

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и М. Г. Сафаров

Конденсация непредельных углеводородов с карбонильными соединениями в присутствии катионообменной смолы в качестве катализатора

(Представлено 20/III 1964)

Реакция конденсации непредельных углеводородов с альдегидами впервые была изучена Принсом (1) на примере конденсации стирола с формальдегидом в присутствии серной кислоты как катализатора. В дальнейшем эта реакция явилась предметом широкого изучения (2-4). Оказалось, что взаимодействие стирола с формальдегидом приводит к 4-фенил-1,3-диоксану с 86—90% выходом.

В настоящее время реакция Принса приобретает большое практическое значение, поскольку, применяя ее, имеется возможность получения широкого ассортимента продуктов, которые могут быть использованы в химической промышленности и народном хозяйстве.

В последнее время в органическом катализе в качестве катализатора широкое применение находят различные ионообменные смолы. В литературе отсутствуют данные по их применению в качестве катализатора реакции Принса.

В настоящей работе была изучена возможность применения сильно-кислотной катионообменной смолы марки КУ-2 в реакции конденсации стирола с водным раствором формальдегида.

Опыты проводились в статических условиях и по непрерывной схеме.

При выбранном нами условии стирол и формальдегид образовывали 4-фенил-1,3-диоксан с выходом 99% от теоретического и незначительное количество высококипящего материала, по-видимому, полимеры исходных продуктов.

Было изучено влияние продолжительности реакции, температуры, отношения «стирол: формальдегид» и количества катализатора на протекание реакции конденсации стирола с формальдегидом в присутствии смолы КУ-2. Полученные данные приведены ниже.

Как видно из табл. 1, при восьмичасовой продолжительности реакции наблюдается полное превращение стирола. Выход 4-фенил-1,3-диоксана при этом составляет 98,7% от теории. При осуществлении реакции

в присутствии серной кислоты вследствие частичной полимеризации стирола выход диоксана бывает не более 90% от теории. Повышение выхода 4-фенил-1,3-диоксана при использовании в качестве катализатора реакции КУ-2 можно объяснить, по-видимому, более мягким действием катионита по сравнению с серной кислотой.

Таблица 1

Взято в реакцию			Мольное отношение «стирол: формальдегид»	Условия проведения реакции		Получено в результате реакции		Степень превращения стирола %
Стирол г	Формальдегид* г	КУ 2** г		Время час.	Темп. С	Стирол г	4-фенил-1,3-диоксан г	
52	37,5	10,0	1:2,5	2	93	24,7	42,8	52,5
52	37,5	10,0	1:2,5	4	93	10,5	65,0	80,5
52	37,5	10,0	1:2,5	6	93	3,0	76,6	94,2
52	37,5	10,0	1:2,5	8	93	—	80,8	100,0
52	37,5	2,5	1:2,5	6	93	21,6	34,0	58,5
52	37,5	5,0	1:2,5	6	93	13,9	59,7	73,3
52	37,5	10,0	1:2,5	6	93	3,0	76,6	94,2
52	37,5	20,0	1:2,5	6	93	—	81,0	100,0
52	37,5	10,0	1:2,5	6	комн.	52,0	—	—
52	37,5	10,0	1:2,5	6	40	47,0	7,9	9,7
52	37,5	10,0	1:2,5	6	65	23,4	45,0	55,0
52	37,5	10,0	1:2,5	6	93	3,0	76,6	94,2
52	15,0	10,0	1:1	6	93	26,1	40,7	49,9
52	30,0	10,0	1:2	6	93	16,4	55,6	68,5
52	37,5	10,0	1:2,5	6	93	3,0	76,6	94,2
52	54,9	10,0	1:3,6	6	93	1,6	79,9	97,0

Примечания:

* В опытах использовался формалин с содержанием 36,6 г формальдегида в 100 мл.

** В расчете на сухую смолу.

Ранее одним из нас было показано (5), что в реакциях с использованием КУ-2 в качестве катализатора для достижения хороших результатов достаточно использовать 20 г сухой смолы на моль сырья. Полученные нами результаты еще раз подтверждают это.

Образование 4-фенил-1,3-диоксана идет за счет присоединения двух молекул формальдегида к молекуле стирола. Поэтому мольное отношение «стирол: формальдегид» в реакционной смеси должно быть не менее 1:2. Более полное превращение стирола в арилдиоксан наблюдается при отношении 1:2,5—3.

Из приведенных данных видно, что реакция конденсации стирола с формальдегидом при комнатной температуре практически не идет. При работе без давления подходящей температурой является 93—95°C (температура кипения реакционной смеси).

Специальными опытами была установлена возможность многократного использования катионита в реакции.

Интересные результаты были получены при осуществлении реакции по непрерывной схеме (табл. 2). Оказалось, что реакцию конденсации стирола с формальдегидом при использовании смолы КУ-2 как катализатора

атора можно осуществить по непрерывной схеме при довольно высоких скоростях подачи реагентов.

Таким образом, на примере реакции конденсации стирола с формальдегидом впервые показана возможность применения катионообменной смолы КУ-2 как катализатора реакции Принса.

Таблица 2

Объемная скорость подачи д.д. кат. в час		Пропущено		Температура °С	Получено в результате реакции		Степень превращения стирола %
Стирола	Формалина	Стирола	Формальдегида г		Стирола г	4-фенил-1,3-диоксана, г	
2,307	3,600	45,5	32,7	88	23,4	34,6	45,6
1,675	2,680	45,5	32,7	88	21,3	41,0	57,6
1,120	1,792	45,5	32,7	88	13,2	50,3	71,0
0,462	0,740	45,5	32,7	88	4,6	12,5	90,0

Конденсация стирола с формальдегидом. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником помещали свежеперегнанный стирол с темп. кип. 145—146°; n_D^{20} 1,5470; d_4^{20} 0,9065, водный раствор формальдегида (содержание формальдегида 36,6 г в 100 мл формалина) и катионит КУ-2 (влажность 33%, статическая обменная емкость 4,68 мг экв/г), предварительно переведенную в Н-форму. Обогрев колбы осуществлялся газовой горелкой. За температуру реакции принималась температура кипения реакционной смеси (92—94°C).

По окончании опыта колбу охлаждали до комнатной температуры, фильтрованием отделяли катализатор и при помощи делительной воронки разделяли водный (верхний) и органический (нижний) слой. Для уменьшения потерь стирола и продуктов реакции катионит и водный слой экстрагировали эфиром. Остаток после отгонки эфира объединяли с органическим слоем и подвергали вакуумной перегонке. В результате перегонки получали две фракции: 35—40 мм и 95—98,3 мм. Первая фракция представляла собой не вступивший в реакцию стирол, а вторая — 4-фенил-1,3-диоксан.

Для получения чистого образца диоксановую фракцию подвергали вакуумной перегонке на колонке четкой ректификации (30 т. т.). Получался весьма чистый 4-фенил-1,3-диоксан с темп. кип. 94/2 мм, d_{10}^{20} 1,1089, n_D^{20} 1,5285 (литературные данные⁽¹⁾: темп. кип. 95/2 мм, d^{25} 1,101, n_D^{25} 1,5288). Элементарный состав полученного диоксана: С 73,1%, Н 7,3%, О 19,6%. Вычислено для $C_{10}H_{12}O_2$: С 73,2%, Н 7,3%, О 19,5%.

Для идентификации диоксана он был подвергнут гидронолизу по Буво и Блану⁽⁴⁾ и каталитическому гидрированию водородом на медно-хромокислом катализаторе. В обоих случаях получался 3-фенилпропанол-1 с высоким выходом.

Гидрогенолиз по Буво и Блану проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и холодильником подходящего размера. Нагрев колбы осуществляли посредством песочной бани. В колбу загружали 100 г сухого толуола и 42 г металлического натрия. Колбу нагревали до температуры кипения толуола. При этой температуре натрий плавился и разбивался мешалкой на мелкие капли. После этого прекращали нагрев и тут же начинали подавать смесь 92,0 г обезвоженного изомилового спирта и 82 г 4-фенил-1,3-диоксана с такой скоростью, чтобы реакционная смесь спокойно кипела. После окончания опыта и нейтрализации избыточного натрия спиртом продукты реакции выливали в смесь льда и 120 г серной кислоты. Затем от водного слоя отделяли масляный слой, промывали последний водой, нейтрализовали NaHCO_3 , снова промывали водой. Продукт, оставшийся после отгонки толуола и изоамилового спирта подвергали вакуумной перегонке. При 120—124° 15 мм отгоняется 3-фенилпропанол-1. Количество полученного спирта 56 г (выход 82,7%).

Фенилпропиловый спирт был получен и при гидрировании 4-фенил-1,3-диоксана водородом в присутствии меднохромового катализатора. Условия гидрирования: температура 175—180°C, давление 120—130 атм., продолжительность 3—3,5 часа.

После очистки через эфиры борной кислоты 3-фенилпропанол-1 имел следующие показатели: температура кип. 122 /15 мм, n_D^{20} 1.5255, d_4^{20} 1.0045, динитробензоат плавится при 46°, гидроксильное число по Чугаеву—Церевитинову 12,4% (вычисленное значение 12,5%). Литературные данные (1): темп. кип. 86°/2 мм, n_D^{20} 1.5250, d_4^{20} 1.008, темп. плавления динитробензоата 46—46,5°.

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

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Մ. Գ. ՍՍՅԱՐՈՎ

Կատարելիային միացությունների հետ չհագեցած ածխաջրածիներին կոնդենսումը իոնափոխանակիչ խեժի՝ որպես կատալիզատորի ներկայությամբ

Ի՞նչու կատալիզատորների ներկայությամբ ալդեհիդների հետ չհագեցած ածխաջրածիների կոնդենսումը (Պրինսի սեպարացիան) ներառվորություն է տալիս ստանալու բազմաթիվ միացություններ, որոնք հետաքրքրություն են ներկայացնում առդյունարերություն համար:

Ներկա աշխատության մեջ, ստիրոլի և ֆորմալդեհիդի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ այդ սեպարացիան հաջող բնթանում է $\text{KY}-2$ իոնափոխանակիչ խեժի ներկայությամբ, հնչակն լնդհատ, այնպես էլ անրեդհատ եղանակով:

Սեպարացի օպտիմալ պայմաններում 4-ֆենիլ-1,3-դիօքսանի ելքը կազմում է 99%՝ հայտնի է, որ ծծմբական թթվի կիրառման դեպքում այն չի գերազանցում 90%՝-ին:

ЛИТЕРАТУРА. — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ X. Дж. Принс, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 22, 51, 1919. ² Э. Фурно, Ж. Бенио, Р. Фирмених, Bull. Soc. chim., 47, 860, 1930. ³ Р. В. Шортридж, J. Am. chem. Soc., 70, 873 1948. ⁴ М. Дж. Дж. Битс, Rec. trav. chim., 70, 20, 1951. ⁵ В. И. Исагуляни, Труды МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, вып. 28, 68, 1960.