

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ОЛЕФИНАМИ И СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОГО ЭФИРА ГЛИКОЛЯ

В статье приведены результаты экспериментальных исследований по алкилированию фенолов непредельными углеводородами как в присутствии катализатора – сернокислого эфира гликоля, так и при его отсутствии. Приведены результаты интерпретации полученных продуктов синтеза по результатам спектрометрического анализа, предложен механизм процесса алкилирования фенола олефинами.

Согласно литературным данным алкилирование фенола алкенами, спиртами и галоидалкилами протекает двумя путями: а) посредством прямого замещения ароматического ядра (С-алкилирование) /1-4/; б) через промежуточное образование алкилфениловых эфиров (О-алкилирование) с последующей перегруппировкой их в алкилфенолы /5-10/.

С целью выявления механизма алкилирования фенола в лабораторных условиях было проведено алкилирование фенола пентеном-1, пентеном-2, изобутиловым, третбутиловым и третиамилловым спиртами марки «ч» и гексенем-1 марки «хч».

С целью сравнения результатов конденсации фенола олефинами и спиртами процесс проводился в одинаковых условиях.

Конденсация фенола проводилась в интервале температур 20-100°C в течение 3-х часов. Расслоение происходило сразу же после прекращения перемешивания реакционной смеси. Верхний слой – алкилат отделяли от нижнего катализаторного слоя с помощью делительной воронки. Верхний слой подвергали вакуумной разгонке при остаточном давлении 8-10 мм рт. ст. Анализ алкилата осуществляли на спектрофотометре UR-10.

Разделение алкилфенолов от эфиров производили согласно известной методике /8/.

Перегруппировку эфира проводили в интервале температур 300-400°C в течение 9 час в отсутствие катализатора и при 100°C в присутствии катализатора – сернокислого эфира гликоля.

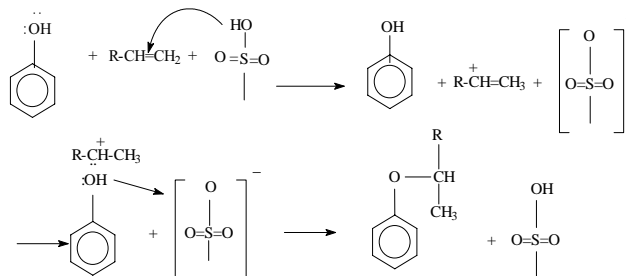
При алкилировании фенола указанными выше спиртами в присутствии сернокислого эфира гликоля при температуре выше 115°C наблюдается выделение газообразных непредельных углеводородов. Выход вторичных амилпроизводных при алкилировании альфа- и бета-алкенами является практически одинаковым и лежит в пределах допустимой ошибки.

При алкилировании фенола пентеном-1 в присутствии сернокислого эфира гликоля и температуре 15-20°C образуется почти с теоретическим выходом пентилфениловый эфир, который был выделен в чистом виде. Аналогично были выделе-

ны в чистом виде фениловые эфиры с другими алкилирующими агентами.

Идентификация этих эфиров производилась спектральным и химическими методами. Наличие интенсивных полос 742 см⁻¹ и 672 см⁻¹ (рис. 1) соответствует деформационным колебаниям монозамещенного бензольного ядра. Отсутствие полосы поглощения 3630-3600 см⁻¹ (рис. 2) указывает на то, что полученное вещество не содержит гидроксильной группы ОН.

С увеличением температуры на 30-40°C выход фенилового эфира понижается, а выход алкилфенолов увеличивается. Например, при 30-35°C выход фениловых эфиров составляет 65-70% от теоретического, выход алкилфенолов составляет 14-18%. При 45°C выход фенилового эфира составляет 55-58%, алкилфенолов – 33-34%. На основании этих данных можно судить о том, что реакция алкилирования фенола олефинами и спиртами протекает по следующей схеме:



Образовавшийся карбоний-ион присоединяется к свободной электронной паре атома кислорода гидроксильной группы. Протон водорода гидро-

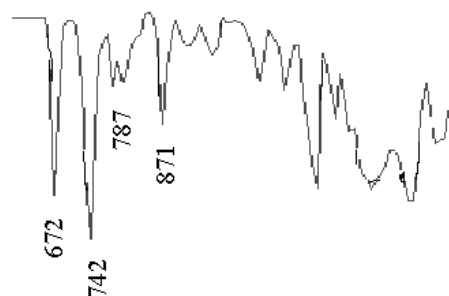
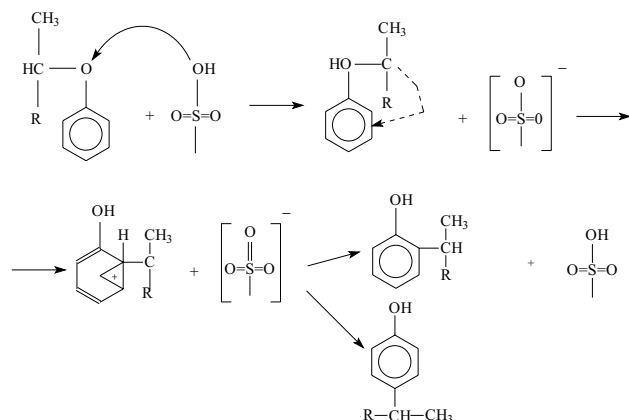


Рисунок 1. ИК-спектры поглощения пентилфенилового эфира.

кисильной группы вступает во взаимодействие с анионом катализатора, вследствие чего образуется феноловый эфир и восстанавливается катализатор.

На второй стадии под действием катализатора углерод-кислородная связь в феноловом эфире ослабляется и происходит его распад с образованием других продуктов:



Образование орто- и паразамещенного продукта зависит от устойчивости промежуточного σ -комплекса.

Из приведенной схемы следует, что при распаде π -комплекса образуется σ -комплекс, который перегруппировывается в алкилароматическое соединение.

Активное участие катализатора в процессе подтверждается тем, что при малых количествах сернокислого эфира гликоля реакция практически не протекает. С увеличением весового содержания катализатора в реакционной смеси выход алкил-

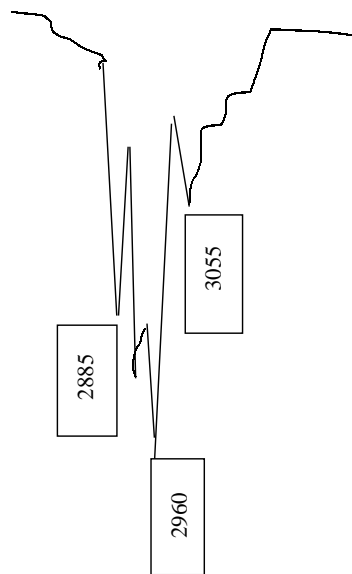


Рисунок 2. Ик-спектры поглощения пентилфенолового эфира

фенолов лежит в линейной зависимости от количества катализатора – сернокислого эфира гликоля, а затем выход при возрастании избытка катализатора незначительно меняется.

Анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать заключение о том, что процесс алкилирования фенола алкенами и спиртами протекает в две стадии – вначале образуются феноловые эфиры, которые затем под воздействием катализатора превращаются в орто- и параалкилфенолы.

Список использованной литературы:

1. M.J.S.Demar, N.A.Puttnam, J.Chem.Soc. 1959, 4081, 4086,4090.
2. M.J.S.Demar, N.A.Puttnam, J.Chem.Soc. 1960, 959.
3. Л.И.Бунина-Криворукова, Л.П.Клеева, Х.В.Бальян. Сб. «Проблемы органического синтеза», ЖорХ, 1957,
4. Л.И.Бунина-Криворукова и др., ЖорХ, №3, 1967, -с.2106-2112.
5. Ю.Г. Мамедалиев и др.
6. Н.И.Шуйкин и др. Вестник МГУ, №5, 181 (1958).
7. Л.А.Гиляровская. Известия ВУЗов, №8, 63 (1959).
8. А.В. Топчиев и др. Реакция алкилирования органических соединений. М.:АН СССР, 1962, -с.167-169.
9. Володокин А.А., Замков Г.Е. Кинетика и механизм алкилирования 2,6-диалкилфенолов непредельными соединениями в условиях щелочного катализа // РХЖ, т.XLIV, 2000, с.51.
10. Колгель С.Г. и др. Получение алкилзамещенных 1,3-диоксолата в совмещенном реакционно-ректификационном процессе // РХЖ, №6, 1998, -с.27