

И. П. ЛАБУНСКИЙ и И. П. ЦУКЕРВАНИК

КОНДЕНСАЦИИ ДВУТРЕТИЧНЫХ ГЛИКОЛЕЙ С БЕНЗОЛОМ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 14 VII 1951)

Настоящая работа относится к серии ведущихся у нас систематических исследований конденсации двухфункциональных соединений жирного ряда с бензолом и его производными. На основе созданной В. В. Марковниковым теории взаимного влияния атомов ⁽¹⁾ изучается переменная активность различных функциональных групп в синтезах жирноароматических соединений. Одновременно с теоретическим значением такие исследования должны показать новые пути препаративного синтеза. В прежних работах изучены конденсации 1,3-хлорбромпропана ⁽²⁾, эфиров галоидокислот ⁽³⁾, винилбутиловых эфиров ⁽⁴⁾, 1,3-бутиленхлоргидрина и 1,3-бутиленгликоля ⁽⁵⁾ и аллилнирила ⁽⁶⁾. Во всех случаях было обнаружено уменьшение влияния функциональных групп по мере их удаления.

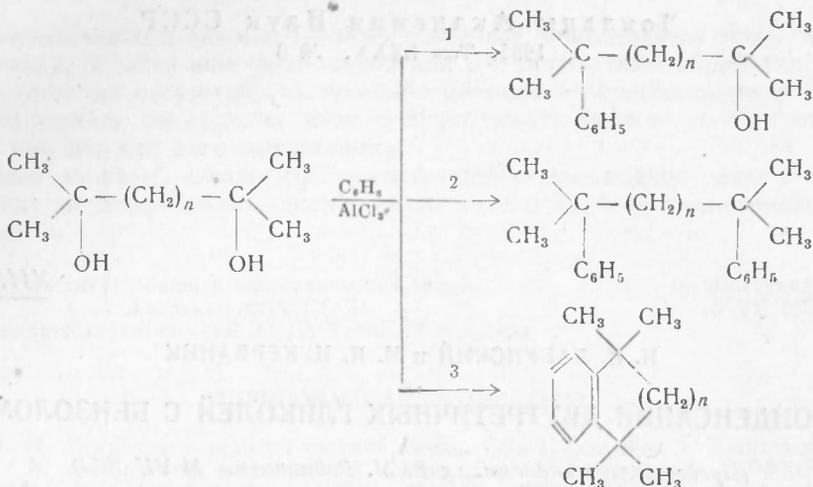
В данном исследовании мы использовали для конденсации с бензолом соединения, содержащие две одинаковые функциональные группы, находящиеся при углеродах одинаковой степени замещения. Этим исключается различная активность групп, и на ход реакций может влиять только удаленность гидроксильных групп друг от друга.

Мы изучили конденсацию с бензолом в присутствии $AlCl_3$ следующих α -, β - и γ -двутретичных гликолей: пинакона, 2,4-диметилпентандиола-2,4 (II) и 2,5-диметилгександиола-2,5 (III); кроме того, проведены конденсации с 2-метилпентандиолом-2,4 (IV) и с диацетоновым спиртом.

Мы не нашли в литературе указаний на такие реакции с бензолом или другими ароматическими углеводородами. Нидерль конденсировал пинакон с фенолом в присутствии $ZnCl_2$ ⁽⁷⁾. Брусон и Крегер сообщили о циклоалкилировании фенолов и их эфиров при реакциях с 2,5-диметилгександиолом-2,5 в присутствии $AlCl_3$, H_2SO_4 , BF_3 ⁽⁸⁾. Ю. С. Залькинд и сотр. изучали конденсации ацетиленовых двутретичных гликолей с фенолами в присутствии H_2SO_4 , сульфаниловой кислоты и активированной глины ⁽⁹⁾.

В изученных нами конденсациях можно было ожидать три следующие направления: 1) реакция по одной гидроксильной группе с образованием фенилированных третичных спиртов, 2) реакция по обоим гидроксилам с образованием дифенилалканов и 3) циклоалкилирование бензола за счет взаимодействия двух его водородов с двумя гидроксильными группами гликолей.

Оказалось, что в наших условиях во всех случаях происходит только циклоалкилирование (III). Третичные гидроксилы реагируют всегда как равноценные и одновременно. Отсюда понятно, что глубина реакции, выходы продуктов зависят от легкости образования и устойчивости образующегося циклоалкилбензола.

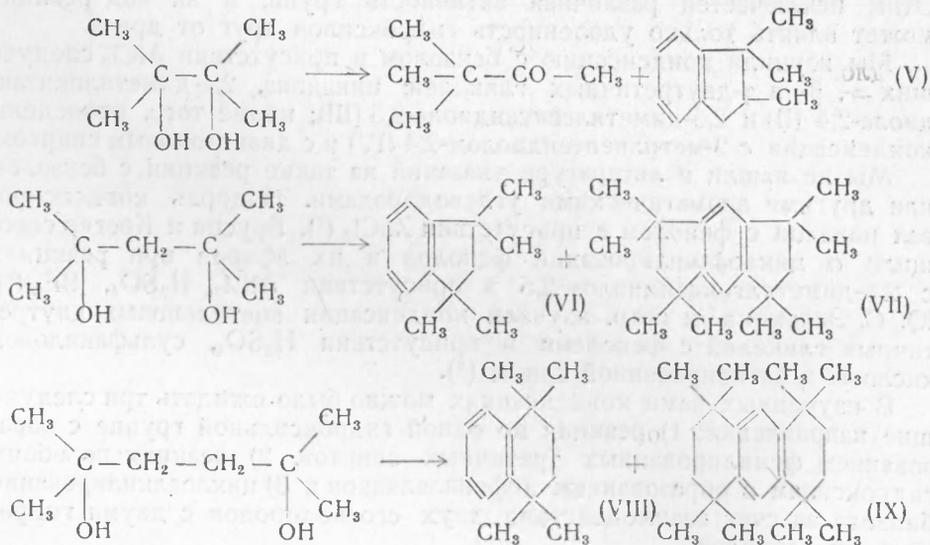


Конденсации pinacona с бензолом протекают с трудом. В присутствии 0,75—1,5 г-мол. AlCl_3 никаких продуктов вообще не образуется, нацело возвращается pinacon. С 2—2,5 г-мол. AlCl_3 при 80° происходит, главным образом, pinaconiновая перегруппировка (выход pinacoliina до 50% теории); все же в этих конденсациях удалось выделить (до 8% теории) 1,1,2-триметилиндан (V) ⁽¹⁰⁾.

Конденсации с β - и γ -двухтретичными гликолями проходят гладко с высоким общим выходом циклоалкилбензолов (70—75% теории). 2,4-диметилпентандиол-2,4 (II) в присутствии 1,5 г-мол. AlCl_3 при 50 — 70° образует с бензолом тетраметилиндан (VI) ⁽¹¹⁾ (52,5% теории) и октаметилиндацен (VII) (18% теории).

2,5-диметилгександиол-2,5 (III) в тех же условиях образует тетраметилтетралин (VIII) ⁽⁸⁾ (57,3% теории) и октаметилоктагидроантрацен (IX) ⁽⁸⁾ (20,5% теории).

В нижеследующей схеме приведены описанные реакции:



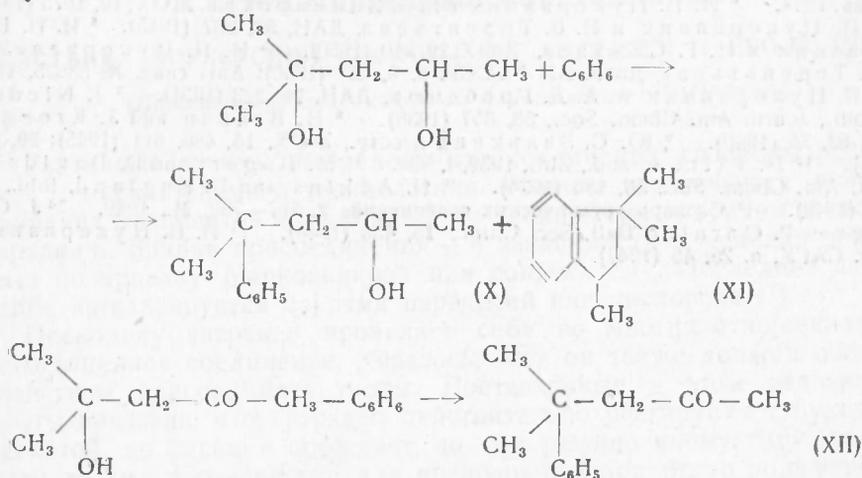
Полученные при конденсациях вещества трудно доступны и мало изучены; вещество (VII) получено нами впервые (т. пл. 214°). Строение всех веществ доказывалось по их константам, анализам и окислением разбавленной HNO_3 в запаянных трубках. Вещества (V), (VI), (VIII)

при окислении дали *o*-фталевую кислоту; вещества (VII), (IX) — пиромеллитовую кислоту.

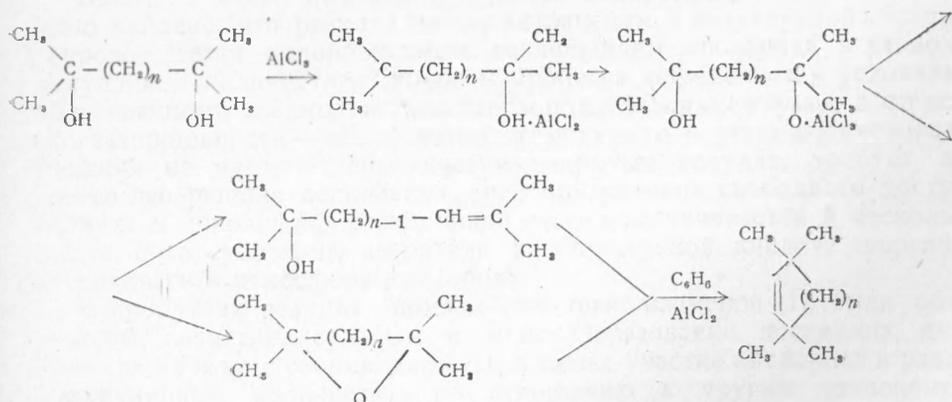
Делались попытки дегидрировать вещества (VIII), (IX), но они не дали результатов; это совпадает с литературными данными относительно дегидрирования этих и подобных веществ (¹²).

Для сравнения мы провели конденсацию бензола с 2-метилпентандиолом-2,4. В этом гликоле один гидроксил вторичный, другой третичный, поэтому следовало ожидать, что будет происходить ступенчатое алкилирование и в первую стадию — образование жирноароматического спирта. Действительно, в присутствии 1,5 г-мол. AlCl₃ при 50–60° мы получили смесь 2-метил-2-фенилпентанола-4 (X) (¹³) (20% теории) и 1,1,3-триметилндана (XI) (¹⁴) (25% теории).

Диацетоновый спирт, имеющий только один третичный гидроксил, не образует продукта циклоалкилирования; с 2 г-мол. AlCl₃ при 20° он дает 1-фенил-2-метилпентанон-4 (XII) (¹³) (61% теории) и немного неизученного нами вещества с т. пл. 127°.



Механизм данных конденсаций мы считаем аналогичным ранее предложенному для одноатомных спиртов (¹⁵); однако для гликолей следует также иметь в виду возможное промежуточное образование окисей.



Полученные в данной работе результаты позволяют установить некоторые закономерности на основе взаимного влияния функциональных групп. В пинаконе с наиболее близкими гидроксильными группами конден-

сация почти не идет. С удалением гидроксидов (β - и γ -гликоли) конденсация идет легко, но реагируют всегда оба гидроксиды одновременно, что приводит к циклоалкилированию.

Гликоль с разными гидроксидами (вторично-третичный) конденсируется ступенчато, образуя вначале фенилированный спирт, затем обычный циклоалкилбензол. Наконец, диацетоновый спирт конденсируется только за счет гидроксидов, образуя фенилированные кетоны.

Найденные закономерности могут помочь использовать данные реакции для синтеза некоторых трудно доступных веществ.

Среднеазиатский государственный университет

Поступило
13 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов. Казань, 1869. ² И. П. Цукерваник и К. Б. Яцимирский, ЖОХ, **10**, 1075 (1940). ³ И. П. Цукерваник и И. В. Терентьева, ДАН, **50**, 257 (1945). ⁴ И. П. Цукерваник и Н. Г. Симхаев, ЖОХ, **20**, 310 (1950). ⁵ И. П. Цукерваник и И. В. Терентьева, Докл. АН Уз.ССР, в. 9, 20 (1950); Авт. свид. № 88625, 1950. ⁶ И. П. Цукерваник и А. Д. Гребенюк, ДАН, **76**, 223 (1951). ⁷ J. Niederl and oth., Journ. Am. Chem. Soc., **58**, 657 (1936). ⁸ H. Bruson and J. Kroeger, *ibid.*, **62**, 36 (1940). ⁹ Ю. С. Залькинд и сопр., ЖОХ, **15**, 486, 611 (1945); **20**, 888 (1950). ¹⁰ D. Price and, *Zbl.*, 1939, I, 929. ¹¹ M. Bogert and D. Davidson, Journ. Am. Chem. Soc., **56**, 185 (1934). ¹² H. Adkins and D. England, *ibid.*, **71**, 2958 (1949). ¹³ Словарь органических соединений, **2**, 787—788, М., 1949. ¹⁴ J. Colonge et P. Garnier, *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 436 (1948). ¹⁵ И. П. Цукерваник, Булл. САГУ, в. 25, 45 (1947).