

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

Взаимодействие α -метилстирола с формальдегидом
в присутствии КУ-2

(Представлено 14/IV 1964)

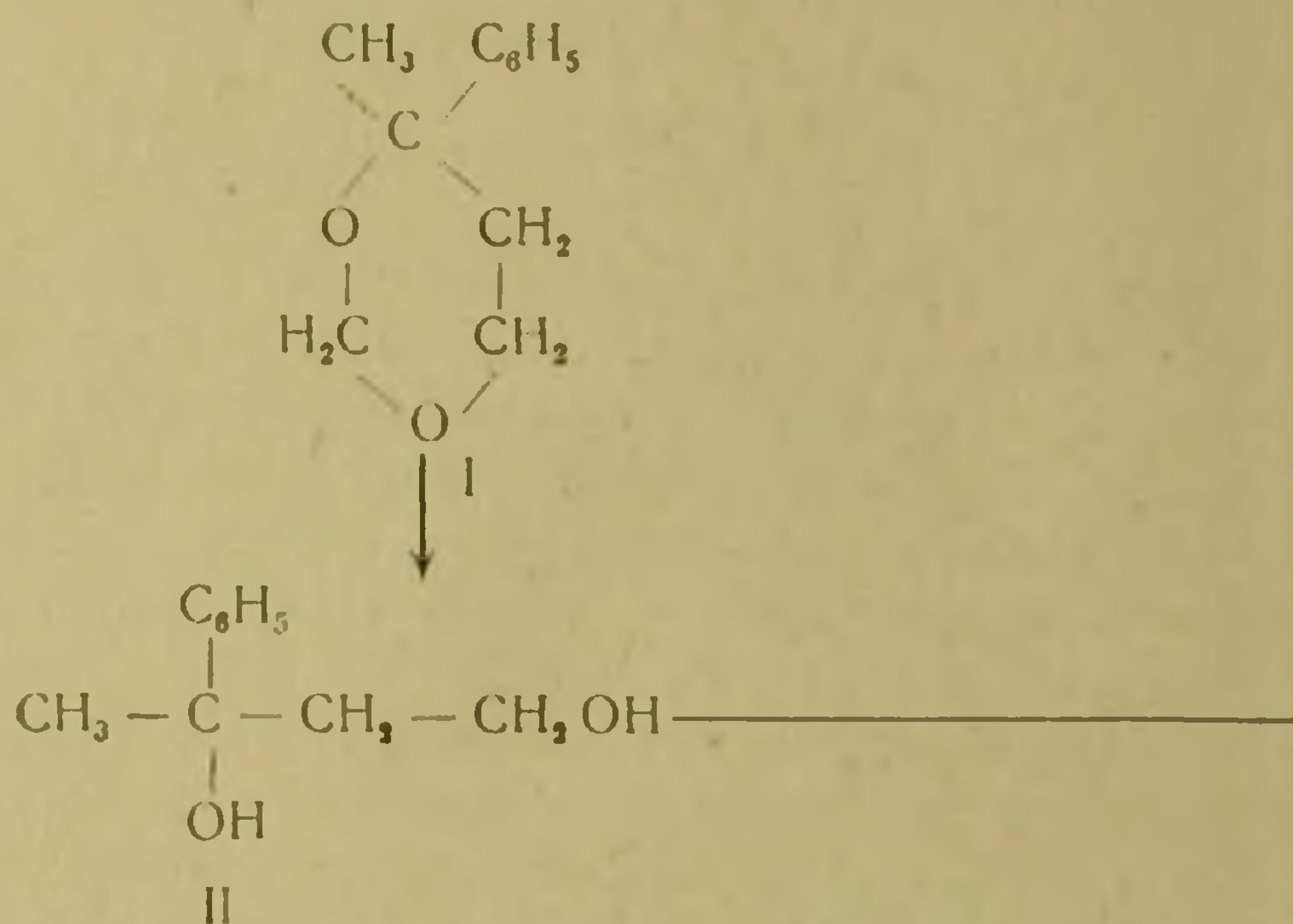
Реакция Принса с α -метилстиролом и формальдегидом изучена только для случая, когда в качестве катализатора использовалась серная, а в качестве растворителя—уксусная кислоты (¹⁻³). При этом основными продуктами реакции являются ацетаты 3-фенил-1,3-бутандиола и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан. Ранее нами сообщалось о возможности осуществления реакции Принса в присутствии катионообменной смолы (⁴).

Опыты показали, что взаимодействие α -метилстирола с водным раствором формальдегида в присутствии катионита марки КУ-2 протекает в мягких условиях: температура реакции 90—95°, количество КУ-2 20 г безводной смолы на моль олефина. В результате реакции образуется сложная смесь продуктов. Главным составляющим этой смеси является 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан, на выход которого оказывает большое влияние продолжительность опыта. При увеличении времени реакции с 1 до 8 часов выход арилдиоксана снижается с 80% до 32%.

Этот факт можно объяснить тем, что диоксан по мере образования претерпевает вторичные реакции, приводящие к образованию более сложных продуктов конденсации. Эти продукты имеют, видимо, близкие температуры кипения и поэтому трудно их выделить и идентифицировать. Хроматография на пластинке показывает, что смесь состоит по меньшей мере из восьми компонентов, из которых пока удалось выделить лишь один—фенилтриоксапергидронафталин (X), который образуется, по-видимому, из 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана (I) в результате последовательно протекающих реакций гидролиза, дегидратации и конденсации. Известно (⁵), что 1,3-диоксаны в присутствии кислотных катализаторов при температурах порядка 100° легко гидролизуются до диолов.

В рассматриваемом случае, в результате гидролиза (I) должен образоваться 3-фенил-1,3-бутандиол (II). Последующая дегидратация

II, протекание которой возможно в тех же условиях, может привести к 3-фенилбутен-2-олу-1 (III), 3-фенилбутен-3-олу-1 (IV) и 3-фенил-1,3-бутадиену (V). Эти ненасыщенные соединения в свою очередь могут конденсироваться с формальдегидом. При этом из III и IV возможно образование 4-метил-4-фенил-5-метилоль-1,3-диоксана (VI) и 4-фенил-4-этилоль-1,3-диоксана (VII)



Отдельное изучение реакции Принса с диеновыми углеводородами показывает (6), что в результате реакции получают продукты 1,4- и 1,2-присоединения. В данном случае 1,4-присоединение может дать 4-фенил-3,4-дигидропиран (VIII), а 1,2-присоединение — 4-фенил-4-винил-1,3-диоксан (IX),

торое количество продуктов реакции; нижний слой — желтого цвета — непрореагировавший α -метилстирол и продукты реакции. Водный слой и катализатор экстрагировали эфиром. Экстракт объединяли с масляным слоем и отгоняли эфир. Продукт после отгонки эфира подвергался вакуумной перегонке. После перегонки получено 27,3 г α -метилстирола; 41,3 г 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана и 12,6 г фракции, выкипающей выше 104° при 4 мм ртутного столба. Степень превращения олефина 46,4%, выход диоксана 75%. 4-Метил-4-фенил-1,3-диоксан имеет тем. кип. $104^\circ/4$ мм, n_D^{20} 1,5238, d_4^{20} 1,0844 тем. пл. 42° . Литературные данные: тем. кип. $102^\circ/4$ мм, d_4^{20} 1,0864, n_D^{20} 1,5240. Элементарный состав: С 74,11%, Н 7,84%. Вычислено для $C_{11}H_{14}O_2$: С 74,15%, Н 7,86%.

Строение диоксана доказано его превращением в 3-фенилбутанол-1 гидрогенолизом по Буво-Блану.

Высококипящая фракция при продолжительном стоянии частично кристаллизуется.

Из кристаллической части, перекристаллизацией из эфира, выделен продукт с тем. пл. 128° , молекулярный вес 216. Этот продукт, как мы полагаем, имеет структуру фенилтриоксапергидронафталины. Элементарный состав: С 70,98%, Н 7,57%. Вычислено для $C_{13}H_{16}O_3$: С 70,98%, Н 7,27%.

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

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ, Հայկական ՍՍՏ ԳԱ ակադեմիկոս, և Մ. Գ. ՍԱՅՍՐՈՎ

α -Մեթիլստիրոլի փոխազդեցությունը ֆորմալդեհիդի հետ КУ-2-ի ներկայությամբ

α -Մեթիլստիրոլի և ֆորմալդեհիդի հետ Գրինսի սեական ուսումնասիրված է միայն այն դեպքի համար, երբ որպես կատալիզատոր օդադորձվում է ծծմբական թթուն, իսկ որպես լուծիչ՝ քաղցախաթթուն. սեականի ղրխվոր պրոդուկտներն են՝ 3-ֆենիլ-1,3-բուտանդիոլի ածեսատները և 4-մեթիլ-4-ֆենիլ-1,3-դիօքսանը:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ սեական տեղի է ունենում ալիլի մեղմ պայմաններում կատրոնիս КУ-2-ի ներկայությամբ: Ստացվում է միացությունների խառնուրդ (ըստ քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրությունների՝ առնվազն ութը միացությունների), որի մեջ դերադանցում է 4-մեթիլ-4-ֆենիլ-1,3-դիօքսանը: Վերջինիս ելքի վրա մեծ ազդեցություն է գործում սեականի տեղությունը (1 ժամում՝ 80° , 8 ժամում՝ 32°): Այդ հանգամանքը կարելի է քաղատրել նրանով, որ 4-մեթիլ-4-ֆենիլդիօքսանը ղոյանալու բնթադրում ենթարկվում է հետադա փոխարկությունների:

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

- ¹ Дж. В. Бэкер, I. Chem. Soc., 89, 1948. ² III. К. Прайс, J. Am. Chem. Soc., 71, 2860, 1949. ³ Е. Дж. Е. Авкинс, Р. Д. Томпсон, J. Chem. Soc., 370, 1961. ⁴ В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, ДАН АрмССР, XXXIX, № 4 (1964). ⁵ Е. Арундал, Л. А. Микеска, Chem. Revs., 51, 505, 1952. ⁶ Герм. патент, 800298; СА, 45, 1628, 1951. ⁷ М. И. Фарберов и др., ЖОХ, 27, 10, 2806 (1957).