

ХИМИЯ

В. Л. ВАЙСЕР

АЛКИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ОКСИСОЕДИНЕНИЙ АЦЕТИЛЕНОМ С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИЗАТОРА
НА ОСНОВЕ ФТОРИСТОГО БОРА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 27 VI 1950)

Алкилирование некоторых ароматических оксисоединений ацетиленом проводилось в условиях, аналогичных условиям алкилирования ацетиленом ароматических углеводородов, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении ⁽¹⁾.

Алкилирование фенола. Раствор 23 г чистого фенола в 50 мл этилового спирта наливался в реактор, в котором предварительно было налито 10 г ортофосфорной кислоты, насыщенной фтористым бором $H_3PO_4BF_3$ и 1 г окиси ртути.

Пропускаемый чистый ацетилен в количестве 12 л адсорбировался раствором фенола. По окончании реакции образовалась почти твердая серого цвета масса. Последняя промывалась 20% серной кислотой, затем водой, остаток промывался эфиrom. Эфирная вытяжка сушилась сульфатом натрия.

После отгона эфира осталось 19 мл густой коричневой массы. Из последней под вакуумом (30 мм, 65°) отгонялись остатки эфира и спирта, и в колбе осталась твердая темнокоричневого цвета масса, которая после окончательного высушивания превратилась в светло-желтый продукт, 14 г, т. пл. 120°.

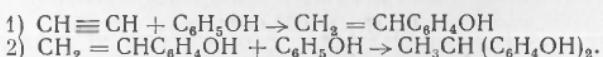
Молекулярный вес по Раству

Найдено: 212,7

$C_{14}H_{14}O_2$. Вычислено: 214

Эти данные дают возможность идентифицировать продукт как этилидендиоксибензол, получающийся в результате реакции.

Таким образом, мы можем предполагать, что реакция проходит так же, как и при алкилировании ароматических углеводородов, а именно:



Выход алкилата — 50% от теоретического.

Промежуточный продукт винилоксибензол нами получен не был. При алкилировании ацетиленом такого же раствора фенола в этиловом спирте при тех же условиях при применении вместо $H_3PO_4BF_3$ концентрированной серной кислоты и окиси ртути получается светло-желтый продукт, 9,5 г, т. сплав. 121°.

Молекулярный вес по Раству:

Найдено: 211,8

$C_{14}H_{14}O_2$. Вычислено: 214

Выход алкилата 30% теории, считая на фенол.

Таким образом, можно констатировать, что примененный катализатор $\text{H}_3\text{PO}_4\text{BF}_3$, подробно изученный А. В. Топчиевым и Я. М. Паушкиным (2), и в этой реакции является более активным катализатором, чем серная кислота.

Алкилирование резорцина. Раствор 50 г чистого резорцина (т. пл. 111°) в 100 мл метилового спирта подвергался алкилированию ацетиленом в присутствии 20 мл $\text{H}_3\text{PO}_4\text{BF}_3$ и 1 г окиси ртути. После соответствующей обработки полученной смеси и отгона остатков спирта под вакуумом (35°, 5 мм) было получено 37 г густой, почти твердой массы. Перекристаллизацией из воды получается твердый, сухой темнокрасного цвета кристаллический продукт, 3,5 г, т. пл. 160°.

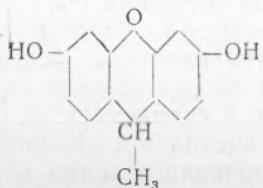
Молекулярный вес по Раству 277,4.

При алкилировании резорцина с помощью серной кислоты и окиси ртути получено 2 г красно-желтого цвета кристаллов с т. пл. 162°.

Молекулярный вес по Раству 281,7.

Реакция конденсации резорцина и ацетиlena, а также резорцина и ацетальдегида изучалась многими исследователями.

Венцке и Ньюлэнд (3), изучая реакцию конденсации ацетиlena и резорцина с помощью серной кислоты и окиси ртути, получили кристаллический продукт желтого цвета, для которого предложили следующую формулу строения:



Другие (4-6) в целях идентификации указанного продукта изучали синтезированные ими из резорцина и ацетальдегида ацетали.

Более подробное исследование проводили Флуд и Ньюлэнд (7). К сожалению, мы не имеем в этих исследованиях достоверных определений констант полученных продуктов. Указанные авторы больше внимания уделили возможному механизму реакции, предполагая последний как реакцию образования винилрезорцина, затем этилидендирезорцина и, наконец, как внутримолекулярного эфира дигидрооксиметилксантена.

Полученное нами незначительное количество 3,5 г желтого продукта, т. пл. 161° и мол. вес 277 (в случае применения ортофосфорной кислоты) и 2 г, т. пл. 162°, мол. вес 281 (в случае применения серной кислоты) можно считать идентичным этилидендирезорцину ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$, мол. вес вычислен 246), в молекуле которого имеется еще в кристаллизационном виде молекула метилового спирта:



Незначительное количество полученного этилидендирезорцина объясняется тем, что некоторое количество другого продукта ушло при промывании алкилата водой и слабой серной кислотой. Экстрагируя этот продукт эфиром из промывных вод, мы получили после соответствующей обработки и высушивания на песчаной бане 16 г темносерого кристаллического вещества с т. пл. 108°. Определение молекулярного веса по Раству дало 137.

Мы предполагаем, что это есть винилрезорцин:



Полученный продукт обесцвечивает бромную воду. Определение иодного числа указанного продукта дает 191 (против теоретически вычисленного 187) и соответственно процент непредельных ~ 100 .

Таким образом, можно констатировать, что реакция алкилирования ацетиленом резорцина проходит также в виде стадии:

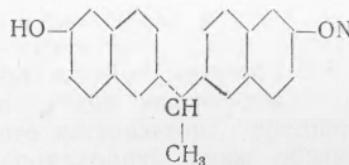
1. $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ (винилрезорцин)
2. $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \end{cases}$ (этилидендирезорцин)

что реакция проходит с катализатором $\text{H}_3\text{PO}_4\text{BF}_3$ лучше, чем с серной кислотой.

Алкилирование β -нафтола. Раствор 20 г нафтола в 50 мл этилового спирта насыщается ацетиленом в присутствии $\text{H}_3\text{PO}_4\text{BF}_3$ и окиси ртути. После соответствующей обработки алкилата получены кристаллы розово-желтого цвета 10,5, т. пл. 115°.

Молекулярный вес по Раству 313.

При применении серной кислоты выход меньше. Полученный продукт, светло-желто-розовые кристаллы, можно идентифицировать как этилиденди- β -нафтол

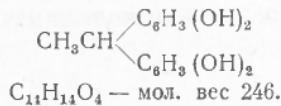


$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ — мол. вес 314.

Алкилирование гидрохинона. Раствор 20 г гидрохинона в 50 мл этилового спирта насыщается ацетиленом. После адсорбции ацетиlena и соответствующей обработки получено 5 г черного кристаллического вещества, т. пл. 119°.

Определение молекулярного веса по Раству дало 247,6.

Аналогично при применении в качестве катализатора серной кислоты получено только 2 г вещества с т. пл. 117°, мол. вес 238. По всей вероятности, и в этом случае образуется этилендигидрохинон



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ — мол. вес 246.

Алкилирование пирогаллола в указанных условиях не проходит.

Поступило
27 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Вайсер, ДАН, 70, № 4 (1950). ² А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакции алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949. ³ Wenzke and J. A. Niewland, Journ. Am. Chem. Soc., 46, 179 (1924). ⁴ Causse, Ann. Chem., 1, 96 (1894). ⁵ Möhlau и ц. Koch, Ber., 27, 2891 (1894). ⁶ Fosse и Ettinger, Bull. Soc. Chim., 23, 518 (1900). ⁷ S. A. Flood and J. A. Niewland, Journ. Am. Chem. Soc., 50, 2566 (1928).