

И. В. ТЕРЕНТЬЕВА и И. П. ЦУКЕРВАНИК

ОКСИАЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 1,3-БУТАНДИОЛОМ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 17 VII 1952)

В сообщениях нашей лаборатории (1) уже отмечалось большое значение реакций конденсации двухфункциональных соединений жирного ряда с ароматическими соединениями. В данной работе показана возможность оксиалкилирования ароматических углеводородов 1,3-бутандиолом и 1,3-бутиленхлоргидрином на основе различной активности функциональных групп.

Для синтеза жирноароматических спиртов (конденсацией под влиянием хлористого алюминия) использовались до сих пор различные производные гликолей. Наилучшие результаты были получены при применении окисей. Общеизвестен промышленный способ получения β -фенилэтилового спирта из бензола и окиси этилена в присутствии $AlCl_3$ (2). Исследованы реакции дизамещенных окисей этилена (окиси этилена и изобутилена) с бензолом (3).

Применение хлоргидринов для подобных синтезов, в частности этиленхлоргидрина, не дало хороших результатов. Проведенная нами конденсация 1,3-бутиленхлоргидрина с бензолом (4) показала, что процесс не идет однозначно, а сопровождается побочными реакциями. Наряду с жирноароматическим спиртом образуются соответствующее галоидопроизводное, алкилбензол и дифенилированный продукт. Бахман (5) провел хлоралкилирование различных ароматических соединений 1,2-пропиленхлоргидрином в присутствии BF_3 . Однако и в этом случае получаются со значительными выходами дифенилированные продукты.

В. В. Коршак с сотрудниками (6), с целью получения β -фенилэтилового спирта или его эфиров, исследовали реакцию бензола с β -хлорэтилацетатом, оксалатом и нитробензоатом, применяя в качестве катализатора $AlCl_3$, но желаемого результата не получили. Диацетаты 1,3- и 1,4-бутандиола, как показал Р. М. Лагидзе (7), дают при применении этого катализатора с хорошими выходами соответствующие фенилбутилацетаты. Нейтральный сульфат 1,3-бутандиола (8) полностью фенилируется в присутствии $AlCl_3$.

Мы решили испытать возможность конденсации самого 1,3-бутандиола с ароматическими углеводородами; реакция безусловно имеет преимущество перед применением любых производных этого гликоля. Прежними работами нашей лаборатории (9) было установлено, что вторичные спирты в присутствии $AlCl_3$ алкилируют ароматические углеводороды легко и с хорошими выходами, тогда как первичные спирты в тех же условиях не вступают в реакцию. Можно было предположить, что при достаточном избытке $AlCl_3$ 1,3-бутандиол даст смешан-

рода остаток фракционировался в вакууме. Уже однократная перегонка давала чистый продукт.

Из 25 г 1,3-бутандиола при конденсации с бензолом получено 30 г 3-фенилбутанола-1 (I), что составляет 72% теории; из того же количества гликоля с толуолом получено 31 г 3-*n*-толилбутанола-1 (II) — 66% теории; из 10 г гликоля с *o*-ксилолом — 11,5 г 3-*n*-(*o*-ксилил-) бутанола-1 (III) — 56% теории и из 15 г гликоля с хлорбензолом 3-*n*-хлорфенилбутанола-1 (IV) — 53% теории.

Все вещества представляют собой маслообразные жидкости с характерными запахами.

3-фенилбутанол-1 (¹¹). Т. кип. 96—97° при 3 мм, 121—122° при 12 мм; $d_4^{20} = 0,9883$; $d_{20}^{20} = 0,9910$; $n_D^{20} = 1,5190$; $n_D^{16} = 1,5208$; $MR_{\text{найд}} 46,06$; $MR_{\text{выч}} 46,30$.

Найдено %: С 79,95; 80,04; Н 9,05; 9,36

$C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 9,33

3-фенилбутилацетат-1. Получен кипячением равных объемов 3-фенилбутанола-1 и уксусного ангидрида в присутствии безводного уксуснокислого натрия. Жидкость с приятным запахом. Т. кип. 123° при 11 мм; $d_4^{20} 0,9958$; $d_{20}^{20} 0,9986$; $n_D^{20} 1,4965$; $MR_{\text{найд}} 56,37$; $MR_{\text{выч}} 55,55$

Найдено %: С 74,82; Н 8,09

$C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 8,33

3-*n*-толилбутанол-1. Т. кип. 110° при 3 мм, 134° при 15 мм; $d_4^{20} 0,9710$; $d_{20}^{20} 0,9737$; $n_D^{20} 1,5201$; $MR_{\text{найд}} 51,11$; $MR_{\text{выч}} 50,92$.

Найдено %: С 80,25; Н 9,87

$C_{11}H_{16}O$. Вычислено %: С 80,49; Н 9,75

3-*n*-толилбутилацетат-1. Т. кип. 138—140° при 13 мм; $d_4^{20} 0,9879$; $d_{20}^{20} 0,9928$; $n_D^{20} 1,4956$; $MR_{\text{найд}} 60,87$; $MR_{\text{выч}} 60,17$.

3-*n*-(*o*-ксилил-)бутанол-1. Т. кип. 140—142° при 12 мм; $d_4^{20} 0,9674$; $d_{20}^{20} 0,9701$; $n_D^{20} 1,5220$; $MR_{\text{найд}} 56,11$; $MR_{\text{выч}} 55,54$.

3-*n*-хлорфенилбутанол-1. Т. кип. 147° при 15 мм; $d_4^{20} 1,1213$; $n_D^{21,5} 1,5368$; $MR_{\text{найд}} 51,28$; $MR_{\text{выч}} 51,17$.

Пропусканием паров спиртов в вакууме (при 12 мм) над нагретым до 260° контактом из медной сетки получены соответствующие альдегиды. Альдегиды очищены через бисульфитные соединения и перегнаны в вакууме — это масло с очень сильными и стойкими запахами.

β -метилгидрокоричный альдегид (¹¹). Т. кип. 106° при 15 мм; $d_4^{20} 0,9966$; $d_{20}^{20} 0,9993$; $n_D^{20} 1,5154$; $MR_{\text{найд}} 44,81$; $MR_{\text{выч}} 44,79$.

Найдено %: С 81,13; Н 8,21

Вычислено %: С 81,08; Н 8,11

2,4-динитрофенилгидразон. Т. пл. 104—105° (из спирта).
Семикарбазон. Т. пл. 96—97° (из спирта)

Найдено %: N 20,67; 20,50

$C_{11}H_{15}N_3O$. Вычислено %: N 20,47

Куркуминовый альдегид (β -толилмасляный альдегид). Т. кип. 112—114° при 10 мм; $d_4^{20} 0,9912$, $d_{20}^{20} 0,9961$; $n_D^{20} 1,5220$; $MR_{\text{найд}} 49,48$; $MR_{\text{выч}} 49,41$.

2,4-динитрофенилгидразон. Т. пл. 73—74° (из спирта).

При окислении 3-фенилбутанола-1 щелочным раствором перманганата получена β -метилгидрокоричная кислота, доказанная через амид с т. пл. 91—94°. Смешанная проба плавления с известным образцом

амида β -метилгидрокоричной кислоты не дает понижения температуры плавления. Среди кислых продуктов найдены муравьиная и щавелевая кислоты. В нейтральных продуктах доказан ацетофенон.

При окислении 3-*n*-толилбутанола-1 и 3-*n*-(*o*-ксилил)-бутанола-1 30% азотной кислотой получены, соответственно, терефталевая кислота, т. пл. $> 300^\circ$, и тримеллитовая кислота, т. п. 225—230°.

1,3-бутиленхлоргидрин⁽¹²⁾ получался пропусканием сухого хлористого водорода в нагретый до 180—185° 1,3-бутандиол. Одновременно производилась отгонка продуктов реакции. Многократной перегонкой нейтрализованных поташом погонов выделен 1,3-бутиленхлоргидрин, т. кип. 75—76° при 23 мм; d_4^{20} 1,0671; n_D^{20} 1,4441; $MR_{\text{найд}}$ 27,04; $MR_{\text{выч}}$ 27,06.

Конденсации 1,3-бутиленхлоргидрина проводились при молярных соотношениях бутиленхлоргидрина к бензолу и к хлористому алюминию 1:3:1,1. Смесь реагентов оставлялась при комнатной температуре 3 суток. Для завершения реакции производилось нагревание 0,5 часа на водяной бане при 70°.

Из 32 г 1,5-бутиленхлоргидрина получено 3 г вт. бутилбензола — 7% теории, 11,5 г 3-фенилбутилхлорида-1 — 23% теории, 20,0 г 3-фенилбутанола-1 — 44% теории, 8 г 2,3-дифенилбутана — 10% теории.

Вт. бутилбензол после перегонки над металлическим натрием т. кип. 170—173° при 730 мм; d_4^{20} 0,8682; n_D^{20} 1,4913; $MR_{\text{найд}}$ 44,74; $MR_{\text{выч}}$ 44,78.

Найдено %: С 89,15; Н 10,47
 $C_{10}H_{24}$. Вычислено %: С 89,55; Н 10,45

3-фенилбутилхлорид-1⁽¹¹⁾. Т. кип. 119—120° при 18 мм; d_4^{20} 1,0087; n_D^{20} 1,5145; $MR_{\text{найд}}$ 50,22; $MR_{\text{выч}}$ 49,78.

Найдено %: Сl 20,89
 $C_{10}H_{13}Cl$. Вычислено %: Сl 21,07

3-фенилбутанол-1 охарактеризован выше.
2,3-дифенилбутан⁽⁶⁾. Т. пл. 121—122° (из спирта).

Среднеазиатский государственный университет

Поступило
17 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Лабунский, И. П. Цукерваник, ДАН, 80, 369 (1951); И. П. Цукерваник, А. Д. Гребенюк, ДАН, 79, 223 (1951). ² П. В. Зимаков, Окись этилена, 1946; Н. В. Шорыгина, ЖОХ, 21, 1273 (1951). ³ W. T. Somerville, P. E. Sroeger, J. Am. Chem. Soc., 72, 2185 (1950). ⁴ И. В. Терентьева, И. П. Цукерваник, Докл. АН Уз.ССР, 9, 20 (1950). ⁵ G. V. Bachman, H. M. Hellman, J. Am. Chem. Soc., 70, 1772 (1948). ⁶ Я. Я. Макаров-Землянский, В. В. Коршак, С. В. Савенков, ЖОХ, 11, 331 (1941). ⁷ Р. М. Лагидзе, ДАН, 77, 1023 (1951). ⁸ J. Lichtenberger, R. Kirchen, Chem. Abstr., 44, 4418 (1950). ⁹ И. П. Цукерваник, К. С. Токарева, ЖОХ, 5, 764 (1935); И. П. Цукерваник, А. В. Полетаев, ЖОХ, 17, 2241 (1947). ¹⁰ И. В. Терентьева, И. П. Цукерваник, Авт. свид. Гостехники СССР, № 88625, 1950. ¹¹ J. v. Braun, A. Grabowski, G. Kirschbaum, Ber., 46, 1276 (1913); M. G. J. Beets, Rec. trav. chim., 70, 20 (1951). ¹² J. Lichtenberger, R. Lichtenberger, Bull. Soc. Chim. de France, 15, 1008 (1948).