 45% от продуктов реакции, или 30% от теоретического, а выход хромана (III) соответственно 25 и 16%.

Экспериментальная часть. Смесь 87 г (0,8 моля) *м*-крезола и 27 г безводной катионообменной смолы в водородной форме перемешивалась при 50°C в течение полутора часов. Затем температура была снижена до 40° и к смеси *м*-крезола и катионита прилито 27 г (0,3 моля) изопрена. Реакционная смесь перемешивалась при 40° в течение трех часов, затем температура медленно в течение двух часов повышалась до 70°, и при этой температуре перемешивание продолжалось еще полтора часа.

По окончании реакции катионит отфильтрован и промыт диэтиловым эфиром для полного извлечения катализата. При перегонке катализата под вакуумом получено 29 г (84% от общего количества продуктов реакции, или 56% от теории) моноалкенилированных фенолов, т. кип. 100—140° (2 мм), а соединения, кипящие выше 140° (2 мм), составили 5,5 г (16% от продуктов реакции).

Методика разделения на кислые (растворимые в 20%-м растворе едкого калия) и нейтральные (не растворимые в щелочи) подробно описана нами раньше (¹). При ректификации (на колонке эффективностью в 14 теоретических тарелок) кислых соединений, полученных в нескольких опытах, выделены орто- и паразамещенные крезолы (I) и (II) в отношении 1 : 4. При ректификации нейтральных соединений выделен в основном хроман (III), наряду с небольшим количеством хромана IV.

3-метил-6-(3-метилкротил-)фенол (I). Т. кип. 117—120° при 3,5 мм; d_4^{20} 0,9826; n_D^{20} 1,5377; M_{RD} 56,09; выч. 55,23.

Найдено %: С 81,87; Н 9,29. $C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С 81,77; Н 9,15.

Метилированием 3 г пентенилфенола (I) диметилсульфатом получено 2,8 г (86%) 3-метил-6-(3-метилкротил-)метоксибензола.

Т. кип. 139—140° при 18 мм, d_D^{20} 0,9570; n_D^{20} 1,5240; M_{RD} 60,84; выч. 60,21.

Найдено %: С 81,90; Н 9,54. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: С 82,06; Н 9,54.

При озонировании метилового эфира в растворе хлористого метилена получена перекись ацетона, т. пл. 128—130° (⁶).

Окисление 3-метил-6-(3-метилкротил-)метоксибензола. К 2,7 г эфира прилито 400 мл насыщенного раствора перманганата калия. Полученная смесь перемешивалась шесть часов при комнатной температуре, а затем пять часов при нагревании на водяной бане.

Получено 1,7 г (57%) 2-метокситерефталевой кислоты, т. пл. 274–275° (из воды) (7).

3-метил-4-(3-метилкротил-)фенол (II). Т. кип. 131–132° при 3,5 мм, d_4^{20} 0,9900; n_D^{20} 1,5420. M_{RD} 56,08; выч. 55,23.

Найдено %: С 81,60; Н 9,16, $C_{12}H_{15}O$.

Вычислено %: С 81,77; Н 9,15.

Метилированием 19 г пентенилкрезола (II) диметилсульфатом получено 16 г (78%) 3-метил-4-(3-метилкротил)метоксибензол.

Т. кип. 112–114 (3 мм) d_4^{20} 0,9455 n_D^{20} M_{RD} 61,04; выч. 60,21.

Найдено %: С 82,10; Н 9,79. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: С 82,06; Н 9,54.

При озонировании метилового эфира в растворе хлористого метилена получена перекись ацетона, т. пл. 127–128° [6], а при окислении 2,4 г эфира насыщенным раствором перманганата калия, как описано выше, получено 1 г (38%) 4-метоксифталевой кислоты, т. пл. 173–176° (из разбавленного водного спирта) (8).

2,2,7-триметилхроман (III). Т. кип. 101–103° при 7 мм, d_4^{20} 0,9903; n_D^{20} 1,5243; M_{RD} 54,47; выч. 53,71.

Найдено %: С 81,64; Н 9,18, $C_{12}H_{16}O$.

Вычислено %: С 81,77; Н 9,15.

Циклизация пентенилкрезола (I). Смесь 2,5 г пентенилкрезола (I) и 0,5 г (20%) катионообменной смолы КУ-2 перемешивалась при нагревании на кипящей водяной бане в течение двух часов. После перегонки получено 1,5 г 2,2,7-триметилхромана (III).

Т. кип. 99–103° при 7 мм. d_4^{20} 0,9900; n_D^{20} 1,5260.

2,2,7-триметил-6-(3-метилкротил)хроман (IV). Т. кип. 140–143° при 2,5 мм d_4^{20} 0,9699; n_D^{20} 1,5302; M_{RD} 77,84; выч. 76,42.

Найдено %: С 83,65; Н 9,87, $C_{17}H_{24}O$.

Вычислено %: С 83,55; Н 9,90.

Хроман IV не реагирует с реактивом Гриньяра.

В ы в о д ы

1. Показано, что в присутствии катионообменной смолы КУ-2 п-крезол присоединяется к изопрену, в основном в положение 1–4, образуя смесь орто- и пара-замещенных пентенилкрезолов (в отношении 1 : 4), а также 2,2,7-триметилхроман и более высокомолекулярные соединения.

2. Описаны шесть новых соединений; 3-метил-6-(3-метилкротил)-фенол, 3-метил-4-(3-метилкротил)фенол, 3-метил-6-(3-метилкротил)-

метоксибензол, 3-метил-4-(3-метилкротил)метоксибензол, 2,2,7-триметилхроман, 2,2,7-триметил-6-(3-метилкротил)хроман.

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

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Վ. Պ. ԵՎՍՏԱՖԵՎ

**Մետա-կրեզոլի ալկենիլացումը իզոպրենով կատիոնոփոխանակի,
խեժի KУ-2 վրա**

Հետազոտված է մետա-կրեզոլի ալկենիլացումը KУ-2/սեժի ներկայությամբ: Ապացուցված է, որ մետա-կրեզոլը միանում է իզոպրենին զխափորասպես 1,4 դիրքում և ստացվում է օրտո և պարասպենտենի կրեզոլ (1,4) ինչպես և քիչ քանակությամբ 2, 2, 7-տրի-մեթիլսրոման և ուրիշ բարձր մոլեկուլար միացություններ: Ներկա աշխատանքում առաջին անգամ նկարագրվում է 6 նոր միացություն՝ 3-մեթիլ-6-(3-մեթիլկրոտիլ)ֆենոլ, 3-մեթիլ-4-(3-մեթիլկրոտիլ) ֆենոլ, 3-մեթիլ-6-(3-մեթիլկրոտիլ)մեթօքսիբենզոլ, 3-մեթիլ-4-(3-մեթիլկրոտիլ)մեթօքսիբենզոլ, 2, 2, 7-տրիմեթիլսրոման և 2, 2, 7-տրիմեթիլ-6-(մեթիլկրոտիլ)սրոման:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Կ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- ¹ В. И. Исагулянц, В. П. Евстафьев, ХИХ, 36, № 9 (1963). ² В. И. Исагулянц, В. П. Евстафьев, Л. И. Ерошева, ЖОХ, 33, 1694 (1963). ³ В. И. Исагулянц, В. П. Евстафьев, ДАН АрмССР, XXXVII, № 5 (1963). ⁴ А. Р. Бабер, В. С. Бин, J. Am. Chem. Soc., 80, 3073 (1958). ⁵ С. Д. Гырды, В. А. Гофмач, J. Org. Chem., 5, 212 (1940). ⁶ А. Байер, Ф. Филигер, Ber., 33, 858 (1900). ⁷ С. Шалл, Ber., 12, 828 (1879). ⁸ В. Г. Бентли, Ш. Вайцман, J. Chem. Soc., 91, 103 (1907).