

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИДЕЙ ОЛЕФИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В. А. ЛЕВИН, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

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

В предыдущем сообщении (1) нами была показана эффективность безводного хлорного олова как катализатора оксиэтилирования и оксипропилирования бензола.

В данной работе исследовалась реакция окиси этилена, и особенно окиси пропилена, с некоторыми гомологами и замещенными бензола (толуол, ксилолы, мезитилен, хлорбензол и анизол) в присутствии SnCl_4 .

За исключением хлорбензола и анизола, все опробованные гомологи бензола при оксипропилировании привели к выходу продуктов реакции, равному 40—49% от теоретического. Более низкие выходы продуктов реакции были получены при оксипропилировании анизола (30—36%) и хлорбензола (10%).

При отыскании оптимальных условий синтезов изменялись следующие параметры реакции: температура от -25° до 100°C , количество катализатора от 1 до 3 молей на моль окиси пропилена, соотношение между ароматическим реагентом и окисью пропилена. Ароматические реагенты осушались натрием, а окись пропилена — гидридом кальция. Было проверено действие некоторых акцепторов протона (диметиланилин, диэтиламин и диэтиловый эфир). Результаты опытов сведены в таблицу, где в качестве модели при изменении параметров реакции выбран о-ксилол.

Результаты опытов показали, что в интервале температур от -10 до 60°C выход продукта реакции мало изменяется, причем почти не наблюдается побочных реакций, таких как изомеризация или трансалкилирование. При температурах ниже -10°C заметно снижение выхода, а при 100°C арилпропанола образуются в таких количествах, что практически их невозможно выделить. В отличие от опытов с бензолом, где увеличение количества SnCl_4 более одного моля на моль окиси олефина не влияет на выход продукта реакции, в опытах с о-ксилолом такое увеличение выхода отмечается при возрастании SnCl_4 от 1 до 3 молей на моль окиси пропилена. Установлено, что и в случае гомологов бензола оптимальным является отношение 10—15 молей ароматического реагента к 1 молю окиси пропилена. В опытах с использованием акцепторов протонов установлено, что в их присутствии выход арилпропанола снижается. Анализы сырых продуктов всех опытов показали присутствие в них небольших количеств алифатически связанного

хлора, который легко гидролизровался 0,5%-ным раствором едкого натра при кипячении. Это указывает на побочное образование арилхлорпропанов, которые при перегонке продукта термически дегидрохлорируются и приводят к образованию непредельных пропенильных производных. Более детальное выяснение механизма образования гомологов стирола будет произведено в дальнейшем исследовании.

Методика экспериментов была описана в предыдущем сообщении (1).

Таблица

Результаты опытов синтеза арилалканолов в присутствии хлорного олова

№ опыта	Ароматическое соединение	Окись олефина	Т °С	Количества			Выход продукта реакции, %
				SnCl ₄ , в молях на моль окиси	аромат. соедин., мл	окиси олефина, г	
27	м-ксилол	окись этилена	60	1	200	8,8	32
28	п-ксилол	"	60	1	200	8,8	25
29	толуол	"	60	1	200	8,8	26
33	о-ксилол	окись пропилена	60	1	200	8,8	44
64	"	"	-24	1	100	4,3	31
72	"	"	-10	3	100	4,3	49
58	"	"	-5	1	100	4,3	44
60	"	"	2-5	3	100	4,3	48
68	"	"	2-5	3	300	4,3	40
69	"	"	2-5	1	50	8,6	следы
59	"	"	10	1	100	4,3	44
65	"	"	100	1	100	4,3	следы
55	"	"	30	1	100	4,3	20
56	"	"	20	1,5	100	4,3	следы
57	"	"	15	1,5	100	4,3	37
31	толуол	"	60	1	200	8,6	45
32	п-ксилол	"	60	1	200	8,6	36
35	мезитилен	"	60	1	50	8,6	36
62	мезитилен	"	60	1	50	8,6	40
36	анизол	"	5	1	50	8,6	45

- Примечания. 1. В опыте 55 добавляется 1 моль диэтиламина, в опыте 56 — диметиланилин и опыте 57 — диэтиловый эфир.
2. В опытах 35, 62 и 36 в качестве растворителя добавлялось 150 мл хлорбензола.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие некоторых гомологов и замещенных бензола с окисью пропилена в присутствии хлорного олова.
2. Установлены оптимальные условия оксипропилирования гомологов бензола, при которых достигаются выходы арилпропанолов, равные 40—49% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Левин, Б. В. Тронов, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Изв. ТПИ (настоящий сборник).