54
А87

скан

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

А.А.Гаджибалаев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АРИЛАЛКИЛФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Алма-Ата - 1967

17

Ск

Работа выполнена в лаборатории химии нефти и газа Казахского химико-технологического института.

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета Института химических наук АН КазССР.

Официальные оппоненты:

1. Член корреспондент АН КазССР, доктор химических наук, профессор И.Н.Азербаев.

2. Кандидат химических наук Е.Е.Ергожин.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

Защита диссертации намечается в ноябре 1967 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химических наук АН КазССР.

Ваши отзывы и замечания просим направить по адресу:

Алма-Ата-2, ул.Красина 106.

Дата отправки автореферата "23" октября 1967 г.

Ученый секретарь Совета
Кандидат химических наук Ю.А.Кушников

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
А87

Введение

В Директивах XXIII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966-1970 гг., а также в решениях Партии и Правительства намечено дальнейшее увеличение объема и расширение ассортимента химических продуктов.

Благодаря ряду ценных свойств среди химических продуктов большое значение приобретают алкил- и арилалкилзамещенные фенолы, которые в последние два десятилетия получили широкое применение в технике.

На базе замещенных фенолов в настоящее время в промышленном масштабе производятся присадки, улучшающие качество различных нефтепродуктов, моющие вещества, пластификаторы и стабилизаторы для полимерных материалов, душистые вещества, различные фенокси-уксусные кислоты - стимуляторы роста и гербициды, четвертичные аммониевые соли, применяемые в качестве консервирующих и дезинфицирующих веществ и т.д. Даже перечисленные здесь примеры практического применения замещенных фенолов свидетельствуют о больших перспективах использования их в народном хозяйстве.

Алкил- и арилалкилзамещенные фенолы, как правило, получают алкилированием или арилалкилированием фенолов непредельными углеводородами, спиртами или галоидными алкилами в присутствии самых различных катализаторов. В свою очередь эти реакции включают широкий круг вопросов, связанных со строением и свойствами ароматических окси-соединений, образованием углерод- углеродной связи, реакционной способностью алкилирующих агентов, внутримолекулярными перегруппировками, активностью применяемых катализаторов и пр. Решение этих вопросов дало бы возможность выяснить механизм реакций, разработать наиболее рациональные способы получения замещенных фенолов, изучить их свойства и изыскать пути эффективного применения в промышленной практике.

После открытия Фриделем и Крафтсом в 1877 г. реакции алкилирования этим вопросам было посвящено большое число работ, в том числе русских и советских ученых, таких как Густавсон, Меншуткин, Каблуков, Коршак, Лебедев, Исагулянц, Цукерванник, Топчиев, Зав-

городный, Мемедалиев, Далин, Мехтиев, Кулиев и др.

До настоящего времени для получения алкил- и арилалкилфенолов в качестве катализаторов используются различные кислоты: серная, фосфорная, борная и галоидводородные, а также фтористый бор и его молекулярные соединения, хлориды цинка, алюминия и железа, природные глины и промышленные алюмосиликаты, ионообменные смолы, феноксид алюминия и др., которые наряду с положительными качествами, имеют ряд серьезных недостатков, связанных с условиями реакции и строением реагирующих веществ.

Одной из задач наших исследований являлась разработка условий моноарилалкилирования фенолов арилолефинами-стиролом и α-метилстиролом в присутствии ортофосфорной кислоты и доказательство преимущества этой кислоты перед другими катализаторами данной реакции. Главными преимуществами H_3PO_4 по сравнению с другими катализаторами, прежде всего кислотными, является высокий выход и чистота целевых продуктов реакции. Кроме того отпадает необходимость в применении значительного избытка арилалкилируемого соединения, без чего невозможно обойтись в случае использования для этой цели H_2SO_4, BF_3 и его молекулярных соединений, которые в силу своей активности вызывают полимеризацию арилолефинов. Применение H_2SO_4 часто ведет к сульфированию реакционных продуктов. Арилалкилирование фенолов в присутствии H_3PO_4 отличается простотой выделения продуктов, отсутствием в конечном продукте полиарилалкилпроизводных и смолистых веществ. При разработанных нами условиях в присутствии H_3PO_4 полимеризация арилолефинов не наблюдается. Кроме того, H_3PO_4 в данной реакции может быть использована многократно.

Нами разработаны оптимальные условия арилалкилирования фенола и трех изомеров крезола стиролом, а также фенола α-метилстиролом и исследованы составы реакционных продуктов. Значительная часть исследований посвящена идентификации полученных арилалкилфенолов путем превращения их в соответствующие феноксиуксусные кислоты и бензоаты, синтезу и исследованию азот-, серо- и фосфорсодержащих присадок для смазочных масел, четвертичных аммониевых солей на основе некоторых арилалкилфенолов, а также изучению токсичности и антимикробного действия некоторых четвертичных аммониевых солей и арилалкилфенолов.

Диссертация состоит из литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

1. СИНТЕЗ АРИЛАЛКИЛФЕНОЛОВ

Арилалкилирование фенолов в присутствии H_3PO_4 до последнего времени изучено недостаточно. Известны два сообщения, в которых речь идет об арилалкилировании фенола стиролом.

В своей работе в качестве исходных веществ мы использовали фенол, три изомера крезола, стирол и α-метилстирол. Методика опытов не отличалась от изложенной в литературе для аналогичных реакций. Изучалось влияние количества и концентрации H_3PO_4, температуры, длительности опытов, молярных соотношений и реагирующих веществ на ход реакции.

В присутствии даже 0,05 моля H_3PO_4 (α= 1,83-1,85) на 1 моль фенола или любого изомера крезола реакции взаимодействия со стиролом довольно легко протекают с образованием стиролзамещенных продуктов с высокими выходами. Для проведения реакции арилалкилирования фенола α-метилстиролом целесообразно применение 0,1 моля H_3PO_4 на 1 моль фенола. С увеличением количества H_3PO_4 повышение выходов арилалкилфенолов почти не наблюдается. При изучении влияния концентрации H_3PO_4 на выход продуктов применяли 0,1 моля кислоты (конц. от 50 до 95%) на 1 моль фенола. В присутствии даже 70 %-ной H_2SO_4 ароматические углеводороды, в частности фенолы, не реагируют с олефинами, образуются сложные эфиры серной кислоты с непредельными углеводородами. Этот факт для многих исследователей явился основным при подтверждении двухстадийного механизма реакции взаимодействия фенолов с олефинами.

Наши исследования показали, что в присутствии 50 %-ной H_3PO_4 при взаимодействии фенола со стиролом и α-метилстиролом в определенных условиях образуются арилалкилфенолы в количестве соответственно 40,0 и 36,9 % от теоретического. По мере повышения концентрации H_3PO_4 наблюдается постепенное увеличение выхода продуктов. Следует отметить, что при использовании разбавленной H_3PO_4 для реакции требуется более жесткие условия: повышение температуры (до 155 $\pm$ 5°) и более длительное нагревание (до 4 часов). При взаимодействии фенола с арилолефинами такой температурный режим и длительность реакции характерны в случае использования 50-60 %-ной H_3PO_4. Дальнейшее повышение концентрации катализатора до 75 % способствует проведению реакции при 145 $\pm$ 5° и постепенному

сокращению ее продолжительности. При использовании 75-95 %-ной H_3PO_4 при температуре 145 ± 5° реакция протекает в течение 30-45 минут.

В отличие от стирола α-метилстирол реагирует с фенолом в присутствии 50-75 %-ной H_3PO_4 при температуре 155 ± 5° в течение 4-7 часов, а с мере повышения концентрации кислоты до 75-95 % реакция протекает с образованием арилалкилфенолов с высокими выходами при температуре 150 ± 5° в течение 4 часов. Дальнейшее сокращение продолжительности реакции отрицательно сказывается на выход целевого продукта. Следовательно, при использовании 75-95 %-ной H_3PO_4 в обоих случаях получаются наиболее хорошие результаты. Учитывая тот факт, что ни в одном опыте нам не удалось обнаружить образования сложных эфиров фосфорной кислоты, хотя вопрос о механизме реакции нами до конца еще не изучен, на наш взгляд, можно считать, что она протекает по ионному механизму.

С повышением температуры реакционной среды скорость образования ионов карбония возрастает, значит, возрастает и скорость взаимодействия фенолов с арилолефинами, так как образовавшиеся более реакционноспособные ионы карбония способствуют увеличению суммарной скорости процесса превращения исходных веществ в арилалкилфенолы. Однако следует отметить, что повышение температуры допустимо лишь до определенного предела, дальнейшее повышение ее может стать причиной реакций полимеризации арилолефинов, полиарилалкилирования производных фенолов, а также дарилалкилирования образовавшихся арилалкилфенолов.

Если при температуре ниже 145° наблюдается образование замещенных фенолов светло-коричневого цвета, то в опытах, проведенных при температуре 145-155°, продукты реакции имеют темно-коричневый цвет, что может быть результатом образования в небольшом количестве смолистых веществ, которые не перегоняются под вакуумом.

Результаты опытов представлены в таблице I.

Влияние продолжительности нагревания изучали на примере арилалкилирования фенола α-метилстиролом. Поскольку при разработанных условиях фенол и все три изомера крезола легко реагируют со стиролом в течение 30-45 мин., влияние этого фактора на выход продуктов не изучали. Результаты исследований показывают, что наиболее высокий выход продуктов при арилалкилировании фенола α-метилстиролом наблюдается при четырехчасовом нагревании реакцион-

Таблица I

Влияние температуры на выход арилалкилфенолов при молярном соотношении фенол: арилолефин = I:I,I

Условия реакции				Условия перегонки и выход продуктов						
Исходные вещества	взято фенол, H_3PO_4 арилолефин, моль	Температура °С	Время мин[x]	Остаточное давление, мм рт.ст.	I фракция °С	I фракция % от теоретич.	II фракция °С	II фракция % от теоретич.	Остаток и потери, г.	Общий выход продукта, % от теоретич.
Фенол : стирол	0,5:0,55:0,25	I05-II5	60	5-6	до I65	2I,4	I65-I72	39,2	I,70	60,6
-"-	-"-	II5-I25	60	5-6	до I64	22,8	I64-I73	45,7	I,60	68,5
-"-	-"-	I25-I35	30	5-6	до I65	32,5	I65-I73	62,I	I,20	94,6
-"-	-"-	I35-I45	30	7-8	до I65	34,4	I65-I72	64,5	I,2	98,9
Фенол : α-метилстирол	0,5:0,55:0,05	I05-II5	240	2-3	до I63	30,5	I63-I89	4I,0	I,50	7I,5
-"-	-"-	II5-I25	240	3-4	до I65	I6,I	I65-I90	58,4	I,50	74,5
-"-	-"-	I25-I35	240	5-6	до I72	23,I	I72-I95	55,6	I,40	78,7
-"-	-"-	I35-I45	240	4-5	до I70	I8,9	I70-I95	67,0	I,85	85,9
-"-	-"-	I45-I55	240	4-5	до I70	2I,02	I70-I94	65,I8	I,90	86,2
Орто-крезол:стирол	0,5:0,55:0,025	I25-I35	40	8-9	до I72	27,4	I72-I95	60,0	I,20	87,4
-"-	-"-	I35-I45	40	8-9	до I72	26,9	I72-I95	65,0	I,80	9I,9
Мета-крезол:стирол	0,5:0,55:0,025	I25-I35	40	8-9	до I70	25,0	I70-I96	62,7	2,I0	87,7
-"-	-"-	I35-I45	40	8-9	до I73	30,0	I73-I95	62,9	0,90	92,9
Пара-крезол:стирол	0,5:0,55:0,025	I05-II5	I80	5-6	до I68	47,0	I68-I86	I3,4	2,39	60,4
-"-	-"-	II5-I25	I80	5-6	до I68	47,5	I68-I90	32,7	2,99	80,2
-"-	-"-	I25-I35	I80	5-6	до I65	52,9	I65-I70	37,2	2,05	90,I
-"-	-"-	I35-I45	60	5-6	до I57	22,I	I57-I75	68,7	2,54	92,I
-"-	-"-	I45-I55	40	7-8	до I59	8,9	I59-I80	84,8	2,27	93,7

x) Продолжительность реакции указана с момента начала подачи арилолефена.

Таблица 2

Влияние отработанной H_3PO_4 на выход арилалкилфенолов
(температура реакции 145 ± 5°)

Номер опыта	Условия реакции: Исходные вещества	Молекулярное соотношение	Цикл	Время, мин.	Давление мм	Условия перегонки и выход продукта, % от теоретичности (считая на мономер): I фракция °С	I фракция %	II фракция °С	II фракция %	Общий выход продуктов, %	Остаток и потери г.	Фенол г.
I	Фенол:стирол:H_3PO_4	I:I:I:0,I[xx]	Первый	30	8-9	I70-I85	88,3	200-245	I0,3	98,6	4,2	2,3
2	(α = I,85)	-"-	Второй	30	9-I0	I70-I86	90,9	200-250	8,0	98,9	I,8	I,5
3	-"-	-"-	Третий	30	5-6	I62-I79	90,6	I79,238	7,6	98,2	2,7	I,4
4	-"-	-"-	Четвертый	30	7-8	I68-I82	90,7	I82-230	6,6	97,3	2,	I,6
5	-"-	-"-	Пятый	30	5-6	I63-I78	90,2	I78-2I8	6,5	96,7	3,0	I,7
6	-"-	-"-	Шестой	30	7-8	I68-I8I	9I,2	I8I-222	7,3	98,5	2,8	I,6
7	-"-	-"-	Седьмой	30	7-8	I70-I82	90,9	I82-230	7,4	98,3	2,3	I,8
8	-"-	-"-	Восьмой	30	5-6	I65-I80	90,7	I80-220	7,6	98,3	I,2	2,I
9	-"-	-"-	Девятый	30	5-6	I65-I80	90,6	I80-220	7,4	98,0	I,7	2,2
I0	-"-	-"-	Десятый	30	5-6	I65-I80	90,0	I80-220	6,9	96,9	4,2	2,3
II	Фенол: α-метилстирол: H_3PO_4	I:I,I:0,I	Первый	240	4-5	I66-I90	85,5	-	-	85,5	4,4	I5,9
I2	-"-	-"-	Второй	240	5-6	I67-I90	84,I	-	-	84,I	4,I	I6,2
I3	-"-	-"-	Третий	240	4-5	I66-I90	82,0	-	-	82,0	3,5	I8,6
I4	-"-	-"-	Четвертый	240	4-5	I66-I88	82,0	-	-	82,0	2,9	I9,8
I5	-"-	-"-	Пятый	240	4-5	I66-I89	8I,0	-	-	8I,0	3,0	2I,2
I6	-:-	-"-	Шестой	240	5-6	I68-I92	73,6	-	-	73,6	3,5	23,2
I7	-"-	-"-	Седьмой	240	4-5	I66-I89	73,4	-	-	73,4	2,0	24,8
I8	-"-	-"-	Восьмой	240	5-6	I68-I90	72,2	-	-	72,2	I,3	25,9
I9	П-крезол:стирол:H_3PO_4	0,5:0,55:0,05	Первый	40	6-7	I58-I80	94,0	-	-	94,0	3,I	5,5
20	-"-	-"-	Второй	40	5-6	I56-I73	92,74	-	-	92,74	2,6	6,8
2I	-"-	-"-	Третий	40	5-6	I55-I75	89,0	-	-	89,0	4,I	6,8
22	-"-	-"-	Четвертый	40	5-6	I53-I73	90,0	-	-	90,0	3,2	7,5
23	-"-	-"-	Пятый	40	5-6	I58-I75	87,5	-	-	87,5	2,8	8,8
24	-"-	-"-	Шестой	40	5-6	I58-I75	87,5	-	-	87,5	2,8	8,8

x) Продукты арилалкилирования фенола α-метилстиролом и пара-крезол-стиролом были собраны в одной фракции

xx) В следующих опытах последовательно использована та же отработанная H_3PO_4

Таблица 3

Влияние продолжительности нагревания на выход продуктов при арилалкилировании фенола α-метилстиролом (моль соотношение фенол: α-метилстирол: H_3PO_4 = 0,5:0,55:0,05 и температура I50°)

Время час	Условия перегонки и выход продукта (% от теоретического)							Фенол, г
	Рост, мм	I фракция		II фракция		Остаток и потери	Общий выход продукта %	
		°С	%	°С	%			
0,5	2-3	до I70	7,4	I70-I90	53,6	I,4	6I,0	I8,3
I,0	3,4	до I70	28,9	I70-I90	4I,5	2,0	70,4	I5,9
2,0	3-4	до I70	29,7	I70-I90	44,2	I,6	73,9	I5,6
3,0	3-4	до I70	33,I	I70-I90	45,3	2,I	78,4	II,4
4,0	3-4	до I70	22,0	I70-I90	6I,7	3,8	8I,7	8,9
5,0	3-4	до I70	22,I	I70-I90	58,7	5,3	80,8	8,7
6,0	5-6	до I75	35,4	I75-I93	44,2	4,5	79,6	8,6

ной смеси. При более длительном нагревании изменения выхода продуктов или содержания непрореагировавшего фенола почти не наблюдается, в то время как при сокращении продолжительности нагревания выходы оксидифенилдиметилметанов заметно уменьшаются (табл.3).

Цель наших исследований-получение монозамещенных продуктов. Поэтому при изучении влияния молярных соотношений исходных веществ в опытах арилолефины использовались в небольшом избытке.

Наиболее высокие выходы были получены при молярных отношениях фенол: арилолефин I:I,I. По завершении реакции отработанная H_3PO_4 отделяется от продуктов реакции, образуя нижний слой, что способствует почти полному выделению ее из основных продуктов. Поскольку при арилалкилировании происходит лишь замещение водорода молекулой стирола в бензольном кольце и нельзя ожидать разбавления H_3PO_4, считали целесообразным изучить возможность использования ее в дальнейших опытах. Опыты при арилалкилировании фенола и пара-крезола стиролом, а также фенола α-метилстиролом показали, что отработанная H_3PO_4 может быть использована многократно. Результаты исследований свидетельствуют о том, что при взаимодействии фенола со стиролом навеска фосфорной кислоты, взятая в первом опыте в количестве 0,I моля на I моль фенола может быть использована последовательно в девяти опытах. Выходы при этом почти не изменяются. Опыты проводили при температуре I45 ± 5° в течение 30-45 мин. В случае многократного использования фосфорной кислоты при арилалкилировании фенола α-метилстиролом и пара-крезола стиролом наблюдается постепенное снижение выходов. (табл.2).

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АРИЛАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

Из синтезированных арилалкилфенолов пара-изомеры оксидифенилметилметана и оксидифенилдиметилметана, а также 4-α-метилбензил - 3-метилфенол представляют собой кристаллические вещества и легко выделяются из смеси реакционных продуктов в чистом виде при фильтрации в вакууме и после перекристаллизации из н - гептана или изооктана и плавятся при температурах соответственно 57-58°, 72-73° и I24-I25°. При исследовании продуктов реакций эти вещества были приняты в качестве модельных. Орто-изомеры как оксидифенилметилметана, так и оксидифенилдиметилметана представляет собой прозрачные бесцветные вязкие жидкости, выделяющиеся путем многократной перегонки. Орто-оксидифенилдиметилметан в литературе не описан. Он обладает следующими физико-химическими константами: температура кипения I40-I4I°/2 мм, n_D^{20}= I,5720; d= I,0I, M=2I0, $C_{I5}H_{I6}$.

Найдено %: C 84,67; H 6,98. Вычислено: C 84,90, H 7,55.

Физико-химические характеристики других полученных замещенных фенолов соответствуют литературным данным. Предварительные исследования продуктов взаимодействия пара- и орто-крезолов свидетельствуют об образовании моностиролзамещенных продуктов: 2 - α -метилбензил - 4 - метил, 4 - α -метилбензил - 2 - метилфенолов, свойства которых соответствуют описанным в литературе.

Состав продуктов реакции изучался фотоколориметрическим и рефрактометрическими методами, использовались методы определения молекулярных весов и бромных чисел как для выделенных изомеров, так и узких фракций перегонки. Кроме того, для чистых жидких арилалкилфенолов определялись молекулярные рефракции и использовались спектральные методы исследования продуктов и отдельных фракций.

Фотоколориметрический метод применяли для определения в продуктах реакции содержания непрореагировавших фенолов. Содержание свободных фенолов определяли, в основном в водах, получаемых при промывке реакционных продуктов. Были построены калибровочные графики каждого исходного фенола, выражающие зависимость между их концентрациями в водных растворах и оптическими плотностями.

Содержание пара- и орто-изомеров в низкокипящих фракциях продуктов взаимодействия фенола со стиролом и α-метилстиролом также определяли с помощью калибровочных графиков, отражающих зависимость показателей преломления от процентного содержания пара-изомеров в искусственных смесях с орто-изомерами.

Предварительные исследования показали, что при арилалкилировании фенола стиролом кроме моностиролзамещенных продуктов образуются в небольших количествах и дистиролзамещенные фенолы, а в случае замены стирола α-метилстиролом только моноарилалкилфенолы. Поэтому при определении содержания двух возможных изомеров оксидифенилметилметана исследовали низкокипящие фракции реакционных продуктов. Отсутствие в исследуемых фракциях ди- или тристиролзамещенных фенолов устанавливали методами определения молеку-

лярных весов и бромирования. Результаты рефрактометрических исследований показывают, что при взаимодействии изучаемых исходных веществ в присутствии H_3PO_4 образуются преимущественно пара-изомеры стирол- и -метилстиролзамещенных фенолов.

В результате исследований высококипящих фракций продуктов арилалкилирования фенола стиролом методами определения молекулярных весов - криоскопией и бромированием было установлено, что в состав этих фракций, кроме моностиролзамещенных продуктов, входят также ди- и, возможно, триарилалкилфенолы (следы), но содержание их не превышает в среднем 5 % от общего количества образующихся арилалкилфенолов. Кроме того в результате анализов вышеуказанными методами продуктов взаимодействия пара-, орто- и мета-изомеров крезола показано, что они образуют со стиролом по одному стиролзамещенному продукту. Для подтверждения выводов, сделанных на основании исследований указанными методами, были сняты как инфракрасные, так и ультрафиолетовые спектры исходных веществ, выделенных индивидуальных изомеров различных арилалкилфенолов и фракций перегонки продуктов. ИК - спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в области 700-1800 $см^{-1}$ (призма NaCl) и в области 2600-3700 $см^{-1}$ (призма LiF). Спектры жидких продуктов снимали без растворителя в сборной кювете из KBr, а твердых - в виде таблеток, спрессованных с KBr из расчета 3 мг исследуемого вещества на 50 мг KBr. Таблетки прессовали под давлением 10 $т/см^2$.

При исследовании продуктов взаимодействия фенола со стиролом, кроме полосы интенсивного поглощения в области 839 $см^{-1}$, характерной для 1,4 - положения замещенного бензольного ядра, наблюдаются четко проявленные полосы монозамещенного кольца (ν max 750 и 700 $см^{-1}$). Но трудно сделать вывод об однозначном отнесении полос при ν max 750 и 700 $см^{-1}$ к фенолу или стиролу, так как, судя по температуре кипения параоксидифенилметилметана и различных фракций арилалкилата, они не должны содержать исходных веществ. Поэтому можно предположить, что эти полосы скорее всего относятся к арилалкильному радикалу ($-CH-C_6H_5$)
CH_3

Интенсивные полосы поглощения спектров фракции в областях ν max 834, 750 и 700 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии в них в основном моностиролзамещенных, а в областях ν max 890 и 840 $см^{-1}$ в 2,4 - положении стиролзамещенных фенолов. Полосы поглощения при ν max 890 и 840 $см^{-1}$ наблюдаются при исследовании фракций, кипящих при температуре выше 200°/14 мм. Однако и здесь трудно

определить содержание орто-изомера оксидифенилметилметана во фракциях, так как полоса поглощения его перекрывается полосой поглощения моновамещенного бензольного кольца. Но наличие орто-изомера во фракциях можно предположить по крайней мере по полосе ν_{max} 760 $см^{-1}$, отвечающей 1,2 - замещенному фенолу. Аналогичное явление наблюдается и при исследовании продуктов арилалкилировании фенола-метилстиролом. По полосам интенсивного поглощения, проявляющимся только в областях ν max 760 и ν max 832 $см^{-1}$, характерных для 1,2 - и 1,4 - положения замещенных фенолов, можно предположить, что исследуемые фракции состоят только из орто- и пара-стиролзамещенных фенолов. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия орто-, пара- и мета-изомеров со стиролом свидетельствуют об образовании соответственно 4- α -метилбензил-2 - метил, 2 - α -метилбензил - 4 метил-, и 4- α - метилбензил - 3 - метилфенолов, которые обнаруживаются, в основном, в областях ν max 890 - 820 $см^{-1}$.

Ультрафиолетовые спектры продуктов регистрировали на спектрофотометре СФ-4 в абсолютном этиловом спирте. Растворы арилалкилфенолов в этаноле были приготовлены в концентрации 0,002-0,0025 моля на 1 л спирта. Определение коэффициента поглощения (E) осуществляли в области 220-300 мμ. В результате исследования было установлено, что поглощение в ультрафиолетовой части спектра орто-, пара- и мета-арилалкилфенолов почти не зависит от величины и строения, а определяется основным типом замещения.

Максимальные значения логарифмов молярных коэффициентов погашения для трех перекристаллизованных образцов пара-оксидифенилметилметана,-диметилметана, а также 4 -α-метилбензил - 3 - метилфенола составляют соответственно 275, 281 и 282 мμ, а максимальные значения фракций этих продуктов наблюдаются при длине волн 280 - 282 мμ. Что же касается значения коэффициентов максимального поглощения продуктов взаимодействия орто- и пара-крезолов со стиролом, они ясно проявляются при длинах волн 282 и 283 мμ, что позволяет сделать вывод об образовании 4 -α- метилбензил 2 - метил- и 2 -α-метилбензил - 4 - метилфенолов. Ультрафиолетовые характеристики продуктов арилалкилирования фенола и крезолов арилолефинами не дают возможности точно определить изомерный состав полученных арилалкилфенолов, но они подтверждают отсутствие в продуктах арилалкилирования исходных веществ.

3. ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛАЛКИЛФЕНОЛОВ

Вторая часть наших исследований была посвящена получению некоторых производных на базе синтезированных арилалкилфенолов. Были получены водорастворимые четвертичные аммониевые соли путем конденсации арилалкилфенолов с дихлоридэтиловым эфиром и пиридином, аналогичные соединения могут применяться в народном хозяйстве в качестве консервирующих и дезинфицирующих веществ. В результате конденсации указанных соединений получены шесть, пока не описанных в литературе представителей четвертичных аммониевых солей. Полученные соли подвергали анализу для определения некоторых характеристик и элементарного состава. Были изучены их токсичность и антимикробное действие на примере двух солей, полученных на базе оксидифенилметилметанов. Путем конденсации арилалкилфенолов с различными аминами (диметиламином, анилином и орто- толуидином) и альдегидами (формальдегидом и фурфуролом) выделены 13 аминосоединений, а также не описанных в литературе. С целью расширения ассортимента производных арилалкилфенолов их подвергали конденсации с трехлористым и пятисернистым фосфором. При этом были получены триарилалкилфенилфосфиты и эфиры диарилалкилфенилдитиофосфорной кислоты с высокими выходами.

В результате конденсации были получены также пять фосфор - и пять одновременно как серо-, так и фосфорсодержащих не описанных в литературе соединений. Продукты конденсации арилалкилфенолов с пятисернистым фосфором омыляли гидратом окиси бария в веретенном масле. Следует отметить, что продукт конденсации неразделенной смеси моно-, ди- и тристиролзамещенных фенолов с трехлористым фосфором известен под названием фосфит - П - 24 или "ФСФ" и уже испытан в качестве стабилизатора полиолефинов. Испытание показало, что применение его позволяет предотвратить процесс старения и получить из полиэтилена высокого давления светлые изделия.

В своих исследования мы использовали только моноарилалкилзамещенные фенолы, в частности пара-изомеры оксидифенилметилметана и оксидифенилдиметилметана, 4 - α -метилбензил - 2 - метил -, 4 - α -метилбензил - 3 - метил - и 2-α -метилбензил - 4 - метилфенолы. В настоящее время испытывается эффективность примене-

ния некоторых фосфитов в качестве стабилизаторов полимерных материалов и присадок для различных топлив.

4. ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ И АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ АРИЛАЛКИЛФЕНОЛОВ И ИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Изучалась токсичность и антимикробное действие пара- и орто-изомеров оксидифенилметилметана и оксидифенилдиметилметана, а также двух четвертичных аммониевых солей, полученных на основе оксидифенилдиметилметана. Исследования проводились совместно с сотрудниками Куйбышевского медицинского института под руководством профессоров А.А.Лебедева и П.И.Бучина.

При изучении физиологической активности исследуемых соединений определялась $ЛД_{50}$ на лягушках, а местное и анестезирующее действие - на кроликах и лягушках.

Установлено, что замещенные фенолы, имеющие в орто- и пара-положении арилалкильную группу, снижают токсичность при введении в молекулу второй метильной группы. Четвертичные аммониевые соли оксидифенилметилметанов, наоборот, характеризуются повышенной по сравнению с исходными арилалкилфенолами токсичностью. По-видимому, это связано с их хорошей растворимостью в воде и лучшей всасываемостью в организм. Исследуемые соединения действуют угнетающе на центральную нервную систему. Однако некоторые из них (орто-замещенные фенолы) вызывают в начальной стадии двигательное возбуждение.

Нанесенные на кожу и в глаза, эти вещества вызывают раздражение, степень которого различна и стоит в прямой зависимости от токсичности. Четвертичная аммониевая соль пара - оксидифенилметилметана нарушает проводимость импульсов по седалищному нерву лягушки. Это действие необратимо и, по-видимому, связано с изменением структуры нервных волокон, возникающих при нанесении на нерв растворов этой соли. При изучении антимикробного действия четвертичных аммониевых солей оксидифенилметилметана наблюдали, что эти соли задерживают и прекращают рост стафилококков и кишечной палочки, но сила действия их слабее дезинфецирующего действия фенола.

Выводы

1. Изучено арилалкилирование фенола стиролом и α-метилстиролом, а также пара-, орто- и мета-изомеров крезола стиролом в присутствии H_3PO_4. Разработаны оптимальные условия этих реакций, позволяющие получать продукты арилалкилирования с выходами от 85 до 99 % от теоретического, считая на монозамещенный продукт.

2. При взаимодействии фенола и трех изомеров крезола со стиролом реакция протекает наиболее благоприятно при температуре 145 ± 5°, продолжительности 30-50 мин, концентрации H_3PO_4 80-95 % и молярном соотношении фенол: арилолефин: H_3PO_4 = 1,0: :1,0:0,05; а в случае замены стирола α-метилстиролом оптимальное количество H_3PO_4 составляет 0,1 моля на 1 моль фенола, а продолжительность нагревания - 4 часа.

3. Арилалкилирование указанных фенолов при данных условиях приводит к образованию монозамещенных фенолов, за исключением взаимодействия фенола со стиролом, при котором наблюдается образование в небольшом количестве дистиролзамещенных продуктов. Примерный состав пара и орто-изомеров стирол- и α-метилстиролзамещенных фенолов составляет соответственно 2-3:1 и 6-7:1. При указанных оптимальных условиях полимеризация арилолефинов не наблюдается. Применение фосфорной кислоты в данных реакциях облегчает выделение продуктов арилалкилирования.

4. Установлена возможность многократного использования фосфорной кислоты при проведении реакций арилалкилирования фенола и пара-крезола стиролом, а также фенола α- метилстиролом (с получением достаточно высоких выходов арилалкилфенолов).

5 Состав и строение арилалкилфенолов, образующихся в результате реакций изучены различными методами (фотоколориметрия, рефрактометрия, ИК - и УФ - спектроскопия и др.), а также превращением их в соответствующие феноксиуксусные кислоты и бензоаты.

6. Путем конденсации полученных арилалкилфенолов с аминами, альдегидами, треххлористым и пятисернистым фосфором, β,β'-дихлордиэтиловым эфиром и пиридином впервые синтезировано и охарактеризовано 29 соединений.

7. Изучены токсичность и антимикробное действие пара - и орто-изомеров оксидифенилметилметана и оксидифенилдиметилметана, а также двух четвертичных аммониевых солей оксидифенилметилметанов. При этом установлено, что четвертичные аммониевые соли обладают более выраженной токсичностью и антимикробным действием, чем исходные арилалкилфенолы. Однако токсичность и антимикробное действие этих веществ значительно ниже, чем у исходного фенола.

Основной материал диссертации изложен в следующих статьях:

А.А.Гаджибалаев, М.И.Архипов. Известия ВУЗов, Хим. и хим-техн. 1965, 8, 3, 469.

2. А.А.Гаджибалаев, М.И.Горяев, М.Е.Есжанов, А.А.Абдуллаев. Тезисы докладов ХУ Юбилейной научно-теоретической конференции проф.-преподавательского состава Казахского химико-технологического института, Чимкент, 1967, стр.117.

3. А.А.Гаджибалаев, М.И.Горяев, Ким Лин Зу. Тезисы докладов Юбилейной научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава Казахского хим.тех.института, Чимкент, 1967, стр.118.

4. А.А.Гаджибалаев, М.И.Горяев, Ким Лин Зу. Тезисы докладов Юбилейной научно-теоретической конференции проф.-преподавательского состава Казахского хим.техн-го инст-та, Чимкент, 1967, стр. 120.

5. А.А.Гаджибалаев, М.И.Горяев, Ким Лин Зу. Тезисы докладов Юбилейной научно-теоретической конференции проф-преподавательского состава Казахского хим. техн-го инст-та, Чимкент, 1967, стр. 121.

6. М.И.Горяев, А.А.Гаджибалаев. - Труды Института химических наук АН КазССР, Алма-Ата, 19, 1967.

7. М.И.Горяев, А.А.Гаджибалаев. - Изв. ВУЗов КазССР, хим. и хим.техн., (в печати).

8. А.А.Гаджибалаев, М.И.Горяев. - Изв. ВУЗов КазССР, хим. и хим.техн. (в печати).

9. М.И.Горяев, А.А.Гаджибалаев, А.А.Абдуллаев, М.Р.Ягудаев. Изв. ВУЗ КазССР, хим. и хим.техн. (в печати).

10. М.И.Горяев, А.А.Гаджибалаев. - Изв.ВУЗов КазССР, Хим. и хим.техн. (в печати).

Приложение

ПРОДУКТЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИЙ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

I. АРИЛАЛКИЛФЕНОЛЫ

№№ п.п.	Соединения: Формулы	Темп. кип. °C	Темп. плавл. °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Молек. вес	Элементарный состав, %: Найдено C	Найдено H	Вычислено C	Вычислено H
I	п- $Ho-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-C_6H_5$	I65-I66 при 7 мм	57-38	-	-	I99,I	84,94	7,09	84,84	7,08
2	о- $Ho-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-C_6H_5$	I62-I63 при 7 мм	-	I,0773	I,5872	I98,9	84,59	6,98	84,84	7,08
3	п- $Ho-C_6H_4-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}}-C_6H_5$	I42,5-I43,5 при 2 мм	72-63	-	-	2I4-I	85,05	7,62	84,90	7,55
4	о- $Ho-C_6H_4-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}}-C_6H_5$	I40-I4I при 2 мм	-	I,0II0	I,5720	2I0-0I	84,67	6,98	84,90	7,55
5	п- $Ho-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C_6H_3}-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-C_6H_5$	I63-I64 при 6 мм	-	I,0532	I,5875	2I2,6	84,75	7,87	84,90	7,55
6	о- $Ho-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C_6H_3}-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-C_6H_5$	I64-I65 при 6 мм	-	I,0663	I,5902	2I0,4	84,68	7,70	84,90	7,55
7	п- $Ho-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C_6H_3}\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-C_6H_5$	I60-I6I при 5 мм	I25-I26	-	-	2I0,3	84,74	7,92	84,90	7,55

II. ФЕНОКСИУКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ

№№ пп.	Формула	Название	Темп. пл. °С	Молек. вес	Элементарный состав, % Найдено C	Найдено H	Вычислено C	Вычислено H
1	п-C_6H_5-CH(CH_3)-$C_6H_4OCH_2COOH$	пара- (α-метил-бензил)-феноксиуксусная кислота	98-99	254,4	75,3I	6,84	74,95	6,24
2	о-C_6H_5-CH(CH_3)-$C_6H_4OCH_2COOH$	орто- (α-метилбензил.) феноксиуксусная кислота	63,63	258	75,25	6,02	74,95	6,24
3	п-C_6H_5-C(CH_3)$_2$-$C_6H_4OCH_2COOH$	пара- (α, α' -диметил-бензил.)-феноксиуксусная кислота	II5-II6	267,6	75,I2	6,9I	75,55	6,66
4	о-C_6H_5-C(CH_3)$_2$-$C_6H_4OCH_2COOH$	орто- (α,α' - диметил-бензил-)-феноксиуксусная кислота	I34-I35	272,4	75,85	6,I3	75,55	6,66

Центр[illegible]ная
Б[illegible]ОТЕКА
Академ[illegible] ССР

III. БЕНЗОАТЫ

№№ пп.	Формула	Темп. плавл. °С	Молек. вес	Элементарный состав, % Найдено C	Найдено H	Вычислено C	Вычислено H
I	п-C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_4-OCO-C_6H_5	83-84	300,4	83,63	5,47	83,44	5,96
2	о-C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_4-OCO-C_6H_5	64-65	303,I	83,70	6,32	83,44	5,96
3	п-C_6H_5-C(CH_3)$_2$-C_6H_4-OCO-C_6H_5	I45-I46	3I5,8	83,85	6,47	83,54	6,33
4	о-C_6H_5-C(CH_3)$_2$-C_6H_4-OCO-C_6H_5	I06-I07	3I4,I	83,24	6,58	83,54	6,33
5	о-C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-OCO-C_6H_5	I02-I03	3I6,7	83,29	6,I2	83,54	6,33
6	п-C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-OCO-C_6H_5	49-50	3I5,2	83,84	6,55	84,54	6,33
7	м-C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-OCO-C_6H_5	58-59	3I5,7	83,90	6,07	84,54	6,33

IV. ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ

№№ пп.	Формула	Темп. плавл. °С	Молек. вес	Элементарный состав, % найдено C	H	N	Cl	вычислено C	H	N	Cl
1	п-/C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_4-$OC_2H_4OC_2H_4N$ C_5H_5/Cl	86-77	377,5	71,85	6,58	3,90	9,59	72,09	6,79	3,65	9,27
2	п-/C_6H_5-C(CH_3)$_2$-C_6H_4-$OC_2H_4OC_2H_4N$ C_5H_5/Cl	118-119	400,8	72,19	7,36	3,79	9,39	72,54	7,05	3,53	8,94
3	п-/C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-$OC_2H_4OC_2H_4N$ C_5H_5/Cl	74-75	393,5	72,01	7,42	3,72	9,48	72,54	7,05	3,54	8,94
4	о-/C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-$OC_2H_4OC_2H_4N$ C_5H_5/Cl	140-141	389,8	72,06	7,31	3,29	9,25	72,54	7,05	3,53	8,94
5	м-/C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-$OC_2H_4OC_2H_4N$ C_5H_5/Cl	63-64	394,1	72,86	6,69	3,21	9,28	72,54	7,05	3,53	8,94

V. АМИНОСОЕДИНЕНИЯ. I. ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ АРИЛАЛКИЛФЕНОЛОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ДИМЕТИЛАМИНОМ

№№ пп.	Формула	Темп. кип. °С	d_{20}^{20}	n_D^{20}	-OH-число, % найдено	вычислено	Молек. вес найдено	вычислено	Элементарный состав, % найдено C	H	N	вычислено C	H	N
1	п-Ho-C_6H_3-CH_2-N<(CH_3)$_2$; H_3C-CH(C_6H_5)	157-159 при 2,5 мм	0,9590	1,5172	6,52	6,66	252,3	255	80,41	8,65	5,22	80,00	8,23	5,5
2	п-Ho-C_6H_3-CH_2-N<(CH_3)$_2$; H_3C-C(C_6H_5)-CH_3	169-170 при 5 мм	0,9635	1,5112	6,47	6,32	271,1	269	80,58	8,31	4,87	80,22	8,55	5,20
3	о-Ho-C_6H_2(CH_3)-CH_2-N<(CH_3)$_2$; H_3C-CH(C_6H_5)	164-165 при 2,5 мм	0,9661	1,5203	6,04	6,32	267,5	269	80,69	8,85	5,36	80,22	8,55	5,20
4	м-Ho-C_6H_2(CH_3)-CH_2-N<(CH_3)$_2$; H_3C-CH(C_6H_5)	172-174 при 4,5 мм	-	-	6,17	6,32	268,3	269	80,66	8,14	5,52	80,22	8,55	5,20
5	п-Ho-C_6H_2(CH_3)-CH_2-N<(CH_3)$_2$; H_3C-CH(C_6H_5)	170-172 при 4,5 мм	0,9687	1,5185	6,28	6,32	267,8	269	79,82	8,43	5,47	80,22	8,55	5,20

2. ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ АРИЛАЛКИЛФЕНОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И ПЕРВИЧНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

№№ пп	Формула	-OH число, %: найдено	-OH число, %: вычислено	Молек.вес: найдено	Молек.вес: вычислено	Элементарный состав, %: Найдено C	H	N	C	H	N
1	п-HO-C_6H_3-CH_2-C_6H_4-NH_2 H_3C-CH-C_6H_5	5,13	5,61	300,2	303	83,65	7,19	4,85	83,17	6,93	4,62
2	п-HO-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$N(CH_3)H_2$ H_3C-CH-C_6H_5	5,02	5,36	324,1	317	84,41	7,63	4,27	83,28	7,25	4,42
3	п-HO-C_6H_3-CH_2-C_6H_4-NH_2 H_3C-C-CH_3 C_6H_5	5,21	5,36	312,9	317	82,68	7,43	4,58	83,28	7,25	4,42
4	HO-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$N(CH_3)H_2$ H_3C-C-CH_3 C_6H_5	4,92	5,36	326,9	331	82,79	7,84	4,55	83,38	7,55	4,23
5	HO-C_6H_3-CH-C_4H_3O H_3C-CH C_6H_4-NH_2 C_6H_5	4,94	4,61	369,7	369	81,44	7,56	3,35	81,30	6,23	3,79
6	п-HO-C_6H_3-CH-C_4H_3O H_3C-CH C_6H_4-NH_2 C_6H_5	4,68	4,44	385,6	383	81,07	6,85	3,32	81,49	6,53	3,65
7	п-HO-C_6H_3-CH-C_4H_3O H_3C-C-CH_3 C_6H_4-NH_2 C_6H_5	4,14	4,44	379,8	383	82,12	6,27	3,88	81,49	6,53	3,65
8	п-HO-C_6H_3-CH-C_4H_3O H_3C-C-CH_3 C_6H_3-$N(CH_3)H_2$ C_6H_5	4,47	3,28	394,1	397	79,43	7,22	3,89	81,61	6,80	3,65

VI. ФОСФИТЫ

№ п.п.	Формула	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Молек. вес найдено	Молек. вес вычислено	Элементарный состав, % найдено C	H	P	вычислено C	H	P
	$(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_4O)_3P$	I,0980	I,6052	6I6,I	622	8I,75	6,59	4,24	8I,03	6,27	4,98
2	$n-(C_6H_5-C(CH_3)_2-C_6H_4O)_3P$	I,0987	I,5958	657,7	664	80,7I	6.23	5,I9	8I,33	6,77	4,6
3	$n-(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)O)_3P$	I.0980	I,5945	656,5	664	8I,87	7,I8	5,24	8I,33	6,77	4,6
4	$o-(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)O)_3P$	I.0879	I,59I4	667,3	664	8I,68	6,02	4,30	8I,33	6,77	4,6
5	$m-(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)O)_3P$	I,0924	I,5894	659,0	664	8I,05	6,32	4,03	8I,33	6,77	4,6

VII. ЭФИРЫ ДИАРИЛАЛКИЛФЕНИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

№№ пп	Формула	Молекулярный вес найдено	Молекулярный вес вычислено	n_D^{20}	Элементарный состав, % найдено S	P	вычислено S	P
I	$n-(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_4O)_2PSSH$	479,3	490	I,5845	I3,58	6,55	I3,0	6,33
2	$n-(C_6H_5-C(CH_3)_2-C_6H_4O)_2PSSH$	527,5	5I8	I,5790	I2,63	6,32	I2,25	5,98
3	$n-(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)O)_2PSSH$	524,0	5I8	I,5962	I2,40	5,57	I2,25	5,98
4	$o-(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)O)_2PSSH$	5I3,3	5I8	I,5875	I2,87	5,69	I2,25	5,98
5	$m-(C_6H_5-CH(CH_3)-C_6H_3(CH_3)O)_2PSSH$	526,5	5I8	I,58I8	I2,03	6,I7	I2,25	5,98

Подписано в печать 22.IX.67 г. УГ 10458. Зак.92 Тираж 200 п.л.I,8
ОНТИ КазИМСа