

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА, СООБЩЕНИЕ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛФОСФИТА С АРОМАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

В. П. ВАСИЛЬЕВА, Л. А. ПЕРШИНА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Реакция переэтерификации диалкил- и диарилфосфитов успешно применяется для синтеза фосфоросодержащих целлюлоз [1], фенолформальдегидных смол [2], поливинилового спирта [3], лигнина [4]. В последней работе показано, что взаимодействие диметилфосфита с лигнином проходит за счет присоединения его к карбонильным группам лигнина и переэтерификации алифатическими гидроксильными группами.

В настоящей работе выяснена относительная реакционная способность ароматических спиртов, моделирующих основные структурные элементы полимолекулы лигнина при взаимодействии их с диметилфосфитом. Полученные данные позволяют сделать интересные выводы о реакционной способности алифатических гидроксильных групп полимолекулы лигнина.

В табл. 1 приведены количества исходных веществ и выделившегося метилового спирта при проведении реакции в течение трех часов при

Таблица 1

Взаимодействие диметилфосфита с модельными соединениями лигнина,
содержащими гидроксильные группы

Спирты	Количество исходных веществ, г		Количество выделившегося метилового спирта, г
	спирта	диметилфосфита	
1	2	3	4
1 $C_6H_5-CH_2OH$	8,10	2,75	0,30
2 $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$	9,15	2,75	0,75
3 $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2OH$	10,20	2,75	0,80
4 $C_6H_5-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-CH_3$	10,20	2,75	0,77
5 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-CH_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OCH_3$	6,85	1,38	0,20
6 $H_3CO-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-CH_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OCH_3$	7,35	1,38	0,38

	1	2	3	4
7	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH}$	6,85	1,38	0,06
8	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH}$	3,68	0,69	0,10
9	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{---CH=CH---CH}_2\text{OH}$	6,75	1,38	0
10	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$	9,3	2,75	0

температуре 150°C, одного часа — при 160°C и одного часа — при 180°C. На рис. 1 показана зависимость выхода метилового спирта от времени.

Фенолоспирты гваяцилпропилового и спирты вератрового ряда оказываются менее реакционноспособными, чем их фенилпропиловые аналоги. Если судить по количеству выделившегося метилового спирта, то этилгваяцилкарбинол в два раза менее реакционноспособен, чем этилфенилкарбинол. Кониферилловый спирт и гваякол в этих условиях совсем не

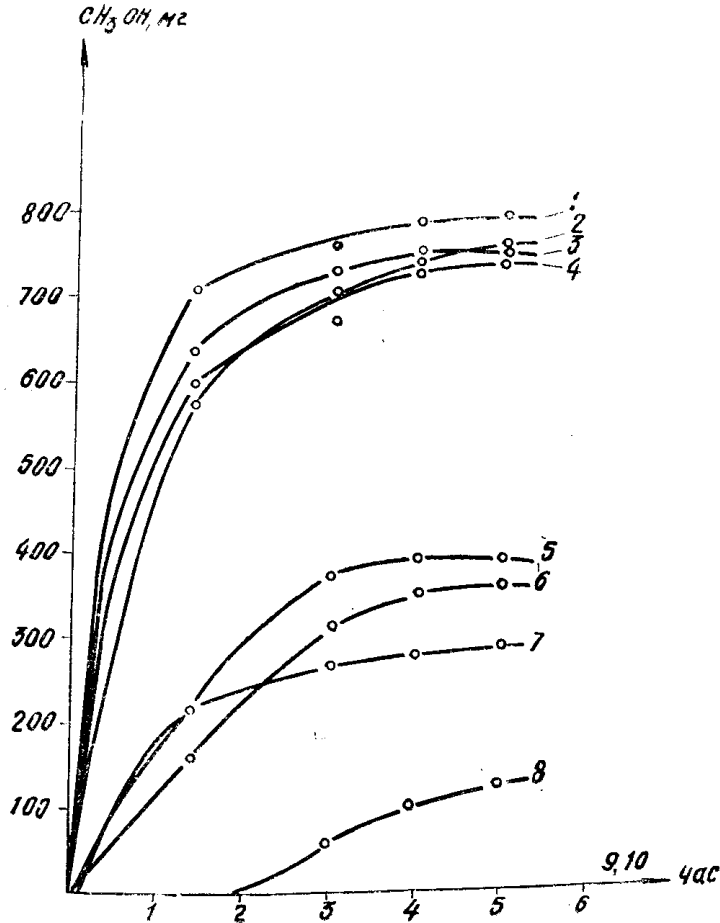


Рис. 1. Зависимость выхода метилового спирта от времени при взаимодействии диметилфосфита с ароматическими спиртами: 1—фенилпропанол-3; 2—фенилпропанол-1; 3—1-вератрилпропанол-1; 4—фенилэтанол; 5—1-гваяцилпропанол-1; 6—1-вератрилпропанол-3; 7—бензиловый спирт; 8—1-гваяцилпропанол-3.

взаимодействуют с диметилфосфитом, 1-гваяцил-пропанол-3 и 1-вератрил-пропанол-3 отличаются малой реакционной способностью.

Таким образом, гидроксильная группа в α -положении в модельных соединениях лигнина при взаимодействии с диметилфосфитом более реакционноспособна, чем гидроксильная группа в γ -положении.

Спирты вератрилового ряда более реакционноспособны, чем гваяцилового ряда. Возможно, оказывает влияние присутствие ОН-группы или ОСН₃-группы в п-положении бензольного кольца. Количественно можно оценить это влияние сравнением величин σ -констант, пропорциональных зарядам, вызываемым гидроксильными и метоксильными группами в п-положении: $\sigma_{\text{ОН}} = -0,37$; $\sigma_{\text{ОСН}_3} = -0,268$.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

1. Диметилфосфит, полученный на Волгоградском химкомбинате, перегонялся под вакуумом, $t_{\text{кип}} = 56^\circ$ (10 мм рт. ст.); $n_{\text{D}}^{20} = 1,403$.
2. Бензиловый спирт перегонялся под вакуумом, $t_{\text{кип}} = 84^\circ$ (16 мм рт. ст.); $n_{\text{D}}^{20} = 1,5405$.
3. 1-фенил-этанол-2 получен по способу [5], $t_{\text{кип}} = 219-220^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5295$.
4. 1-фенил-пропанол-1 получен взаимодействием бензальдегида с магнийэтилбромидом [6], $t_{\text{кип}} = 108^\circ$ (10 мм рт. ст.).
5. 1-фенил-пропанол-3 получен по способу [7], $t_{\text{кип}} = 120-121^\circ$ (8 мм рт. ст.), $n_{\text{D}}^{20} = 1,5268$.
6. Гваякол перекристаллизован из воды, $t_{\text{пл}} = 28^\circ$.
7. 1-(4-окси-3-метаксифенил)-пропанол-1 получен при действии на ванилин магнийэтилбромида [8], $t_{\text{пл}} = 83^\circ$.
8. 1-(3, 4-диметоксифенил)-пропанол-1 синтезирован из вератрилового альдегида и магнийэтилбромида в условиях получения 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1 [8], $t_{\text{кип}} = 150^\circ$ (5 мм рт. ст.), $n_{\text{D}}^{20} = 1,5520$.
9. 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-3 получен из феруловой кислоты по методике [9], $t_{\text{кип}} = 165^\circ$ (5 мм рт. ст.), $n_{\text{D}}^{20} = 1,5516$.
10. 1-(3, 4-диметоксифенил)-пропанол-3 синтезирован из метилированной феруловой кислоты по схеме, аналогичной получению 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-3 [9], $t_{\text{кип}} = 171^\circ$ (1 мм рт. ст.).
11. 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропен-1-ол-3 получен по методу [10, 11], $t_{\text{пл}} = 72^\circ$.

Фосфорилирование

В перегонную колбу помещают навеску спирта (0,75 М) и диметилфосфита (0,25 М), нагревают в атмосфере гелия сначала при $t = 150^\circ\text{C}$ в течение 3 час., затем 1 час при $t = 160^\circ\text{C}$ и один час при $t = 180^\circ\text{C}$ с отгонкой метилового спирта, периодически взвешиваемого.

Метилловый спирт идентифицирован по фуксинсернистой кислоте, $n_{\text{D}}^{20} = 1,3284$.

Выводы

1. По скорости взаимодействия с диметилфосфитом ароматические спирты располагаются в следующий ряд: фенил-пропанол-3, фенил-пропанол-1, 1-вератрил-пропанол-1, фенилэтанол, 1-гваяцил-1-пропанол, 1-вератрил-пропанол-3, бензиловый, 1-гваяцил-пропанол-3.
2. Фенолоспирты и спирты гваяцил-пропилового и вератрилопропило-

Всего рядов менее реакционноспособны, чем их фенил-пропиловые аналоги.

3. Спирты вератрилового ряда более реакционноспособны, чем гваяцилового ряда.

4. Гидроксильные группы в α -положении в модельных соединениях лигнина при взаимодействии с диметилфосфитом более реакционноспособны, чем гидроксильные группы в γ -положении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Нифантьев. Усп. химии, **34**, 2206, (1965).
2. Э. Е. Нифантьев, С. Г. Федоров. ЖПХ, **40**, 1066, (1967).
3. Э. Е. Нифантьев. В кн. Исследование по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей, 63, Изд. «Наука», М., 1966.
4. Л. А. Першина, Ю. С. Пилипчук, В. И. Шуфледович. Сб. Химия древесины, Рига, № 4, 1969.
5. Б. В. Тронов, В. П. Лопатинский, В. А. Левин. Изв. ТПИ, **196**, 121, (1969).
6. Grignard, C., 623, 1901.
7. Р. Шрайнер, Ф. Рюби. Синтезы органических препаратов, Сб. 5, 83, ИЛ, М., 1954.
8. Ph. C. Roberti, R. F. Jork, W. S. Macgregor, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5760, 1950.
9. А. А. Чуксанова, Л. Л. Сергеева, Н. Н. Шорыгина. Изв. АН СССР, с. х. **12**, 2219 (1957); **7**, 1254, (1964).
10. C. F. Allen, R. John, J. R. Beyers, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2683, 1949.
11. J. A. Pearl, J. Org. Chem., **24**, 736, 1959.