

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКИСЕЙ ОЛЕФИНОВ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

В. А. ЛЕВИН, Б. В. ТРОНОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
и проблемных лабораторий)

β -Фенилэтиловый спирт и его гомологи известны как важнейшие составные части эфирных масел, например масла розы, и давно находят широкое применение в парфюмерии [1]. В последние годы область применения этих соединений еще более расширяется, поскольку обнаружено их физиологическое действие, а также возможность их использования как поверхностно-активных веществ. Обычными способами их получения являются многостадийный синтез Гриньяра [2] из фенолов и дибромэтана и синтез Шорыгина [3] из фенилмагниобромидов и окисей олефинов. Более перспективно получение фенилалканолов по реакции конденсации окисей олефинов с различными ароматическими углеводородами и их производными.

В ряде работ и патентов [4—10] описаны методики синтеза β -фенилэтанола с использованием реакции Фриделя-Крафтса в присутствии хлористого алюминия, а также ряда других катализаторов. В них рекомендуется применять катализатор в количестве от одного до трех молей на моль окиси этилена, а также разбавление окиси инертным газом, удаление продукта и хлористого водорода из реакционной массы путем продувки азотом или воздухом.

В работе Колонже и Роша [11] было найдено, что при реакции окиси этилена с ароматическими соединениями лучшим катализатором является хлористый алюминий, менее активны — хлорное железо и хлористый цинк, а на хлорном олове окись этилена в основном превращается в этиленхлоргидрин. Позднее Н. Шорыгина [12] получила такие же выходы (40—45%), арилэтанола, а В. Лихтеров и В. Этлис [13] достигли выхода арилпропанола до 40% при конденсации окиси пропилена с ароматическими соединениями в присутствии хлористого алюминия. В данной работе изучалось действие окиси этилена и пропилена на ряд ароматических соединений (бензол, м-ксилол, анизол, 9-этилкарбазол) в присутствии как хлористого алюминия, так и других кислот Льюиса — пятихлористой сурьмы, четыреххлористого титана и хлорного олова. Условия реакции обрабатывались на бензоле, а затем и на других ароматических реагентах. Было установлено, что среди испытанных катализаторов наименее активными являются хлористый алюминий и четыреххлористый титан. Пятихлористая сурьма вызывала главным образом хлорирование бензола и полимеризацию окиси этилена. Лучшие результаты были получены при использовании хлорного олова. Установлено, что при этом не образуется заметных

количеств побочных продуктов, например дифенилэтана, что обычно является неизбежным в присутствии хлористого алюминия. Особенно эффективным оказалось оксипропилирование бензола в присутствии SnCl_4 . При изучении влияния условий на этот процесс было найдено, что устойчивый выход 1-фенилпропанола-2 достигает 40—44% и мало изменяется в температурном интервале от 5 до 40°C. Однако вследствие экзотермичности процесса выгоднее поддерживать температуру в интервале 10—15°C, чтобы не было значительного перегрева реакционной массы. Количество катализатора должно быть эквимолярным по отношению к количеству окиси пропилена. Выдерживание реакционной массы после окончания реакции в течение 18 часов незначительно увеличивает выход фенилпропанола. Продувка реакционной массы азотом или воздухом не является необходимой. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1. Следует заметить, что результаты оксиэтилирования

Таблица 1

Результаты опытов синтеза арилалканолов в присутствии хлорного олова

№ п.п.	Ароматическое соединение	Окись олефина	Температура, °C	Колич. SnCl_4 , в молях на моль окиси	Выход продукта реакции, %
1	Бензол	Окись этилена	2—5	0,5	16,0
2	"	"	2—5	1,1	23,0
3	"	"	2—5	1,5	22,0
4	"	"	8—10	1,1	20,0
5	М-ксилол	"	2—8	1,5	30,0
6	Анизол	"	25—30	1,5	17,0
7	Бензол	Окись пропилена	10—12	0,33	33,0
8	"	"	10—12	1,0	39,0
9	"	"	10—12	2,0	44,0
10	"	"	5—6	1,0	40,0
11	"	"	20—22	1,0	42,0
12	"	"	36—40	1,0	37,0

м-ксилола и анизола являются предварительными и будут уточняться. Попытка осуществить прямое оксиэтилирование 9-этилкарбазола в присутствии SnCl_4 оказалась неудачной, а в присутствии хлористого алюминия было выделено заметное количество кристаллического продукта реакции с т. пл. 97°C (т. пл. пикрата 195°C), вероятно, являющегося 3,3'-ди(9-этил)-карбазилэтаном.

Экспериментальная часть

Фенилэтанол

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и трубкой, соединенной с водоструйным насосом, вносят гомогенную смесь, состоящую из 40 мл SnCl_4 и 100 мл бензола. Колбу помещают в баню с охлаждающей смесью и непрерывно энергично встряхивают (возможно применение механической мешалки).

При работающем водоструйном насосе в колбу постепенно (в течение 15—30 мин.) добавляют раствор 22 мл окиси этилена в 100 мл

бензола. Скорость подачи регулируется так, чтобы температура реакционной массы была в пределах 2—5°C.

По окончании реакции продукт выливают в 150 мл воды, отделяют углеводородный слой, промывают его дважды водой и сушат над поташом. После отгонки бензола перегоняют продукт реакции:

При 215—218°C выделено 23% фенолэтанола — бесцветной маслянистой жидкости с n_D^{17} 1,5320 (литер. n_D^{17} 1,5337 [14]) и приятным запахом.

Анализы. Найдено %: С 78,45; Н 8,60. $C_8H_{10}O$

Вычислено %: С 78,70; Н 8,20.

1-фенилпропанол-2.

По вышеприведенной методике из 34 мл хлорного олова в 200 мл бензола и 10 мл окиси пропилена в 200 мл бензола при 10—14°C получено при 219—223°C 8,8 мл 1-фенилпропанола-2 (44% от теоретического в расчете на прореагировавшую окись пропилена) в виде вязкой маслянистой жидкости с n_D^{20} 1,5230 (литер. n_D^{20} 1,5210 [13]) и характерным запахом.

Анализы. Найдено %: С 79,78; Н 8,95. $C_9H_{12}O$.

Вычислено %: С 79,41; Н 8,82.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие бензола и некоторых других ароматических соединений с окисями этилена и пропилена в присутствии хлоридов алюминия, титана, сурьмы и олова.

2. Установлена высокая каталитическая активность хлорного олова в реакции взаимодействия окиси пропилена и бензола.

3. Определены оптимальные условия реакции окиспропилирования бензола, при которых достигается выход 1-фенилпропанола-2 40—44%.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Grimal. С. г., 144, 434, 1907.
2. A. Wohl, E. Betthold., Ber., 43, 2184, 1910.
3. П. П. Шорыгин. Синтез душистых веществ. Пищепромиздат, 1939.
4. A. Schaarschmidt, Z. Hermann, Ber., 58, 1914, 1925.
5. R. Smith, S. Natelson, J. Am. Chem. Soc., 53, 3476, 1931.
6. Z. Valik, I. Valik. Англ. пат. 398136 (1933); С. А. 28, 1047, 1934.
7. Klipstein. Кан. п. 340555 (1934); С. А. 28, 4067, 1934.
8. M. Carpenter. Ам. п. 2013710 (1935); С. А. 29, 6901, 1935.
9. H. Davis. Ам., п. 2125490 (1938); С. А. 32, 7477, 1938.
10. W. Kalkotta, I. Tinner, J. Am. Chem. Soc., 61, 1010, 1939.
11. J. Colonge, P. Rochas, Bull. Ch. Soc. Fr., 818, 1949.
12. Н. В. Шорыгина. ЖОХ, 21, 1273, 1951.
13. В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис. ЖОХ, 27, 2867, 1957.
14. Краткий справочник химика, ГХИ, 196, 1954.