

Член-корреспондент АН СССР Н. М. КАРАВАЕВ, К. Д. КОРЕНЕВ,  
Ю. Д. КАЗНАЧЕЕВ, Е. И. КАЗАКОВ

## О СТРОЕНИИ И СОСТАВЕ ОКТИЛФЕНОЛОВ

Познание структуры алкилфенолов важно как для исследования механизма их образования и превращений <sup>(1)</sup>, так и для регулирования свойств многочисленных производных <sup>(2)</sup>. Однако сведения о строении фенолов, замещенных алкильной группой с шестью и более углеродными атомами, немногочисленны <sup>(3-5)</sup>.

Нами на примере различных октилфенолов сделана попытка выработать общий путь разделения и идентификации алкилфенольных соединений. Октилфенолы получали взаимодействием фенола с *n*-октенами-1 и -2, диизобутиленом (смесью главным образом 2,4,4-триметилпентенов-1 и -2), а также октанолами-1 и -2 и 2-этилгексанолам-1\* в присутствии катионита КУ-2 по методике <sup>(6)</sup>. Продукты синтеза отделяли от катализатора и дистиллировали с отбором ряда узких фракций (трех — пяти), соответствующих по температуре кипения (120—145°/3 мм рт.ст.), молекулярному весу (криоскопически 206) и элементарному составу монооктилфенолам.

Эти фракции разделяли на группы *o*- и *n*-изомеров тонкослойной хроматографией (т.с.х.) на незакрепленном слое  $Al_2O_3$  III—IV степени активности в системе растворителей бензол — изопропанол в соотношении 95 : 5. Элюированные эфиром группы *o*- и *n*-октилфенолов вновь распределяли на пластинке с  $Al_2O_3$  в системе растворителей бензол — метанол — изопропанол в соотношении 96 : 3 : 1. Границу разделения индивидуальных компонентов слегка намечали проявлением в парах иода, соответствующие полосы  $Al_2O_3$  снимали с пластинки, экстрагировали октилфенолы эфиром и анализировали их газожидкостной хроматографией (г.ж.х.).

Анализ методом г.ж.х. выполняли на хроматографе УХ-2 при температуре 190° и расходе гелия 300 мл/мин в стальной колонке длиной 1 м, диаметром 6 мм, заполненной хромосорбом W с неподвижной фазой аниезон L. При недостаточном четком т.с.х. разделении некоторых октилфенолов эта задача решалась с помощью препаративной г.ж.х. в указанных выше условиях (вводимая проба 80—100 мг). Индивидуальность каждого вещества проверяли методами т.с.х. и г.ж.х.

Полученные *o*- и *n*-октилфенолы и образующиеся в ряде случаев октилфениловые эфиры представлены в табл. 1. *o*- и *n*-замещение октилфенолов подтверждается характерным рисунком и.к. спектров в области 728—765 и 810—835  $cm^{-1}$  соответственно <sup>(7)</sup>. Октилфениловые эфиры дают сильную полосу около 1250  $cm^{-1}$  и не поглощают в области 3200—3600  $cm^{-1}$  <sup>(8)</sup>. В табл. 1 приведены также химические сдвиги протонов  $CH_3$ -,  $-CH_2$ - и  $-CH$ -групп, которые однозначно доказывают взаиморасположение последних <sup>(9)</sup> и тем самым строение алкилфенолов. Спектры я.м.р. 10—15% растворов октилфенолов в  $CCl_4$  были сняты на приборе «Brucker» (100 Мгц/сек) при 30° с гексаметилдисилоксаном в качестве эталона.

По данным табл. 1 можно проследить взаимосвязь строения и свойств октилфенолов. Так, для *o*-изомеров значения  $R_{отн}$  возрастают с повыше-

\* В качестве алкилирующих агентов применялись вещества с хроматографической чистотой не ниже 95%.

№ соединения	Строение октилфенолов	Химические сдвиги (в м.д.) протонов в спектрах я.м.р. групп а — е						Свойства октилфенолов **	
		а	б	в	г	д	е	$R_f$ отн	$V_{отн}$
I	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$	Триплет средн. 0,84	Сигналы с центром 1,45	Триплет средн. 2,38	—	Сигналы 6,42—7,05	Синглет 4,37	1,255	51,6
II (IX)	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \text{ г} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,77 (0,80)	Сигналы с центром 1,32 (1,41)	Квинтет с центром 2,94 (2,93)	Дублет 1,08; 1,15 (1,11; 1,29)	Сигналы 6,19—6,95 (6,47—6,95)	Синглет 4,37 (4,45)	1,375 (1,185)	44,2 (71,5)
III (X)	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ г} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,76 (0,81)	Квадруплет с центром 1,51 (1,53)	Квинтет с центром 2,74 (2,81)	Сигналы 0,57; 0,64 (0,59; 0,68) и интенсив. триплет, средн. 0,74 (0,71)	Сигналы 6,48—6,96 (6,15—6,90)	Синглет 4,42 (4,35)	1,423 (1,198)	40,7 (66,1)
I (XI)	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\   \\ \text{б} (\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \text{ а} \\   \\ \text{CH}_3 \text{ г д} \end{array}$	Интенсивн. искаженный триплет средн. 0,76 (0,78)	Сигналы с центром 1,32 (1,28)	Квинтет с центром 2,72 (2,70)	—	Сигналы 6,15—6,96 (7,10—6,85)	Синглет 4,30 (4,25)	1,445 (1,170)	39,0 (60,2)
V (XII)	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \text{ г} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,80 (0,76)	Квартет с центром 1,54 (1,46)	—	Интенсивн. синглет 1,22 (1,20)	Сигналы 6,15—6,96 (6,21—6,80)	Синглет 4,56 (4,26)	1,460 (1,183)	37,1 (56,8)
VI (XIII)	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \text{ г} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,81 (0,79)	Квадруплет с центром 1,48 (1,44)	—	Синглет 1,14 (1,12) и сигналы 0,65; 0,70 (0,59; 0,68)	Сигналы 6,24—6,84 (6,11—6,78)	Синглет 4,60 (4,54)	1,470 (1,181)	35,8 (54,7)
VII (XIV)	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \text{ а} \quad \text{CH}_3 \text{ а} \end{array}$	Интенсивн. синглет 0,62 (0,60)	Дублет 1,10; 1,15 (1,09; 1,12)	—	Интенсивн. синглет 1,23 (1,21)	Сигналы 6,50—7,02 (6,43—7,00)	Синглет 5,08 (4,96)	1,478 (1,193)	27,3 (46,3)
VIII (XV)	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \text{ а} \quad \text{CH}_3 \text{ а} \end{array}$	Интенсивн. сигналы 0,63 (0,61) 0,67 (0,65) 0,73 (0,70)	Сигналы 0,53; 0,61 (0,52; 0,59)	Квинтет с центром 1,65 (1,58) и дублет 1,17; 1,21 (1,15; 1,18)	Синглет 1,13 (1,11)	Сигналы 6,45—7,13 (6,38—7,08)	Синглет 5,95 (5,75)	1,495 (1,157)	17,3 (44,8)
XVI	$\begin{array}{c} \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Триплет средн. 0,79	Сигналы с центром 1,39	Триплет средн. 2,38	—	Сигналы 6,25—6,91	—	1,542 Средн. 1,536	15,4 —
XVII	Смесь <i>изо</i> - $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ ***	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Номера и константы *n*-октилфенолов приведены в скобках.\*\*  $R_f$  отн фенола 0,415;  $V_{уд}$  фенола 6,85.

\*\*\* Группа эфирных (по и.-к. спектрам) соединений, которые из-за малого количества не разделяли.



Таблица 2

Содержание компонентов в продуктах алкилирования с применением различных агентов (в вес. %)

№	Октен-1	Октанол-1	Октен-2	Октанол-2	Диизо- бутилен	2-Этил- гексанол-1
<i>o</i> -Изомеры						
I	—	—	—	—	—	4,8
II	37,2	30,8	30,3	21,9	—	—
III	25,3	16,4	14,7	35,4	—	—
IV	—	—	7,1	—	—	—
V	—	—	5,0	—	—	—
VI	—	—	—	—	—	50,0
VII	—	—	—	—	4,8	—
VIII	—	—	—	—	3,3	—
<i>n</i> -Изомеры						
IX	16,5	20,0	18,2	14,7	—	—
X	14,8	10,2	9,2	19,3	—	—
XI	—	—	—	5,3	—	—
XII	—	—	—	4,2	—	—
XIII	—	—	—	—	—	40,2
XIV	—	—	—	—	41,2	—
XV	—	—	—	—	38,0	—
XVI	—	15,9	—	—	—	—
XVII	—	2,1	—	4,4	—	—
Неидентифицированные*						
	6,2	5,6	6,0	5,3	12,7	5,0

\* Группа пиков, которые из-за малого количества каждого из них (около 1%) не выделяли из продуктов алкилирования.

нием степени экранирования фенольного гидроксила, что, согласно ранее найденным закономерностям для более простых фенолов <sup>(10)</sup>, должно означать антибатное снижение полярности и кислотности у сравниваемых *o*-октилфенолов. По нашим данным, степень экранирования фенольного гидроксила увеличивается с перемещением ароматического ядра к центру алкильной цепи, причем близость боковой  $\text{CH}_3$ -группы вызывает наибольшие изменения  $R_{\text{отн}}$  (сравните, например, I и II, III и V), а конфигурация остальной части алкильной цепи влияет незначительно (сравните, например, V и VII, VI и VIII). Для *n*-октилфенолов изменения  $R_{\text{отн}}$  неадекватны, ибо в этом случае экранирующий эффект алкильной группы слабо выражен и гораздо большее значение имеет ее геометрическая структура и вклад ее индукционного эффекта в общую полярность молекулы.

При г.ж.х. в избранных условиях относительные объемы удерживания  $V_{\text{отн}}$  уменьшаются с ростом разветвленности алкильной группы как для орто-, так и для параалкилфенолов, что объясняется, по-видимому, снижением их температуры кипения.

Кроме того, в случае ортоизомеров увеличение степени экранирования фенольного гидроксила, как отмечалось выше, уменьшает их полярность и вызывает резкое снижение  $V_{\text{отн}}$  у *o*-октилфенолов по сравнению с параизомерами. Найденный факт позволил установить количественный состав продуктов алкилирования фенола октенами и октанолами путем их прямого анализа методом г.ж.х. (табл. 2).

Как видно из табл. 2, строение основных продуктов алкилирования фенола соответствует ожидаемому, согласно карбоний-ионной теории <sup>(1, 4)</sup>, например, при взаимодействии фенола с октеном-1 образуются глав-

ным образом метилгептил- и этилгексилфенолы (II и III, IX и X), фенола с октанолом-1 — те же октилфенолы и побочно октилфениловые эфиры (XVI и XVII). Однако в ряде случаев нами выделены не описанные прежде октилфенолы. Так, при алкилировании октенем-2 получены *о*- и *п*-(1,1-диметилгексил)-фенолы (V и XII), диизобутиленом — *о*- и *п*-(1,1-метилэтил-2-метил-бутил)-фенолы (VIII и XV), 2-этилгексанолюм-1 — нормальный *о*-октилфенол (I). Образование этих продуктов также можно объяснить, если принять возможность фрагментации карбоний-ионов, в том числе с перестройкой углеродного скелета, обнаруженной ранее (<sup>11</sup>).

В принятых условиях алкилирующие агенты нормального строения дают преимущественно *о*-изомеры, а разветвленный диизобутилен — *п*-октилфенолы, что подтверждает наши данные об *о*-эффекте в реакции алкилирования (<sup>12</sup>).

Выполненное исследование открывает путь для количественного изучения механизма реакции алкилирования фенола высшими олефинами и спиртами, изыскания оптимальных условий получения алкилфенолов заданного состава, а также оценки свойств высших алкилфенолов как химического сырья.

Институт горючих ископаемых  
Москва

Поступило  
26 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. Н. Цветков, К. Д. Коренев и др., Хим. пром., **243**, 322 (1966). <sup>2</sup> К. Д. Коренев, Е. И. Казаков и др., Химические продукты на основе высших алкилфенолов, М., 1972. <sup>3</sup> Ю. Д. Казначеев, А. С. Подберезина, Л. А. Хейфиц, Журн. орг. хим., **5**, 464 (1969). <sup>4</sup> Л. А. Потоловский, Н. М. Кукуй и др., Нефтехимия, **334** (1972). <sup>5</sup> С. П. Старков, С. К. Старкова и др., Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., **15**, 1186 (1972). <sup>6</sup> С. А. Дмитриев, Н. М. Караваев и др., ДАН, **170**, 1337 (1966). <sup>7</sup> D. D. Shrewsbury, Spectrochim. acta, **16**, 1924 (1960). <sup>8</sup> О. Н. Цветков, К. Д. Коренев и др., ДАН, **162**, 833 (1965). <sup>9</sup> Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, М., 1962. <sup>10</sup> F. Caujolle, Q. Q. Dang, F. Faugan, C. R., **267**, № 22, 1499 (1968). <sup>11</sup> Б. В. Иоффе, Б. В. Столяров, Журн. орг. хим., **1**, 1893 (1965). <sup>12</sup> Н. М. Караваев, С. А. Дмитриев и др., ДАН, **173**, 832 (1967).