

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 311

СБОРНИК СТАТЕЙ

**ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XXVIII**

(Технология органических веществ **IУ**)



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 311

1971

УДК 542.943

662.67

678.632

Сборник статей

по

**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ XXVIII**

(Технология органических веществ IV)

ТАЛЛИН 1971

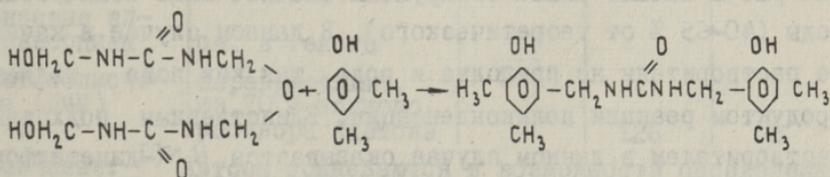


УДК 541.127.3/547.495.2/565.2

А.Я.Аарна, Ю.Ф.Вабаоя, К.Р.Кийслер

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ ТИПА  
 РЕЗОРЦИНА С N,N'-ДИМЕТИЛОЛМОЧЕВИНОЙ

В литературе весьма мало данных о работах по кинетике и механизму реакций между фенолами и метилольными соединениями амидов, а также о химическом строении реакционных продуктов, их свойствах и методах получения. В представленных работах сделаны попытки объяснения только механизма реакции. Предполагается, что фенол соединяется с метилольным соединением амида при помощи метиленового мостика. Так Х. Дизбах [1] с сотрудниками показывает, что при реакции между фенолом и диметиллолмочевинной (ДММ) образуется N,N'-диметилен-дифенилмочевина. Полученный методом А. Эйнгорна [2] продукт поликонденсации одного моля мочевины с двумя молями формальдегида, т.е. метилольно-метиленовое соединение реагирует в водном растворе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с 2,4-ксиленолом по данным Г.Зигеунера [3] следующим образом:



Аналогично происходит реакция между резорцином и диметиллолмочевинной, взятых в эквимолекулярном соотношении, причем диметиллолмочевина ведет себя не как донор формальдегида, а образуется мочевино-фенольное соединение [4,5].

До настоящего времени совершенно отсутствуют работы о кинетике реакций метилольных соединений амидов с фенолами типа резорцина.

В настоящей статье представлены данные исследования кинетики реакции диметилломочевины с некоторыми двухатомными фенолами: резорцином, 5-метилрезорцином и смесью сланцевых алкилрезорцинов.

### Экспериментальная часть

#### I. Методика исследования

Наиболее объективным методом для изображения хода реакции является определение изменения концентрации либо начального компонента, либо конечного продукта реакции. Во всех исследуемых системах одним из конечных продуктов реакции является вода. Определение воды в настоящих системах (двухатомный фенол + ДММ) является наиболее целесообразным, так как определение концентрации других веществ, а также метилольных групп мочевины в присутствии фенола затруднено. Широко применяемые физические методы определения вязкости и показателя преломления недостаточно объективно характеризуют ход реакции.

Исследование реакции двухосновных фенолов с диметилломочевинной без растворителя затруднено, так как для взаимного растворения требуется высокая температура. Подходящих растворителей для этих систем подобрать также трудно. В предварительных опытах выяснилось, что в условиях растворения ДММ в феноле происходит поликонденсация ее, и в реакционных смесях уже в начале опыта обнаружены значительные количества воды (40-65 % от теоретического). В данном случае в качестве растворителя не пригодна и вода, так как вода является продуктом реакции поликонденсации. Единственным подходящим растворителем в данном случае оказывается N,N-диметилформамид.

Для точного определения содержания воды существует несколько методов. Для настоящих систем проведению анализа препятствует присутствие очень реакционноспособной ДММ. Нами разработана методика определения содержания воды для ДММ содержащих систем [6].

## 2. Характеристика исходных веществ

ДММ синтезировали в условиях, близких к описанным ранее [2]. Дополнительно очищали все исходные вещества, характеристика которых приведена в табл. I. Из промышленных водорастворимых фенолов, полученных на СПК им. В.И.Ленина, отбирали фракцию, кипящую от 172 до 210 °С при остаточном давлении 15 мм рт.ст. Содержание фенольных ОН-групп определили ацетилированием и во фракции это было 13,8 мэкв/гр, а содержание основных фенолов по методу газовой хроматографии было:

- |                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| 1. 5-метилрезорцин (5-МР)          | 46,9 % |
| 2. 2,5-диметилрезорцин             | 18,1 % |
| 3. 5-этилрезорцин                  | 9,2 %  |
| 4. 2,5-диметилрезорцин             | 7,8 %  |
| 5. Остальные производные резорцина | 18,0 % |

Т а б л и ц а I

Характеристика исходных веществ

Вещество	Метод очистки	t <sub>пл</sub> или t <sub>кип</sub> °С		Ссылка на литер.
		опытн.	литер.	
резорцин (Р)	перекристаллиз. из бензола	110,8	110	7
5-метилрезорцин	"	110,2	107,8	7
Фенол	вакуумн, дист.	40,8	41,0	7
N,N-диметилформамид	"	153,0	153,0	7
Сланцевые алкилрезорцины	см. в тексте			
Диметилолмочевина (ДММ)	перекристаллиз. из 70 % водного раствора ацетона	126	126	2

Примечание: 1) Авторы сомневаются в возможности определения температуры плавления для ДММ и предполагают, что определенная t<sub>пл</sub> = 126 °С показывает температуру плавления нечистой мочевины. Это доказывает и факт, что определение мол. веса ДММ эбуллиоскопическим методом в метаноле невозможно. В течение 5 мин. мол. вес уменьшался до 75. Определение метилольных групп дало 98,2% от теоретического (содержание азота - 23,3 %).

Данную фракцию в дальнейшем будем называть сланцевыми алкилрезорцинами (АР).

### 3. Проведение опытов

При исследовании реакции резорцина Р, 5-МР и АР с ДММ молярное соотношение компоненты-растворитель: (Р, 5-МР или АР): ДММ = 20:1:(0,125-0,25-0,5-0,75). ДММ и резорцины растворяли в растворителе (80 % растворителя для ДММ и 20% для резорцинов), их смешивание считают началом реакции. Исследуемую смесь в количестве 60-70 гр. помещали в термостатированный реактор. Опыты проводили при температурах 45, 40, 35 и  $30 \pm 0,05$  °С. Пробы отбирали через определенные промежутки времени в количестве 3-4 гр. Анализ проводили электрометрическим титрованием на титрометре "Analmatic" при температуре -20 °С. В качестве реактива использовали стандартный реактив К.Фишера, приготовленный "Реахимом". Реактив прибавлялся небольшими порциями в течение 20 мин.

Результаты определения представлены на фиг. I-5.

#### Обсуждение результатов

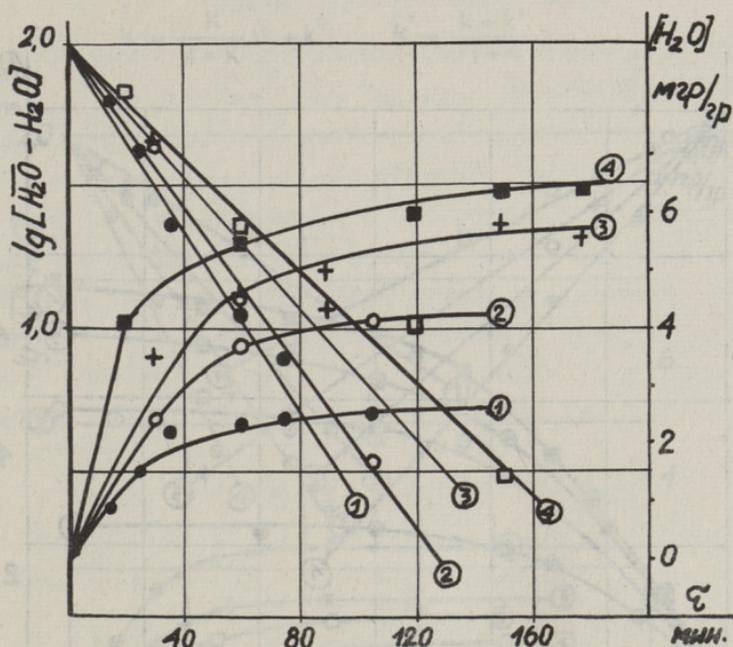
Из фиг. I-5 видно, что исследуемые реакции взаимодействия всех названных фенолов с ДММ являются обратимыми первого порядка, так как соблюдается линейная зависимость  $\lg(\bar{B}-B)$ . Определением равновесного значения  $[\bar{A}]$  или  $[\bar{B}]$  можно вычислить константу равновесия [8]:

$$K = \frac{[\bar{B}]}{[A]_0 - [\bar{B}]}$$

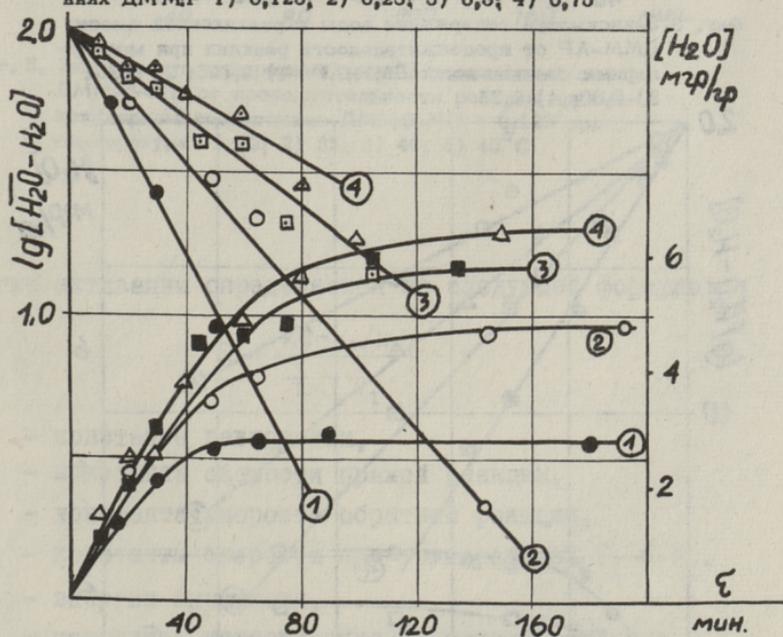
Сумма констант скорости прямой и обратной реакции вычисляется по формуле:

$$k + k' = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[\bar{B}]}{[\bar{B}] - [B]}$$

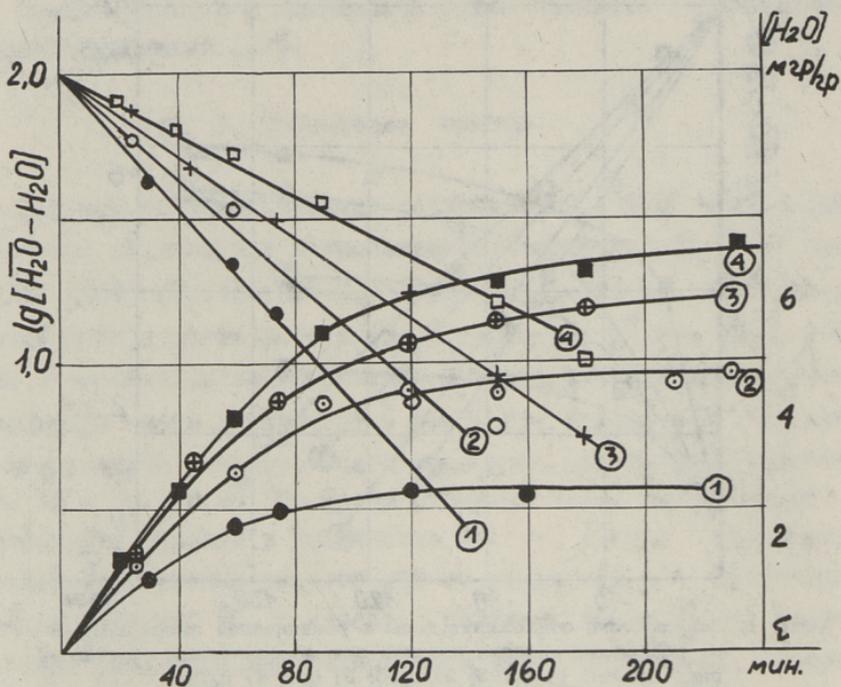
а отдельно константы скорости по формулам:



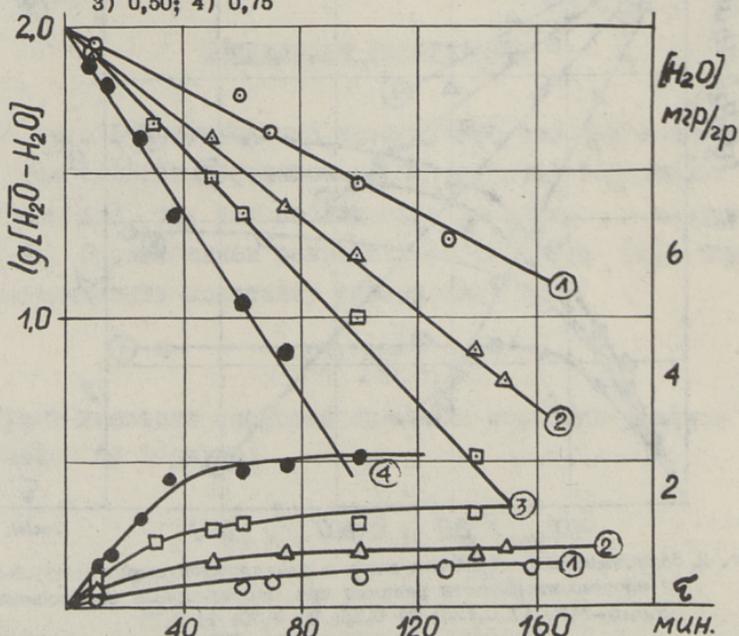
Фиг. 1. Зависимость содержания воды в реакционной смеси ДММ-Р от продолжительности реакции при молекулярных соотношениях ДММ:Р 1) 0,125; 2) 0,25; 3) 0,5; 4) 0,75



Фиг. 2. Зависимость содержания воды в реакционной смеси ДММ-5-МР от продолжительности реакции при молекулярных соотношениях ДММ:5-МР 1) 0,125; 2) 0,25; 3) 0,50; 4) 0,75

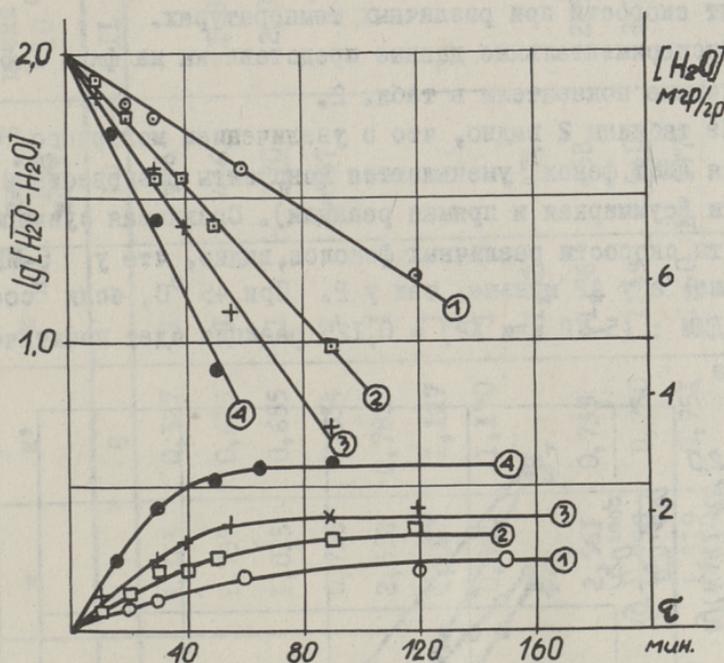


Фиг. 3. Зависимость содержания воды в реакционной смеси ДММ-АР от продолжительности реакции при молекулярных соотношениях ДММ:АР 1) 0,125; 2) 0,25; 3) 0,50; 4) 0,75



Фиг. 4. Зависимость содержания воды в реакционной смеси ДММ-Р от продолжительности реакции при молекулярных соотношениях ДММ:Р = 0,125 при температуре 1) 30; 2) 35; 3) 40; 4) 45° С

$$k = \frac{K}{1+K} (k+k') \quad k' = \frac{k+k'}{1+K}$$



Фиг. 5. Зависимость содержания воды в реакционной смеси ДММ-5-МР от продолжительности реакции при молекулярном соотношении ДММ:5-МР = 0,125 при температуре 1) 30; 2) 35; 3) 40; 4) 45°С

Энергия активации определяется по следующей формуле:

$$E = \frac{R \ln k_2/k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

где  $K$  - константа равновесия,  
 $k$  - константа скорости прямой реакции,  
 $k'$  - константа скорости обратной реакции,  
 $k_1, k_2$  - константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

$E$  - энергия активации,

$[A]_0$  - начальная концентрация исходного вещества,

$[\bar{B}]$  - равновесная концентрация продукта реакции,

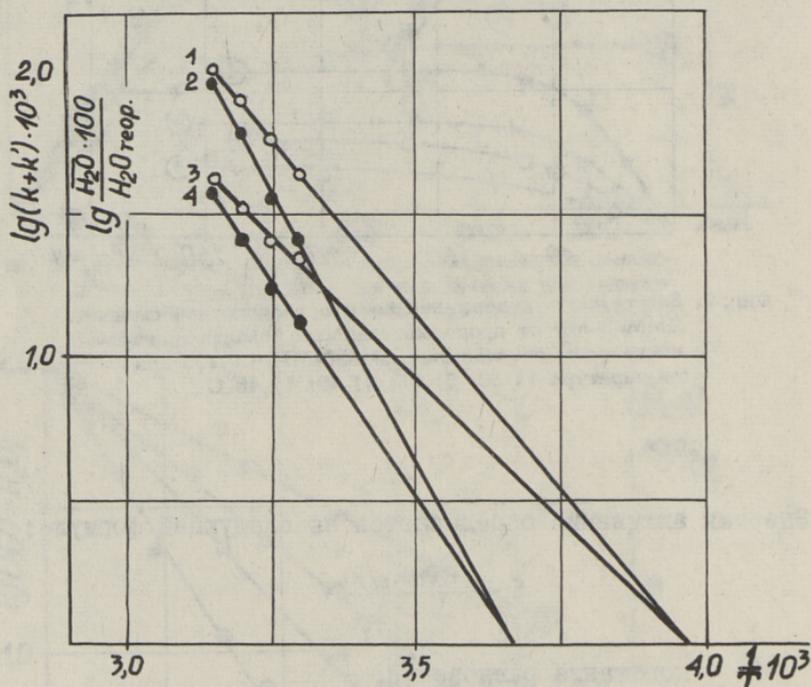
$[B]$  - концентрация продукта реакции  $t$  единиц времени после начала реакции,

$t$  - время после начала реакции.

Температурный коэффициент вычисляется из соотношения констант скорости при различных температурах.

Экспериментальные данные представлены на фиг. 1-5 и вычисленные показатели в табл. 2.

Из таблицы 2 видно, что с увеличением молярного соотношения ДММ: фенол уменьшаются константы равновесия и скорости (суммарная и прямая реакции). Сравнивая суммарные константы скорости различных фенолов, видно, что у 5-МР она больше, а у АР меньше, чем у Р. При 45 °С, если соотношение ДММ : (5-МР или АР) = 0,125 реакция идет практически до конца.



Фиг. 6. Зависимость  $\lg(k+k')$  и  $\lg \frac{[H_2O] \cdot 100}{[H_2O]_{\text{теор.}}}$  от  $\frac{1}{T}$  в реакции ДММ + Р соответственно 2,4 и ДММ-5-МР -1 и 3.

На фиг. 6 видно, что в аррениусовских координатах соблюдается линейная зависимость как между константой скорости (суммарной) и температурой, так и между равновесной концентрацией и температурой, и они коррелируются между собой.

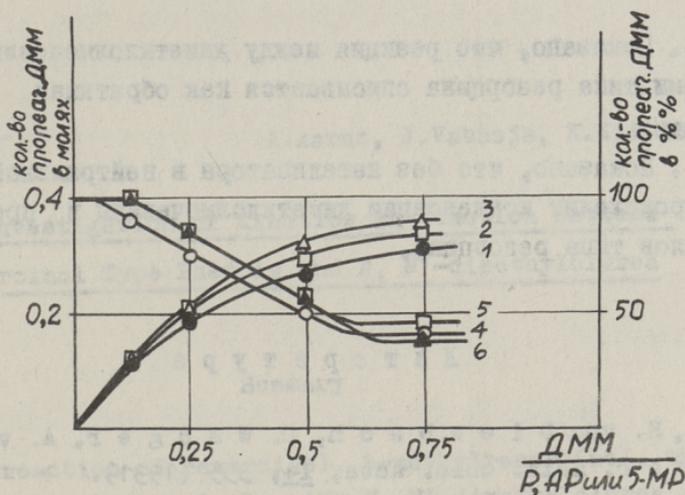
(вычисленные значения)

№ опыта	Фенол	Молярное соотношение фенол/ДММ	Температура опыта °С	Константа равновесия К	Константы скорости $\times 10^{-2}$				Мин. -I	Энергия активации, Е КДЖ/МОЛЬ	Температурный коэффициент на 10°
					к+k'	к	к'	к отч			
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
I	P	0,125	45	10,290	3,691	3,363	0,327	I	656		
2	"	"	40	2,508	2,432	1,737	0,693	I	446	1,87	
3	"	"	35	1,550	1,673	1,015	0,655	I	570	2,02	
4	"	"	30	1,329	1,290	0,736	0,554	I	$\bar{E}=557$		
5	"	0,25	45	3,067	3,181	2,398	0,782	I			
6	"	0,50	"	1,053	2,314	1,187	1,127	I			
7	"	0,75	"	0,718	2,010	0,840	1,170	I			
8	5-MP	0,125	"	-/*	4,250	-	-	I,32	474	2,59	
9	"	"	40	3,468	3,302	2,561	0,739	I,36	638		
10	"	"	35	2,333	2,504	1,750	0,750	I,49	560	2,20	
11	"	"	30	1,758	2,070	1,319	0,751	I,60	$\bar{E}=577$		
12	"	0,25	45	6,365	3,245	2,805	0,441	I,03			

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I3	5-MP	0,50	45	1,126	2,418	1,281	1,137	1,05		
I4	"	0,75	"	0,677	1,956	0,790	1,167	1,01		
I5	AP	0,125	"	-/*	2,950	-	-	0,76		
I6	"	0,25	"	5,798	2,007	1,712	0,295	0,82		
I7	"	0,50	"	1,371	1,441	0,8//	0,608	0,86		
I8	"	0,75	"	0,789	1,321	0,583	1,674	0,99		

Примечание: \*/ Реакция идет практически до конца.



Фиг. 7. Зависимость прореагировавшей ДММ от молярного соотношения ДММ:(Р, АР или 5-МР), 1) ДММ + Р зависимость кол.-ва прореаг. ДММ в молях  
 2) ДММ + АР зависимость кол.-ва прореаг. ДММ в молях  
 3) ДММ + 5-МР - " -  
 4) ДММ + Р - " - в %-ах  
 5) ДММ + АР - " -  
 6) ДММ + 5-МР - " -

На фиг. 7 показана зависимость прореагировавшей ДММ от соотношения ДММ : (Р, 5-МР или АР), откуда видно, что с увеличением соотношения уменьшается количество прореагировавшей ДММ. При соотношении ДММ:(Р, 5-МР или АР) = 0,75 количество прореагировавшей ДММ становится постоянным. Из этого можно заключить, что в условиях опыта не происходит конденсации ДММ, а только реакция с фенолами.

### В ы в о д ы

1. Исследована реакция резорцина, 5-метилрезорцина и смеси сланцевых алкилрезорцинов с диметилмочевинной в растворе N,N-диметилформамида.

2. Определены константы равновесия и скорости, энергия активации и температурные коэффициенты присоединения диметилмочевинной к фенолам типа резорцина.

3. Показано, что реакция между диметилломочевинной и фенолами типа резорцина описывается как обратимая первого порядка.

4. Показано, что без катализатора в нейтральной среде не происходит конденсации диметилломочевинной в присутствии фенолов типа резорцина.

### Л и т е р а т у р а

1. H. von Die sbach, O. Wanger, A. von Stockalper. *Helv. chim. Acta*, 14, 355 (1931).

2. A. Einhorn, A. Hamburger. *Ber.*, 41, 21 (1908).

3. G. Zigeuner. *Kunststoffe*, 41, 221 (1951).

4. L. Gustavson. *J. Am. L.C.A.*, 45, 87 (1950).

5. S. Ranganathan, S.M. Bose, Y. Nayudamma. *Bull. Centr. Leather Res. Inst. Madras*, 2, 131 (1958).

6. А.Я. Аарна, К.Р. Кийслер, Ю.Ф. Вабая. *Труды ТПИ, серия А, № 299*, 77 (1970).

7. *Словарь органических соединений*, т. I.-3, ИЛ. М., 1949.

8. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. *Курс химической кинетики*, изд-во "Высшая школа", М., 1969.

A.Aarna, J.Vabaoja, K.Kiisler

An Investigation of Kinetics in Reaction between  
Resorcinol Type Phenols and N, N'-dimethylolurea

Summary

The reaction of resorcinol, 5-methylresorcinol, the mixture of alkylresorcinols with N, N'-dimethylolurea are described in this paper.

Reaction-velocity constants, equilibrium-constants, energies of activation and temperature coefficients are determined.



УДК 678.652'126'21  
547.127.2

К.Р. Кийслер, А.А. Рейспере

## НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

### Сообщение I

#### Реакция капролактама с формальдегидом в присутствии гидроксибензола

Реакция капролактама с водным раствором формальдегида в присутствии кислоты и щелочи использовалась для синтеза N-метилолкапролактама [1, 2]. Нами показано, что реакция между капролактамом и формальдегидом протекает и без катализаторов [3]. В литературе до сего времени отсутствуют данные о кинетике реакции.

Некаталитическая реакция между капролактамом и формальдегидом представляет интерес, не только с точки зрения образования метилолкапролактама, но система является одновременно хорошей моделью для исследования некаталитической реакции гидроксиметилирования (РГМ). Капролактаму является по отношению к формальдегиду монофункциональным и в условиях некаталитической РГМ не происходит конденсации метилолкапролактама.

В качестве источника формальдегида в настоящей работе использовали безводный раствор формальдегида в гидроксибензоле (феноле). Опытным путем показано, что взаимодействие между фенолом и формальдегидом в условиях использованной РГМ незначительно и им можно пренебречь. I)

I) Время полупревращения формальдегида в зависимости от молярного соотношения фенол:формальдегид от 100 до 400 часов.

Следовательно между фенолом и формальдегидом можно предположить лишь образование молекулярного комплекса или гемиацетала [4], тогда как с капролактамом образуется только молекулярный комплекс [5]. Нами ранее исследовались РГМ в водных растворах с резорцинами в присутствии капролактама, причем тормозящее действие капролактама на реакцию объяснялось образованием молекулярного комплекса между резорцинами и капролактамом [6]. Использование фенола в качестве растворителя формальдегида позволяет проводить РГМ в безводной среде и изучать одновременно влияние на реакцию молекулярного комплекса, образующегося между фенолом и капролактамом в трехкомпонентной системе.

### Экспериментальная часть

#### Исходные вещества

Для получения безводного раствора формальдегида в феноле фенол смешивался с формалином и путем азеотропной дистилляции в присутствии бензола отделялась вода. Следы бензола удалялись путем вакуумной дистилляции (остаточное давление 10 мм/Нг и 60 °С). Полученный раствор формальдегида в феноле был бесцветным и при комнатной температуре частично кристаллизовался. Молярное соотношение формальдегида и фенола в изготовленных растворах равнялось с 1:1 до 1:2. Содержание воды в растворе 0,3 % (определялось по методу Фишера).

В качестве второго компонента использовался капролактамы, который предварительно перекристаллизовывался из толуола (точка плавления 69,0 °С).

#### Аппаратура и методика опытов

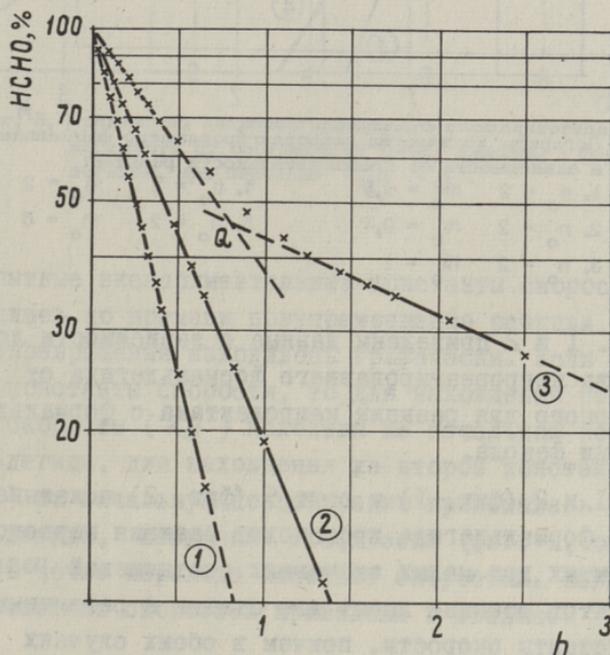
Опыты проводились в 200 мл стеклянной круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником (холодильник с влагоулавливателем). Колба помещалась в водяной термостат, рабочая температура в котором поддерживалась на уровне  $60 \pm 0,1$  °С.

К капролактаму, нагретому предварительно вместе с реактором до 60 °С, или в случае необходимости, к смеси

капролактама и фенола добавлялся пипеткой также предварительно нагретый раствор формальдегида в феноле и включалась мешалка. Первый отбор пробы производился в тот момент, когда реакционная смесь становилась гомогенной и приобретала постоянную температуру (через 1-3 минуты после пуска мешалки).

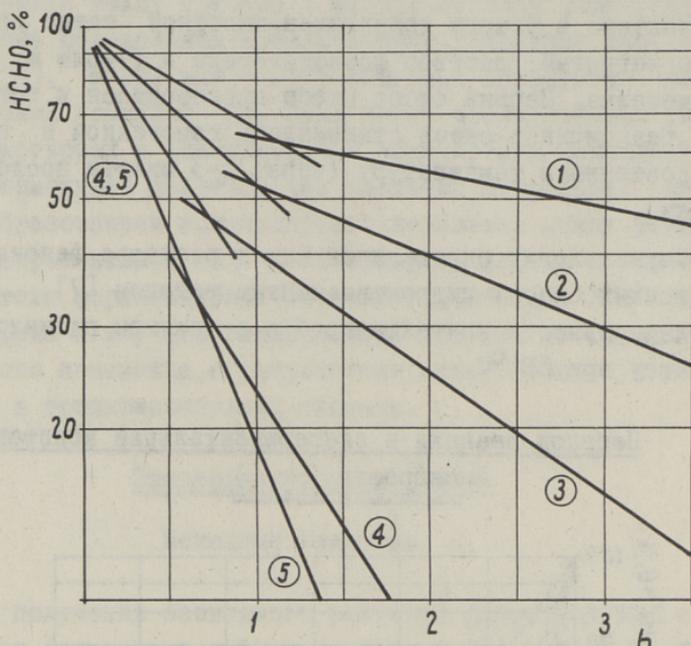
Формальдегид определялся как в растворе фенола, так и реакционных смесях гидросиламинным методом [7], причем продолжительность контакта проб с реагентом равнялась одному часу при 30 °С.

Порядок реакции и экспериментальная константа скорости ( $k_{ef}$ )



Фиг. 1. Логарифм количества непрореагировавшего формальдегида в зависимости от продолжительности реакции:

1.  $n_0 = 8$        $m_0 = 1,5$
2.  $n_0 = 20$      $m_0 = 1$
3.  $n_0 = 2$        $m_0 = 1$

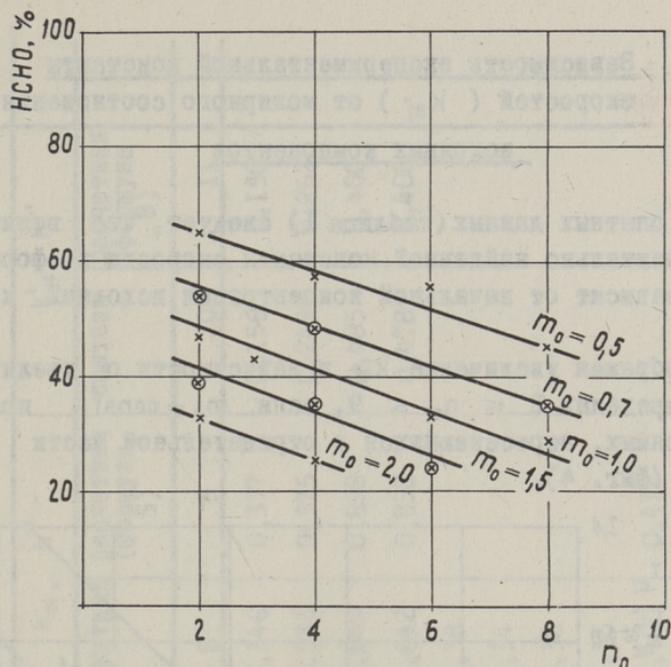


Фиг. 2. Логарифм количества непрореагировавшего формальдегида в зависимости от продолжительности реакции:

- |              |             |              |           |
|--------------|-------------|--------------|-----------|
| 1. $n_o = 2$ | $m_o = 0,5$ | 4. $n_o = 2$ | $m_o = 2$ |
| 2. $n_o = 2$ | $m_o = 0,7$ | 5. $n_o = 2$ | $m_o = 5$ |
| 3. $n_o = 2$ | $m_o = 1$   |              |           |

На фиг. 1 и 2 приведены данные о зависимости логарифма количества непрореагировавшего формальдегида от времени, характерного для реакции капролактама с формальдегидом в присутствии фенола.

Опыты 1 и 2 (фиг. 1) и опыт 5 (фиг. 2) показывают, что в отношении формальдегида происходит реакция первого порядка. В опытах при малых значениях соотношений реагирующих компонентов реакция имеет две стадии с различными значениями константы скорости, причем в обоих случаях можно их рассматривать по отношению к формальдегиду, как константы реакций первого порядка. Переход от одной стадии к другой происходит при различных остаточных концентрациях формальдегида в зависимости от молярных соотношений реагирующих компонентов (фиг. 3). Аналогичное протекание реакции с двумя различными константами скоростей наблюдалось нами также при реакции резорцинов с формальдегидом в присутствии капролактама [6] и в описанной реакции резорцина с формальдегидом в присутствии щелочи [8].



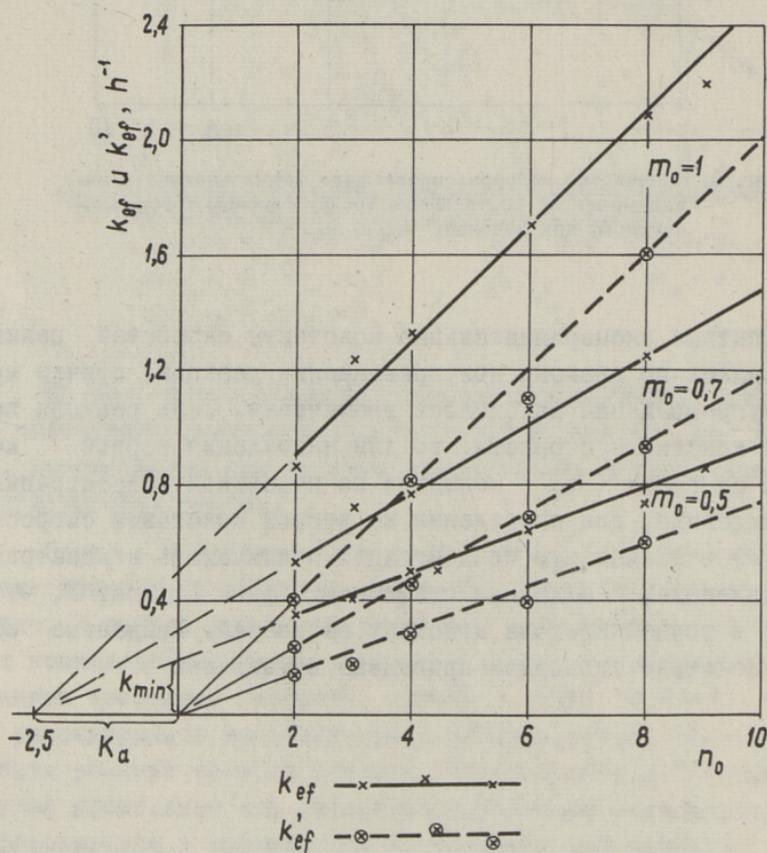
Фиг. 3. Количество непрореагировавшего формальдегида в зависимости от соотношения между фенолом : формальдегидом, при переходе  $k_{ef}$  к  $k'_{ef}$ .

Опытные экспериментальные константы скоростей реакции вычислялись по времени полупревращения реакции, причем время полупревращения находилось графически. Если реакция имела две константы скорости, то для нахождения первой константы скорости ( $k_{ef}$ ) исходили из начальной концентрации формальдегида, для нахождения же второй константы скорости ( $k'_{ef}$ ) за начальную концентрацию принималась концентрация формальдегида, найденная графически (фиг. 1, опыт 3, точка Q) в точке перехода констант скоростей. Найденные значения констант скоростей приведены в таблице.

Зависимость экспериментальной константы  
скоростей ( $k_{ef}$ ) от молярного соотношения  
исходных компонентов

Из опытных данных (таблица I) следует, что величина экспериментально найденной константы скорости по формальдегиду зависит от начальной концентрации исходных компонентов.

Изображая увеличение  $k_{ef}$  в зависимости от увеличения  $n_0$  в пределах  $2 \leq n_0 \leq 9$ , если  $m_0 = \text{const}$ . получим пучок прямых, пересекающихся в отрицательной части оси абсцисс (Фиг. 4).



Фиг. 4. Зависимость  $k_{ef}$  и  $k'_{ef}$  от соотношения фенол : формальдегид.

## Константы скорости реакции гидроксиметилирования капролактама

№ п.п.	Исходная концентрация				молярное соотношение			$k_{ef}, h^{-1}$		$k'_{ef}, h^{-1}$	расчетная (формула 8)
	моль/кг		[L] <sub>0</sub>	p <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>	m <sub>0</sub>	опытная	расчетная (формула 5)			
	[A] <sub>0</sub>	[S] <sub>0</sub>									
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	
I	3,0I	3,0I	6,02	I,0	2,0	0,5	0,346	0,337	0,156	0,150	
2	2,6I	3,70	5,36	I,4	2,1	0,7	0,533	0,575	0,249	0,262	
3	2,25	4,49	4,49	2,0	2,0	I,0	0,849	0,898	0,485	0,400	
4	2,26	4,50	4,5I	2,0	2,0	I,0	0,842	0,898	0,478	0,400	
5	I,53	5,90	3,06	4,0	2,1	I,9	I,38				
6	I,30	6,47	2,44	5,0	I,9	2,7	I,34				
7	0,943	7,03	I,88	7,4	2,0	3,7	I,38				
8	0,684	7,53	I,37	II,0	2,0	5,5	I,36				
9	2,08	3,05	6,23	I,5	3,0	0,5	0,400	0,412			
10	2,08	3,05	6,23	I,5	3,0	0,5	0,385	0,412	0,167	0,225	
II	I,54	4,62	4,60	3,0	3,0	I,0	I,25	I,10			

I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO	II
I2	1,60	3,18	6,29	2,0	3,9	0,5	0,502	0,480	0,297	0,244
I3	1,52	3,16	6,33	2,0	4,0	0,5	0,495	0,487		
I4	1,45	3,78	5,63	2,7	4,0	0,7	0,770	0,812	0,472	0,500
I5	1,20	4,66	4,66	4,0	4,0	1,0	1,34	1,300		
I6	0,960	5,53	3,67	6,0	4,0	1,5	1,89	2,11		
I7	0,780	6,10	3,14	8,0	4,0	2,0	2,31			
I8	0,659	6,59	2,51	10,0	3,8	2,6	2,08			
I9	1,49	3,01	6,53	2,0	4,4	0,5	0,478	0,517		
20	1,11	2,97	6,71	2,6	5,9	0,4	0,650		0,385	
21	0,961	3,80	5,77	4,0	6,0	0,7	1,07	1,07	0,673	0,750
22	0,780	4,68	4,74	6,0	6,1	1,0	1,70	1,72		
23	0,784	4,71	4,71	6,0	6,0	1,0	1,70	1,70		
24	0,605	5,58	3,72	9,1	6,0	1,5	2,45	2,76	1,98	1,95
25	0,818	3,23	6,48	4,0	8,0	0,5	0,724	0,787	0,613	0,600
26	0,718	3,86	5,77	5,4	8,0	0,7	1,24	1,31	0,933	1,00
27	0,598	4,74	4,75	8,0	8,0	1,0	2,08	2,10	1,60	1,60
28	0,597	4,73	4,76	8,0	8,0	1,0	2,03	2,10		
29	0,472	5,60	3,75	12,0	8,0	1,5	2,77	3,41		

I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO	II
30	0,381	6,17	3,10	16,0	8,0	2,0	3,08			
31	0,723	3,24	6,50	4,5	9,0	0,5	0,848	0,863		
32	0,528	4,75	4,75	9,0	9,0	1,0	2,19	2,30		
33	0,448	3,88	5,82	8,7	13,0	0,7	1,51			
34	0,367	4,78	4,77	13,0	13,0	1,0	2,77			
35	0,331	3,29	6,58	10,0	20,0	0,5	1,22			
36	0,289	3,91	5,84	13,5	20,2	0,7	1,89			
37	0,212	4,82	4,77	20,3	20,1	1,0	3,32			
38	0,221	3,30	6,60	14,9	29,8	0,5	1,43			
39	0,197	3,91	5,88	19,8	29,8	0,7	2,31			
40	0,162	4,81	4,81	29,7	29,7	1,0	3,77			
41	0,188	3,31	6,62	17,6	35,3	0,5	1,46			
42	0,137	4,81	4,81	35,2	35,2	1,0	3,78			

Здесь и на фигуре используются следующие обозначения:

A - формальдегид,

L - фенол,

S - капролактан,

$[X]_0$  - начальная концентрация компонента X,

$$\frac{[L]_0}{[A]_0} = n_0,$$

$$\frac{[S]_0}{[L]_0} = m_0, \quad \frac{[S]_0}{[A]_0} = p_0,$$

$k_{\min}$  - значение  $k_{ef}$  при  $n_0 = 0$  и

$K_a$  - точка пересечения прямых на оси абсцисс.

Из фиг. 4 видно, что тангенс угла наклона каждой прямой можно выразить следующим образом:

$$b = \frac{k_{\min}}{-K_a} = \frac{k_{ef}}{n_0 - K_a}. \quad (1)$$

Выражая  $k_{ef}$  из уравнения (1):

$$k_{ef} = \frac{k_{\min}}{-K_a} (n_0 - K_a) = \frac{k_{\min}}{-K_a} n. \quad (2)$$

Из фиг. 7 видно, что  $k_{\min}$  в свою очередь находится в линейной зависимости от  $m_0$  (в пределах  $0,5 \leq m_0 \leq 1$ ). Выражая тангенс угла наклона полученной кривой уравнением

$$q = \frac{k_0}{-K'_a} = \frac{k_{\min}}{m_0 - K'_a}, \quad (3)$$

где  $k_0$  - значения  $k_{\min}$  при  $m_0 = 0$  и

$K'_a$  - точка пересечения прямой с осью абсцисс (фиг. 5).

Выразив из уравнения (3)  $k_{\min}$ :

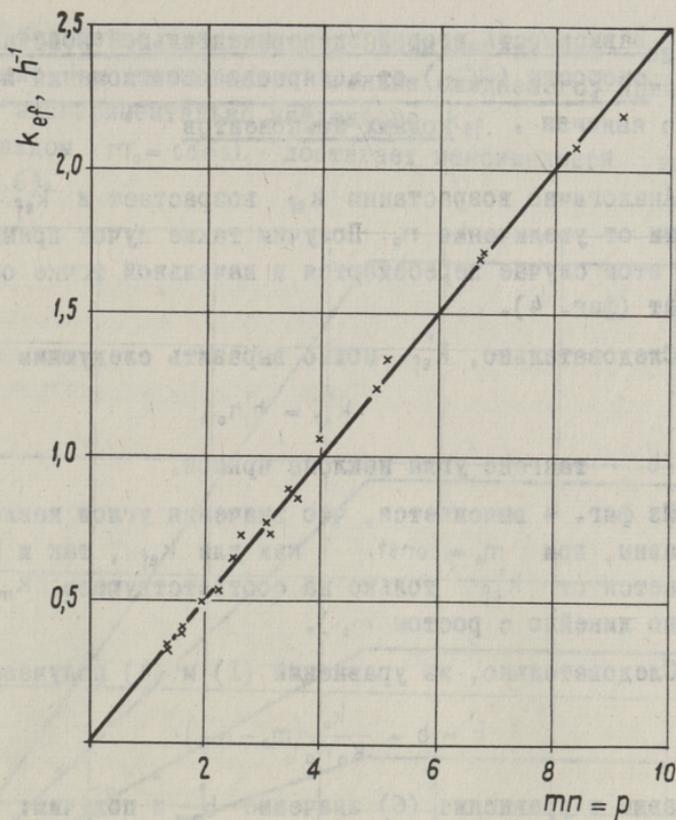
$$k_{\min} = \frac{k_0}{-K'_a} (m_0 - K'_a) = \frac{k_0}{-K'_a} m. \quad (4)$$

Далее, заменив  $k_{\min}$  в уравнении (2) величиной, найденной в уравнении (4), получим значение  $k_{ef}$ :

$$k_{ef} = \frac{k_0}{K_a K'_a} (n_0 - K_a) (m_0 - K'_a) = knm = kp, \quad (5)$$

где

$$k = \frac{k_0}{K_a K'_a} \quad \text{и} \quad p = nm = \frac{[S]}{[A]}.$$



Фиг. 5. Зависимость  $k_{ef}$  от приведенного соотношения капролактама : формальдегид

Графически для констант уравнения (5) были найдены следующие значения

$$k_0 = -0,125, \quad K_a = -2,5 \quad \text{и} \quad K'_a = 0,2.$$

Применяя полученные значения констант в уравнении (5) были вычислены  $k_{ef}$  для всех опытов. В таблице I приведены вычисленные значения  $k_{ef}$  вместе с экспериментально найденными значениями. На Фиг. 5 приведена зависимость  $k_{ef}$  от приведенного соотношения капролактама : формальдегид ( $p$ ).

Зависимость второй экспериментальной константы скорости ( $k'_{ef}$ ) от молярного соотношения исходных компонентов

Аналогично возрастанию  $k_{ef}$  возрастает и  $k'_{ef}$  в зависимости от увеличения  $n_0$ . Получим также пучок прямых, которые в этом случае пересекаются в начальной точке осей координат (Фиг. 4).

Следовательно,  $k'_{ef}$  можно выразить следующим образом:

$$k'_{ef} = b' n_0, \quad (6)$$

где  $b'$  - тангенс угла наклона прямой.

Из Фиг. 4 выясняется, что значения углов наклона прямых равны, при  $m_0 = \text{const.}$  как для  $k_{ef}$ , так и  $k'_{ef}$ .  $k_{ef}$  отличается от  $k'_{ef}$  только на соответствующее  $k_{\min}$  ( $b'$  связано линейно с ростом  $m_0$ ).

Следовательно, из уравнений (I) и (4) получаем

$$b' = b = \frac{k_0}{K_a K_a'} (m_0 - K'_a). \quad (7)$$

Подставим в уравнение (6) значение  $b'$  и получим:

$$k'_{ef} = \frac{k_0}{K_a K_a'} n_0 (m_0 - K'_a) = k n_0 m. \quad (8)$$

Зависимость между  $k_{ef}$  и  $k'_{ef}$  имеет следующий вид:

$$\frac{k'_{ef}}{k_{ef}} = \frac{k n_0 m}{k n m} = \frac{n_0}{n} \quad (9)$$

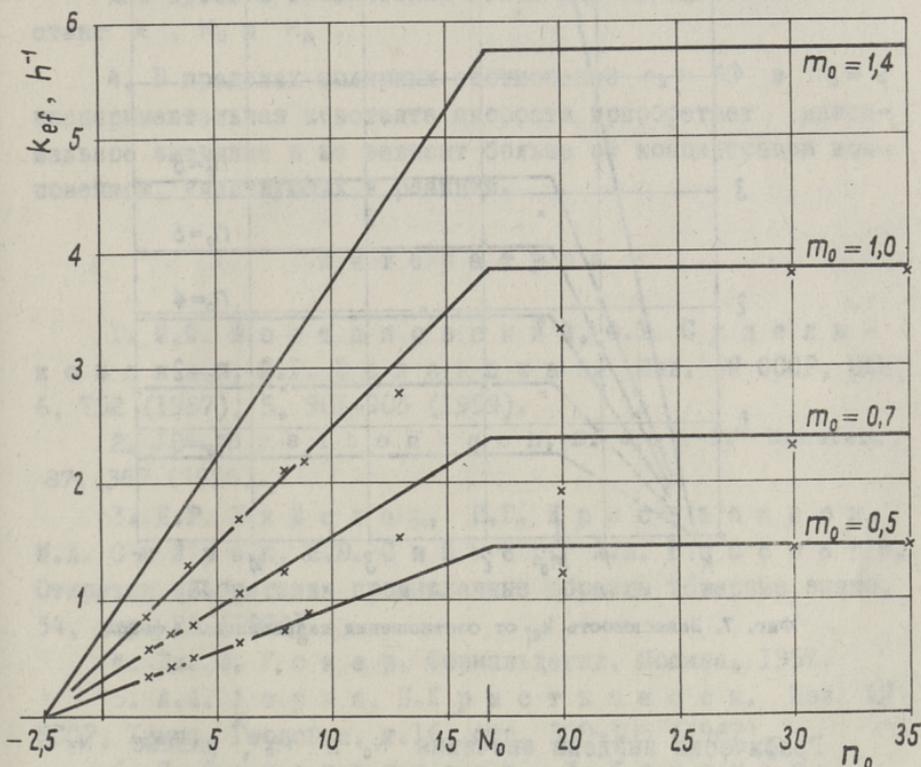
и

$$k_{\min} = k_{ef} - k'_{ef} = k n m - k n_0 m = k m (n - n_0). \quad (10)$$

Зависимость экспериментальной константы скорости ( $k_{ef}$ ) от молярного соотношения исходных компонентов при больших значениях  $n_0$  и  $m_0$

Изменение величины экспериментальной константы скорости ( $k_{ef}$ ) в зависимости от  $n_0$  при  $m_0 = \text{const.}$  в пределах  $n_0 = 2 \dots 9$  удовлетворительно характеризуется линейной зависимостью (см. уравнение 5). При  $n_0 > 9$ , линейной зависи-

мости больше не наблюдается. Экспериментально найденное значение  $k_{ef}$  оказывается меньше ожидаемого, причем значение экспериментально найденного  $k_{ef}$ , начиная с  $n_0=30$ , при каждом  $m_0 = \text{const.}$  достигает максимальной величины (Фиг. 6).

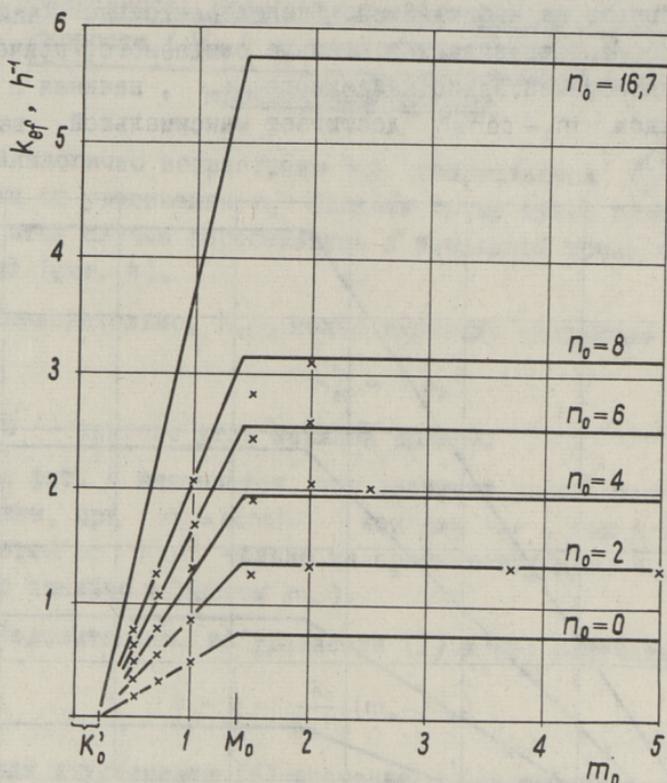


Фиг. 6. Зависимость  $k_{ef}$  от соотношения фенол : формальдегид.

Аналогично изменяется  $k_{ef}$  также в случае, когда  $n_0 = \text{const.}$  и изменяется  $m_0$ . В пределах  $m_0 = 0,5 \dots 1$  зависимость линейная, далее величина экспериментально найденного  $k_{ef}$  оказывается меньше ожидаемой и начиная с значения  $m_0 = 2$  достигает также при каждом  $n_0 = \text{const.}$  максимального значения (Фиг. 7).

Таким образом экспериментально найденная константа скорости ( $k_{ef}$ ) достигает максимального значения, когда молярные соотношения  $n_0$  и  $m_0$  достигнут следующих значений  $N_0$  и  $M_0$ :

$$k_{ef} = k_{\text{max}} = k(N_0 - K_a)(M_0 - K'_a) = k_{\text{NM}}. \quad (\text{II})$$



Фиг. 7. Зависимость  $k_{ef}$  от соотношения капролактама : фенола.

Графически найдены значения  $N_0$  и  $M_0$ , равные  $N_0 = 16,7$  и  $M_0 = 1,4$ .

### Выводы

1. Исследовалась некаталитическая реакция между капролактамом и формальдегидом при температуре  $60^\circ\text{C}$ . В качестве источника формальдегида использовался безводный раствор формальдегида в гидроксibenзоле (феноле).

2. Исследованная реакция является в отношении формальдегида реакцией I порядка (псевдомолекулярной). При малых значениях молярных соотношений участвующих компонентов реакция имеет две константы скорости, которые находятся между собой в простой зависимости.

3. В пределах молярных соотношений  $n_0 = 2 \dots 9$  (фенол : формальдегид) и  $m_0 = 0,5 \dots 1$  (капролактама : фенола) ве-

личена экспериментальной константы скоростей находится в линейной зависимости от вышеприведенных соотношений и может быть выражена эмпирической формулой:

$$k_{ef} = k(n_0 - K_d)(m_0 - K'_d).$$

Дан простой графический метод для определения констант  $k$ ,  $K_d$  и  $K'_d$ .

4. В пределах молярных соотношений  $n_0 \geq 30$  и  $m_0 \geq 2$  экспериментальная константа скорости приобретает максимальное значение и не зависит больше от концентрации компонентов, участвующих в реакции.

#### Л и т е р а т у р а

1. М.Ф. Шостаповский, Ф.Т. Сидельковская, М.Г. Зеленская. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 752 (1957); 5, 901-903 (1959).

2. J.W. Breitenbach, E. Wolf. Monatsh., 87, 367 (1956).

3. К.Р. Кийслер, П.Г. Кристьянсон, М.А. Сийрак, К.Ю. Сиймер, А.А. Рейспере. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 34, стр. 23 (1970).

4. Дж. Ф. Уокер. Формальдегид. Москва, 1957.

5. А.А. Аарна, П.Кристьянсон. Изв. АН СССР, Химия, Геология, т.16, стр. 300-305 (1967).

6. П. Кристьянсон, К. Кийслер.

А. Аарна. Труды ТПИ, серия А, № 270, стр. 29-39 (1969).

7. Х.А. Силланд. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин. 1961.

8. С.Т. Лиу, Т. Накатсука. Mokusai gakkaiishi, J. Japan Wood Res. Soc. 15, 251 (1969).

Non-Catalytic Hydroxymethylation ReactionReaction between Caprolactam and Formaldehyde  
in the Presence of Phenol

## Summary

The non-catalytic reaction between caprolactam and formaldehyde at 60 °C has been studied. The water-free solution of formaldehyde in phenol has been used as a source of formaldehyde.

The content of formaldehyde decreases during the reaction according to the first-order (pseudomonomolecular) reaction. In the case of small molecular ratios of the components the reaction has two velocity constants correlating well between themselves.

A linear correlation exists within the limits of the molecular ratios  $n_0 = 2...9$  (phenol:formaldehyde) and  $m_0 = 0,5...1$  (caprolactam:phenol) and between the value of the experimental velocity constant and the above mentioned molecular ratio. This linear correlation can be expressed by an empiric equation:

$$k_{ef} = k(n_0 - K_a)(m_0 - K'_a) .$$

A simple graphical method for the determination of the constants  $k$ ,  $K_a$  and  $K'_a$  is given.

In the case of  $n_0 \gg 30$  and  $m_0 \gg 2$  the maximum value of the experimental velocity constant is obtained not depending any more on the concentration of the components.

УДК 678.632'523'21  
541.127.2

К.Р. Кийслер, К.Ю. Сиймер

## НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

### Сообщение 2

#### Реакция резорцина с формальдегидом в водном растворе в присутствии капролактама

Исследованию кинетики реакции между резорцином и формальдегидом уделено относительно мало внимания. Р. Рафф и Б. Сильверман [1, 2] в своих работах показали, что реакция гидроксиметилирования (РГМ) резорцина является по отношению к формальдегиду реакцией первого порядка, и различные растворители (диоксан, спирты) уменьшают скорость РГМ. К. Манака [3] наряду с различными растворителями использовал также катализаторы ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ) и обратил внимание на то, что среди других факторов на скорость РГМ резорцина оказывает влияние и взаимодействие растворителя с формальдегидом. Ч. Лю и Т. Накапука [4, 5], исследуя влияние растворителей и катализаторов на РГМ резорцина, показали, что логарифм константы скорости реакции находится в линейной зависимости от количества растворителя в реакционной смеси. Ими рекомендовано использование для сравнения относительного влияния растворителей угла наклона прямой логарифма константы скорости. Нами уже ранее исследована РГМ резорцина в присутствии капролактама [6], где показано замедляющее действие капролактама на скорость РГМ.

В настоящей работе с целью установления зависимости между экспериментальной константой скорости РГМ (по формальдегиду) и концентрациями компонентов, участвующих в реакции, продолжены исследования некаталитической РГМ резорцина в четырехкомпонентной системе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика опытов

Методика опытов аналогична методике, использованной нами при исследовании трехкомпонентной системы [7]. В качестве исходных веществ применялись 30 %-ный водный раствор формальдегида, изготовленный из параформа, резорцин марки "чда" и перекристаллизованный в толуоле капролактама.

За ходом реакции следили по изменению содержания карбонильной группы в реакционной смеси. Формальдегид определялся гидроксилламинным методом [7,8]. Все опыты проводились при 60 °С, причем общая продолжительность реакции выбиралась с таким расчетом, чтобы количество прореагировавшего формальдегида равнялось 70-75 %. В пределах всех исследований молярных соотношений реакция по формальдегиду была реакцией первого порядка.

### План опытов

При составлении плана опытов исходили из предположения, что и в четырехкомпонентной системе некаталитической РГМ установленная опытным путем константа скорости первого порядка (по формальдегиду) находится в линейной зависимости от молярных соотношений компонентов системы (аналогично трехкомпонентной системе РГМ [7]).

Обозначим компоненты, участвующие в реакции:

$S_1$  - резорцин,  $A$  - формальдегид и

$S_2$  - капролактама,  $L$  - вода,

и найденные опытным путем молярные соотношения, с увеличением которых линейно возрастает экспериментальная константа скорости:

$$\frac{[S_1]_0}{[A]_0} = p_0, \quad \frac{[S_1]_0}{[S_2]_0} = q_0, \quad \frac{[S_1]_0}{[L]_0} = m_0,$$

где  $[X]_0$  - начальная концентрация компонента  $X$ .

Опыты проводились в двух сериях. В первой серии поддерживалось постоянное соотношение  $m_0 = 0,245$  и молярные соотношения изменялись  $p_0 = 1,0 \dots 2,5$  и  $q_0 = 1,0 \dots 4,0$ .

Исходные концентрации веществ и константы скорости реакции гидроксиметилирования резорцина в присутствии капромактама

№ опыта	Исходная концентрация					Константа скорости					k <sub>эф.</sub> час <sup>-1</sup> разница в %
	мольное соотношение					моль/л					
	P <sub>0</sub>	q <sub>0</sub>	m <sub>0</sub>	[S <sub>0</sub> ]	[L <sub>0</sub> ]	[S <sub>0</sub> ]	[A <sub>0</sub> ]	[L <sub>0</sub> ]	экспериментальная	расчетная	
1	1,002	1,00	0,246	3,06	3,06	3,06	3,05	12,46	0,4134	0,4251	-2,74
2	1,501	1,00	0,245	3,16	3,16	3,15	2,10	12,90	0,4585	0,4647	-1,34
3	2,000	1,00	0,245	3,21	3,21	3,21	1,604	13,07	0,4992	0,5059	-1,33
4	2,510	1,00	0,245	3,24	3,24	3,24	1,290	13,20	0,5233	0,5480	-4,51
5	1,000	2,00	0,245	3,70	3,70	1,85	3,70	15,10	0,5406	0,5630	-3,98
6	1,505	2,00	0,246	3,85	3,85	1,92	2,55	15,66	0,6609	0,6266	6,49
7	1,995	2,00	0,245	3,92	3,92	1,96	1,963	16,00	0,7032	0,6722	4,62
8	2,500	2,00	0,245	3,96	3,96	1,98	1,586	16,18	0,7049	0,7276	-3,12
9	1,000	4,00	0,245	4,13	4,13	1,03	4,13	16,87	0,8053	0,8422	-4,38
10	1,506	4,00	0,245	4,31	4,31	1,08	2,86	17,59	0,9558	9,9322	-2,53
11	2,000	4,00	0,245	4,41	4,41	1,10	2,29	17,98	0,9875	1,0064	-1,88
12	2,510	4,00	0,245	4,47	4,47	1,12	1,783	18,21	1,0765	1,0955	-1,74
13	1,002	1,00	0,196	2,90	2,90	2,90	2,89	14,76	0,3731	0,3500	6,59
14	1,000	1,00	0,163	2,75	2,75	2,75	2,75	16,84	0,3079	0,3004	2,50
15	0,998	1,00	0,122	2,50	2,50	2,50	2,50	20,39	0,2783	0,2388	1653
16	1,000	1,00	0,098	2,29	2,29	2,29	2,29	23,34	0,1915	0,2029	-5,63
17	1,001	2,00	0,163	3,26	3,26	1,63	3,26	19,94	0,3938	0,3995	-1,43
18	1,000	2,00	0,123	2,91	2,91	1,46	2,91	23,74	0,3110	0,3197	-2,72
19	0,998	2,00	0,098	2,63	2,63	1,31	2,63	26,82	0,2609	0,2697	-3,28
20	1,000	4,00	0,196	3,84	3,84	0,96	3,84	19,59	0,7050	0,6957	1,34
21.1	1,006	4,00	0,164	3,60	3,60	0,90	3,57	21,93	0,6641	0,6013	10,45
21.2	1,005	4,00	0,164	3,59	3,59	0,90	3,58	21,91	0,6412	0,6011	6,66
22	0,996	4,00	0,122	3,17	3,17	0,79	3,18	25,88	0,4688	0,4749	-1,28
23.1	1,000	4,00	0,098	2,84	2,84	0,71	2,84	28,96	0,3835	0,4036	-4,98
23.2	0,997	4,00	0,098	2,84	2,84	0,71	2,84	28,97	0,3687	0,4034	-9,34

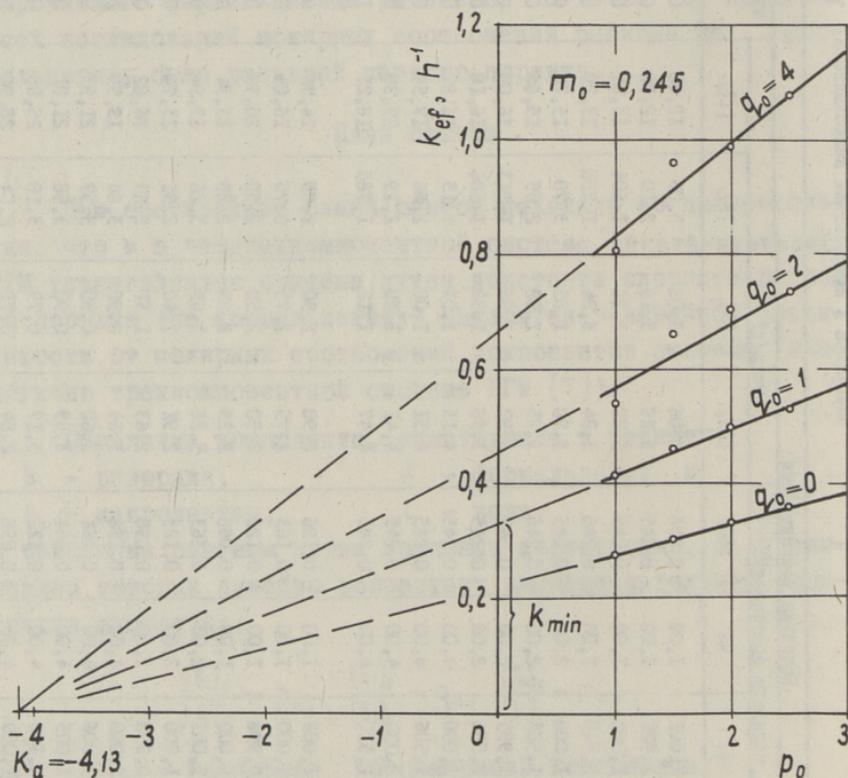
I) По уравнению (5).

Во второй серии поддерживалось постоянное соотношение  $p_0 = 1,0$  и молярные соотношения изменялись в пределах  $q_0 = 1,0 \dots 4,0$  и  $m_0 = 0,1 \dots 0,25$ .

В таблице I приведены исходные данные опытов и значения экспериментально найденных констант скорости.

Зависимость экспериментальной константы скорости ( $k_{ef}$ ) от молярных соотношений исходных компонентов

На фигуре I показано увеличение  $k_{ef}$  в зависимости от увеличения соотношения  $p_0$  при  $q_0 = \text{const.}$  и при постоянном соотношении  $m_0 = 0,245$ , поддерживаемом в пределах одной серии опытов. Аналогично РГМ трехкомпонентной системы [7] получается пучок прямых, пересекающихся в отрицательной области оси абсцисс.

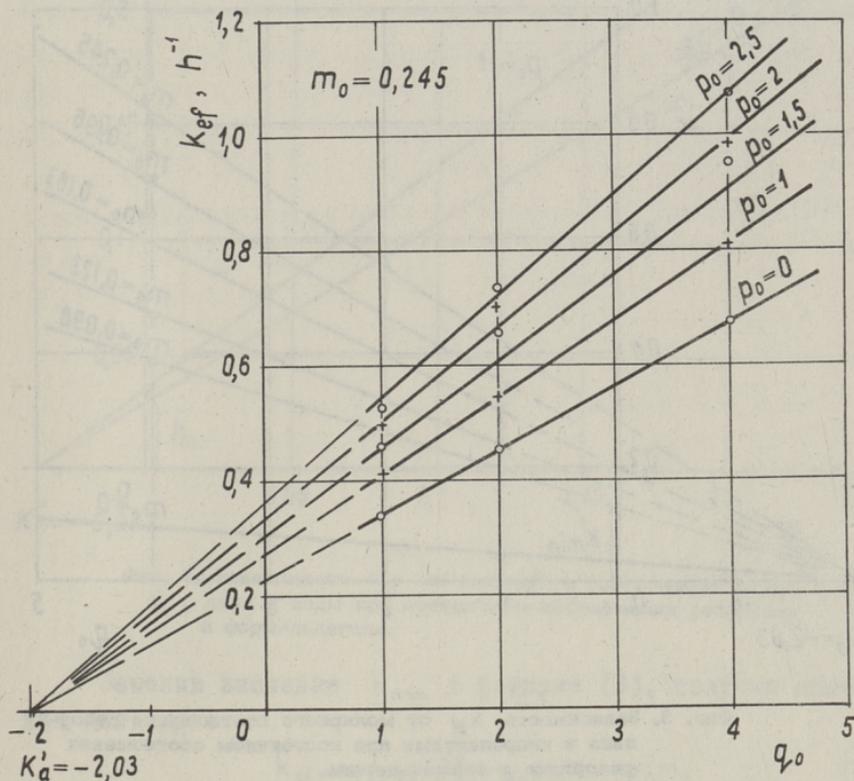


Фиг. 1. Зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения резорцина и формальдегида при постоянном соотношении резорцина и воды.

Таким образом, зависимость  $k_{ef}$  от  $p_0$  выражается уравнением прямой:

$$k_{ef} = \frac{k_{min}}{-K_a} (p_0 - K_a) = \frac{k_{min}}{-K_a} p, \quad (I)$$

где  $K_a$  - точка пересечения прямых на оси абсцисс и  $k_{min}$  - значение  $k_{ef}$  при  $p_0 = 0$ .



Фиг. 2. Зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения резорцина и капролактама при постоянном соотношении резорцина и воды.

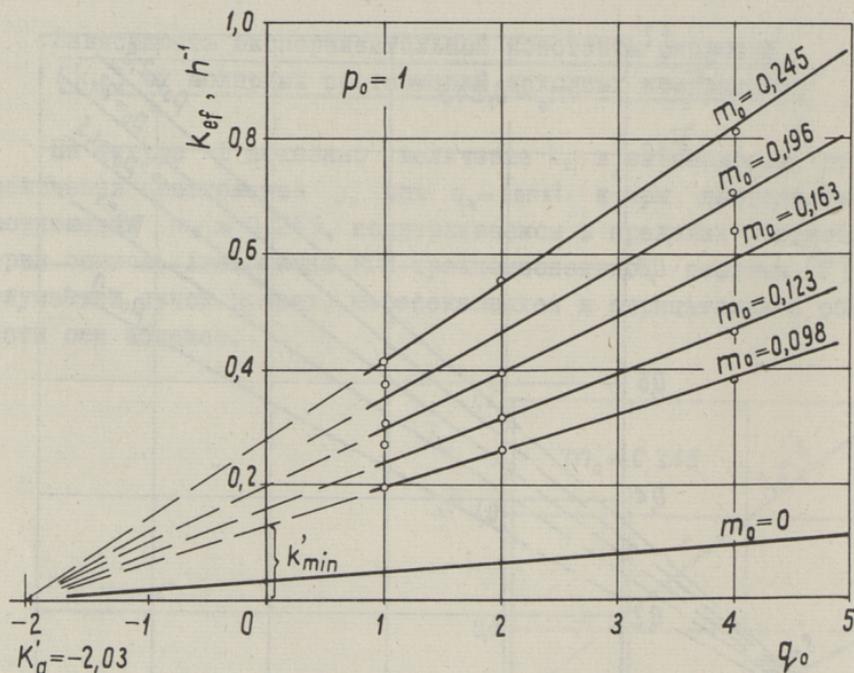
Из Фигуры 2 выясняется, что  $k_{min}$ , в свою очередь, находится в линейной зависимости от соотношения  $q_0$  и может быть выражено уравнением прямой:

$$k_{min} = \frac{k'_{min}}{-K'_a} (q_0 - K'_a) = \frac{k'_{min}}{-K'_a} q_0, \quad (2)$$

где  $K'_a$  - точка пересечения прямой на оси абсцисс и  $k'_{min}$  - значение  $k_{min}$  при  $q_0 = 0$ .

Заменив в формуле (I) значение  $k_{\min}$ , получим зависимость  $k_{ef}$  от  $p_0$  и  $q_0$  при постоянном  $m_0 = 0,245$ :

$$k_{ef} = \frac{k'_{\min}}{K_a K_a'} p q. \quad (3)$$



Фиг. 3. Зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения резорцина и капролактама при постоянном соотношении резорцина и формальдегида.

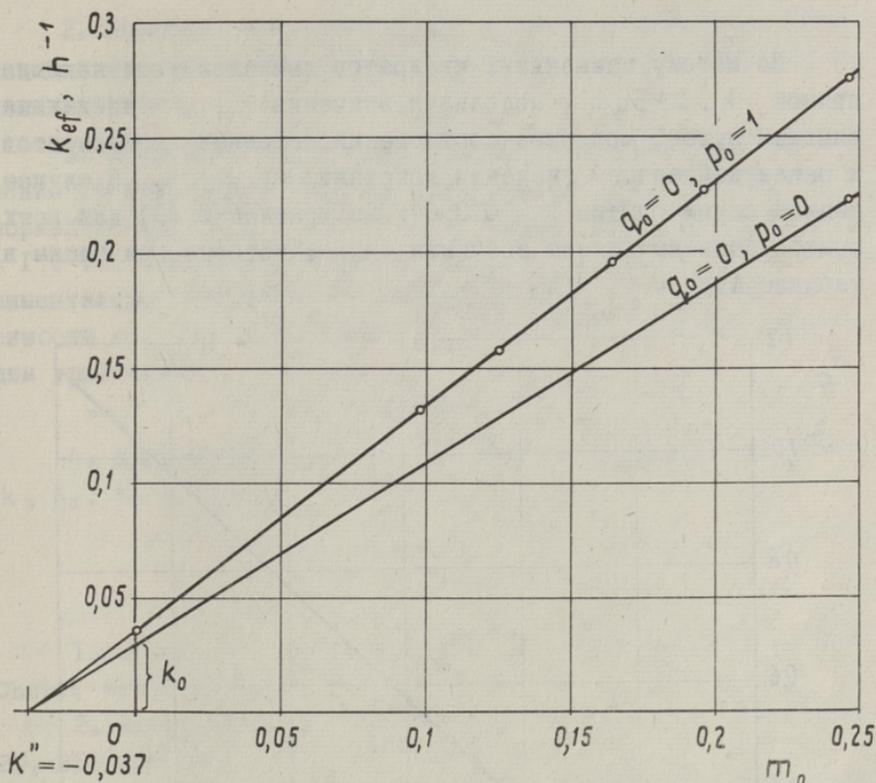
На фигуре 3 приведено увеличение  $k_{ef}$  в зависимости от увеличения  $q_0$  при  $m_0 = \text{const}$  и при постоянном соотношении в серии опытов  $p_0 = 1,0$ .

На фигуре 4 изображена зависимость  $k_{ef}$  от  $m_0$  при  $q_0 = 0$  и  $p_0 = 1,0$ , и при  $q_0 = 0$  и  $p_0 = 0$ , на основании которой  $k'_{\min}$  может быть выражена следующим образом:

$$k'_{\min} = \frac{k_0}{-K_a''} (m_0 - K_a'') = \frac{k_0}{-K_a''} m, \quad (4)$$

где  $K_a''$  - точка пересечения прямой на оси абсцисс (фигура 4) и

$k_0$  - значение  $k'_{\min}$  при  $p_0 = 0$ ,  $q_0 = 0$  и  $m_0 = 0$ .



Фиг. 4. Зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения резорцина и воды при постоянном соотношении резорцина и формальдегида.

Заменяя значение  $k'_{min}$  в формуле (3), получим значение для  $k_{ef}$  :

$$k_{ef} = \frac{k_0}{(-K_a)(-K'_a)(-K''_a)} p q m = k p q m, \quad (5)$$

где  $p, q, m$  - приведенные молярные соотношения.

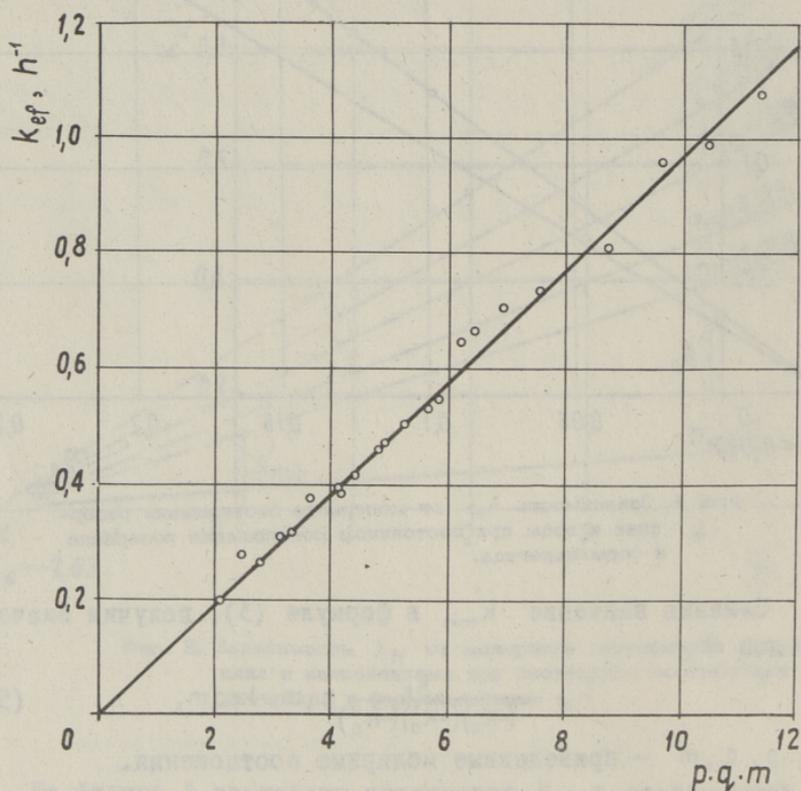
Графическим и расчетным способами найдены следующие значения для констант в уравнении (5):

$$K_a = -4,13, \quad K'_a = -2,03, \quad K''_a = -0,0373, \quad k_0 = 0,0302.$$

Вычисленные значения констант получены на электронно-вычислительной машине "Минск-22" <sup>1)</sup>, исходя из условия, что стандартные отклонения экспериментальных точек и дисперсия являлись минимальными.

<sup>1)</sup> Программа составлена Э. Сиймером.

По методу наименьших квадратов вычислен угол наклона прямой  $k_{ef} = k p q m$ , используя значения  $k_{ef}$ , найденные опытным путем, молярные соотношения исходных компонентов и ранее найденные значения констант  $K_a$ ,  $K'_a$ ,  $K''_a$ . В случае данной серии опытов  $k = 0,0964$ . По уравнению (5) для всех опытов были вычислены значения  $k_{ef}$ , которые приведены в таблице I.



Фиг. 5. Зависимость  $k_{ef}$  от произведения приведенных молярных соотношений.

На фигуре 5 представлена зависимость  $k_{ef}$  от значений приведенных молярных соотношений.

### Выводы

I. Исследовалась некаталитическая реакция гидроксиметилирования в четырехкомпонентной системе, состоящей из резорцина, капролактама, формальдегида и воды, при 60 °С.

2. Найдено, что исследуемая реакция является по отношению к формальдегиду реакцией первого порядка (псевдомономолекулярной).

3. Показано, что в пределах исходных молярных соотношений участвующих в реакции компонентов  $p_0$  (резорцин : формальдегид) = 1,0 ... 2,5,  $q_0$  (резорцин : капролактан) = 1,0 ... 4,0,  $m_0$  (резорцин : вода) = 0,1 ... 0,25 экспериментальная константа скорости находится в линейной зависимости от этих соотношений, и может быть выражена следующим уравнением:

$$k_{ef} = k(p_0 - K_a)(q_0 - K'_a)(m_0 - K''_a).$$

4. Представлен простой метод для определения констант  $k$ ,  $K_a$ ,  $K'_a$  и  $K''_a$ .

### Л и т е р а т у р а

1. R.A.V. Raff, B.H. Silverman. Ind. Eng. Chem., 43, 1423 (1951).
2. R.A.V. Raff, B.H. Silverman. Can. J. Chem. 29, 857 (1951).
3. К. М а н а к а. Kogyo Kagaku Zasshi, 60, 346 (1957).
4. С.Т. Ли, Т. Накацукэ. Mokusaigakkaishi, J. Japan Wood Res. Soc. 15, 79 (1969).
5. В.Т. Ли, Т. Накацукэ. Mokusaigakkaishi, J. Japan Wood Res. Soc. 15, 251 (1969).
6. П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер, А.Я. Аарна. Труды ТПИ, серия А, № 270, 29, 1969.
7. К.Р. Кийслер, А.А. Рейспере. См. наст. сборник, стр. 17.
8. Х.А. Силланд. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961.

K.Kiisler, K.Siimer

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation II

Reaction of Resorcinol with Formaldehyde in  
Water Solution in Presence of Caprolactam

Summary

The kinetics of non-catalytic hydroxymethylation reaction in a four component system containing resorcinol, caprolactam, formaldehyde and water at 60 °C has been studied.

In all experiments the first order reaction for formaldehyde (pseudomonomolecular reaction) has been observed.

The linear dependence between experimental velocity constants and initial molar ratios of components  $p_0$  (resorcinol:formaldehyde),  $q_0$  (resorcinol:caprolactam),  $m_0$  (resorcinol:water) has been obtained. This dependence is expressed by the equation:

$$k_{ef} = k (p_0 - K_a)(q_0 - K'_a)(m_0 - K''_a).$$

A simple method for determination of constants  $K_a$ ,  $K'_a$ ,  $K''_a$  has been described.

The equation can be used for the calculation of velocity constants' values in a large range of reagents' molar ratios.

УДК 678.632'523'21  
541.127.2

К.Р. Кийслер, К.Ю. Сиймер

## НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

### Сообщение 3

Реакция сланцевых алкилрезорцинов с формальдегидом

Смесь алкилрезорцинов, выделяемая из продуктов полукоксования горючих сланцев Эстонской ССР и Ленинградской области является по своему химическому составу уникальным сырьем для химической промышленности. Содержание четырех основных компонентов - 5-метилрезорцина, 5-этилрезорцина, 2,5-диметилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина - в смеси дистиллированных алкилрезорцинов достигает 75 %, причем содержание 5-метилрезорцина равно примерно 50 % [1]. Сланцевые алкилрезорцины нашли применение в производстве дубителей [2] и клеевых смол [3, 4]. В обоих случаях качество конечного продукта определяется реакцией алкилрезорцинов с формальдегидом. Несмотря на промышленное применение этой реакции, детальному изучению ее уделено до сих пор мало внимания. Нами ранее исследована реакция 5-метилрезорцина и алкилрезорцинов с формальдегидом [5, 6] и показано, что логарифм константы скорости по формальдегиду линейно коррелируется с содержанием воды в реакционной смеси, что позволило оценить относительную реакционную способность различных производных резорцина. Если принять реакционную способность резорцина равной 1, то реакционные способности смеси алкилрезорцинов и 5-метилрезорцина будут соответственно равны 4,3 и 95,5.

В настоящей работе продолжено исследование некаталитической реакции гидроксиметилирования (РГМ) сланцевых алкилрезорцинов и 5-метилрезорцине в присутствии капролак-

тама для нахождения возможности сравнения между собой реакционных способностей четырехкомпонентных систем в зависимости от участвующих в реакции компонентов. При проведении работы исходили из установленных нами при исследовании РГМ резорцина в присутствии капролактама [7] закономерностей, согласно которым экспериментальная константа скорости (по формальдегиду) находится в простой зависимости от молярных соотношений компонентов в системе.

### Экспериментальная часть

Методика исследования РГМ аналогична описанной нами ранее [7]. Для опытов применялась смесь алкилрезорцинов (с содержанием гидроксильных групп 13,8 мг-экв/г), полученная при редистилляции дистиллированных водорастворимых фенолов Сланцеперерабатывающего комбината им. В.И. Ленина в г. Кохтла-Ярве. Выход редистиллята равен 85 %, пределы кипения 170–225 °С при остаточном давлении 20 мм рт.ст.

Фенолы анализировались газохроматографически в виде метиловых эфиров [1]. Состав фенолов был следующим (в весовых процентах):

Резорцин	3,0
2- и 4-метилрезорцины	3,8
5-метилрезорцин	46,8
2,5-диметилрезорцин	18,1
5-этилрезорцин	9,2
4,5-диметилрезорцин	7,8
2-метил-5-этилрезорцин	2,6
2,4,5-триметилрезорцин	1,1
5-пропилрезорцин	0,6
одноатомные фенолы	0,4
неизвестные	0,5

5-метилрезорцин (oreinol cryst. E. Merck AG) применялся без дополнительной очистки. Капролактама перекристаллизовывался в толуоле. 29 %-ный водный раствор формальдегида изготавливался деполимеризацией параформа.

За ходом реакции следили по изменению содержания карбонильной группы в реакционной смеси. Аналогично данным, приведенным в статье [5], во всех опытах РГМ проходила в

Исходные концентрации веществ и константы скорости реакции гидроксиметилирования  
сланцевых алкилрезорцинов

№ опыта	Темпе- ратура °C	Исходная концентрация компонентов				моль/л		Константа скорости аккрежмен- талями	расчетная по уравнению (I)	разница в %	
		ρ <sub>0</sub>	φ <sub>0</sub>	m <sub>0</sub>	молярное соотношение	[S <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	[S <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>				[L] <sub>0</sub>
I	40	0,999	1,000	0,245	2,764	2,765	2,765	11,29	0,272	0,234	15,94
2	40	1,495	1,000	0,246	2,847	2,846	1,904	11,56	0,354	0,333	6,24
3	40	2,003	1,000	0,244	2,883	2,884	1,439	11,81	0,370	0,430	-13,97
4	40	0,995	3,999	0,244	3,607	0,902	3,625	14,79	0,681	0,686	-0,80
5	40	1,502	4,001	0,246	3,752	0,938	2,498	15,28	0,958	0,988	-3,01
6	40	1,991	3,999	0,245	3,818	0,955	1,918	15,60	1,295	1,268	2,19
7	40	0,999	1,000	0,123	2,298	2,299	2,301	18,75	0,129	0,120	7,92
8	40	0,998	3,999	0,123	2,855	0,714	2,859	23,30	0,353	0,353	0
9	50	0,984	0,986	0,241	2,740	2,780	1,785	11,36	0,436	0,445	-1,99
10	50	1,483	1,000	0,245	2,842	2,842	1,916	11,61	0,710	0,719	-1,27
11	50	1,988	1,000	0,243	2,880	2,881	1,448	11,84	1,027	0,984	4,40
12	50	1,000	3,999	0,245	3,614	0,904	3,613	14,74	1,365	1,415	-3,49
13	50	1,497	4,001	0,245	3,749	0,937	2,504	15,30	2,361	2,227	6,03
14	50	2,006	3,999	0,246	3,824	0,956	1,907	15,57	2,998	3,065	-2,18
15	50	0,993	1,000	0,122	2,295	2,295	2,312	18,78	0,328	0,340	-3,49
16	50	0,995	3,999	0,122	2,852	0,713	2,866	23,31	1,012	1,043	-3,00
17	60	0,988	9,986	0,242	2,744	2,783	2,776	11,33	1,125	0,996	12,87
18	60	1,489	1,000	0,245	2,844	2,844	1,910	11,59	1,710	1,602	6,70
19	60	1,986	1,000	0,243	2,879	2,880	1,450	11,84	2,009	2,174	-7,59
20	60	7,426	1,000	0,245	2,978	2,979	0,401	12,18	2,406	—	—
21	60	1,000	3,999	0,245	3,614	0,904	3,613	14,74	3,078	2,197	-3,74
22	60	1,495	4,001	0,245	3,747	0,937	2,507	15,31	4,982	5,006	-0,48
23	60	1,963	3,943	0,241	3,794	0,962	1,933	15,72	6,643	6,556	1,33
24	60	7,401	4,001	0,244	3,985	0,996	0,538	16,30	10,484	—	—
25	60	0,996	1,000	0,122	2,297	2,297	2,305	18,76	0,750	0,689	8,89
26	60	1,000	3,999	9,123	2,856	0,714	2,856	23,29	2,085	2,160	-3,48

Таблица 2

Исходные концентрации веществ и константы скорости реакции гидрокомметгирования 5-метиловезорина

№ опыта	Температура, °C	Исходная концентрации компонентов						Константа скорости		разница в %
		P <sub>0</sub>	q <sub>0</sub>	m <sub>0</sub>	моль/кг		экспериментальная	расчетная по уравнению (I)		
					[S] <sub>0</sub>	[A] <sub>0</sub>				
1	40	0,992	1,000	0,243	2,927	2,926	2,951	12,04	0,403	-
2	50	0,997	1,000	0,244	2,931	2,931	2,941	12,00	0,955	6,42
3	50	0,999	2,000	0,245	3,517	1,758	3,519	14,36	2,455	14,98
4	50	0,998	4,006	0,245	3,905	0,975	3,911	15,96	4,506	-2,02
5	50	1,993	4,005	0,245	4,151	1,037	2,083	16,93	8,929	-0,83
6	50	1,505	1,000	0,246	3,025	3,026	2,010	12,30	1,452	8,18
7	50	1,999	1,000	0,245	3,069	3,070	1,535	12,52	1,615	-8,60
8	50	2,499	1,000	0,245	3,098	3,098	1,240	12,64	2,021	-8,14
9	50	1,000	1,000	0,1225	2,414	2,414	2,414	19,67	0,750	14,99
10	50	1,000	4,000	0,1225	3,034	0,758	3,034	24,76	3,248	-2,58

двух стадиях с двумя различными константами скорости (обе первого порядка по формальдегиду). В настоящей статье рассматривается только первая стадия реакции.

Опыты со смесью алкилрезорцинов проводились при температурах 40, 50 и 60 °С. РГМ 5-метилрезорцина исследовалась только при 50 °С. В таблицах 1 и 2 приведены начальные концентрации и молярные соотношения компонентов, а также константы скорости псевдомономолекулярной реакции, найденные как опытным путем, так и вычисленные по уравнению (I).

### Обсуждение результатов

По сравнению с РГМ индивидуальных фенолов, РГМ сланцевых алкилрезорцинов при синтезе клеевых смолДФК более сложная, что обусловлено наличием в смеси многих компонентов с различной реакционной способностью. Исследование РГМ усложняется еще больше из-за присутствия в смеси капролактама, образующего молекулярные комплексы с фенолом и могущего принимать участие в РГМ. Кинетика РГМ может быть исследована только по изменению содержания формальдегида, так как практически отсутствуют простые методы определения других компонентов в подобных сложных многокомпонентных смесях.

Исследуемая реакция имеет первый порядок по формальдегиду. Аналогично РГМ резорцина в присутствии капролактама [7], значения экспериментальной константы скорости  $k_{ef}$  могут быть выражены в виде функции от молярных соотношений компонентов смеси, причем в качестве фенольного компонента принимается смесь алкилрезорцинов:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{(-K_a)(-K_a')(-K_a'')} (p_0 - K_a)(q_0 - K_a')(m_0 - K_a'') = k p q m, \quad (I)$$

где

$$\frac{[S_1]_0}{[A]_0} = p_0, \quad \frac{[S_1]_0}{[S_2]_0} = q_0, \quad \frac{[S_1]_0}{[L]_0} = m_0,$$

$S_1$  - смесь алкилрезорцинов или 5-метилрезорцин,

$S_2$  - капролактама,

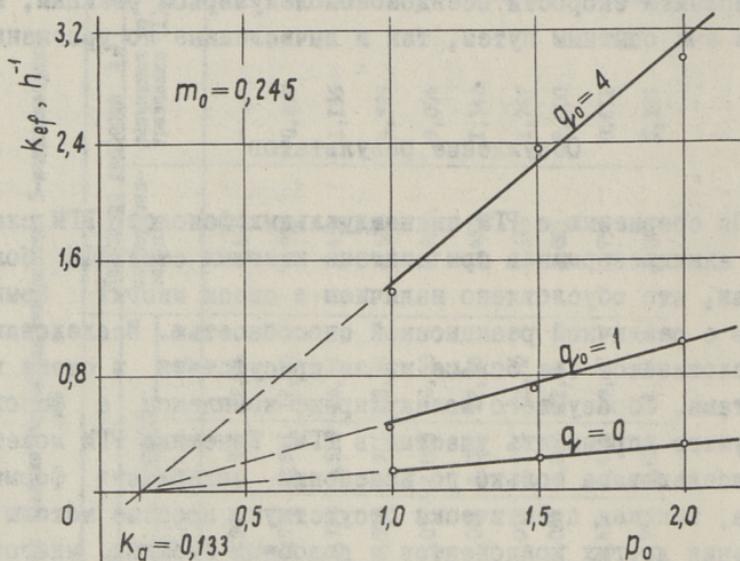
L - вода,

A - формальдегид,

$[X]_0$  - начальная концентрация компонента X ,

$K_a, K'_a, K''_a$  и  $k_0$  - экспериментально найденные константы.

В качестве примера на фигурах 1,2,3 изображена зависимость  $k_{ef}$  от молярных соотношений  $p_0, q_0$  и  $m_0$  в опытах РГМ алкилрезорцинов при 50 °С.



Фиг. 1. Зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения алкилрезорцинов и формальдегида при постоянном соотношении алкилрезорцинов и воды.

В таблице 3 приведены значения  $K_a, K'_a, K''_a$  и  $k_0$  для смеси алкилрезорцинов при 40, 50 и 60 °С и для 5-метилрезорцина при 50 °С.

Графически найденные значения  $K_a, K'_a, K''_a$  проверялись расчетным путем. Предполагая, что прямые (характеризующие зависимость  $k_{ef}$  от молярных соотношений) пересекаются в одной точке на оси  $x$ , было найдено значение координаты точки пересечения при условии минимальности стандартного отклонения экспериментальных  $k_{ef}$  от их расчетных значений, находившихся на прямых, угол наклона которых определялся по методу наименьших квадратов.

По найденным точкам пересечения вычислялись прямые

$$k_{ef} = a + b r q, m \quad \text{и} \quad k_{ef} = k r q, m,$$

характеризующие зависимость  $k_{ef}$  от приведенных молярных соотношений. Так как коэффициент  $a$  практически равен нулю ( $a < 0,06$ ), то прямые практически проходят начальную точку координат.

Т а б л и ц а 3

Значения констант  $K_a$ ,  $K'_a$ ,  $K''_a$  и  $k_0$  (уравнение (I)) для РТМ сланцевых алкилрезорцинов и 5-метилрезорцина

Фенолы	Температура, °С	$K_a$	$K'_a$	$K''_a$	$k_0 \cdot 10^3$
Алкилрезорцины	40	-0,190	-0,538	-0,0049	0,257
Алкилрезорцины	50	0,133	-0,453	-0,231	-1,072
Алкилрезорцины	60	0,124	-0,422	-0,131	-15,05
5-метилрезорцин	50	-0,0406	0,270	-0,198	-5,81

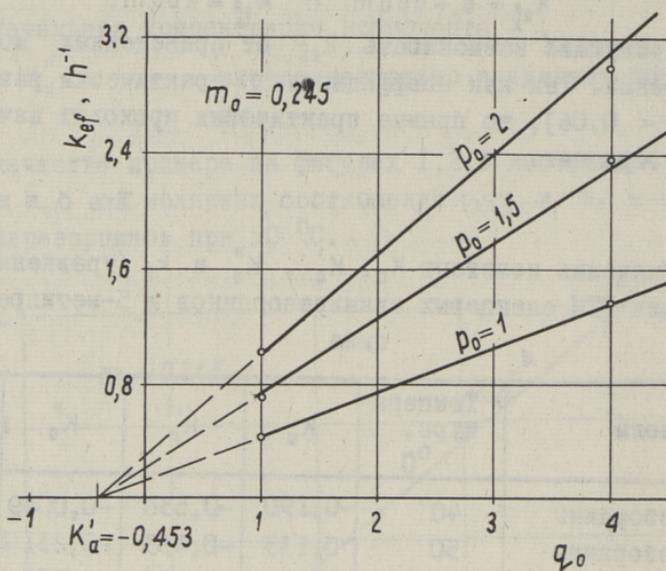
Т а б л и ц а 4

Коэффициенты уравнений  $k_{ef} = a + b r q, m$  (2)  
и  $k_{ef} = k r q, m$  (3)

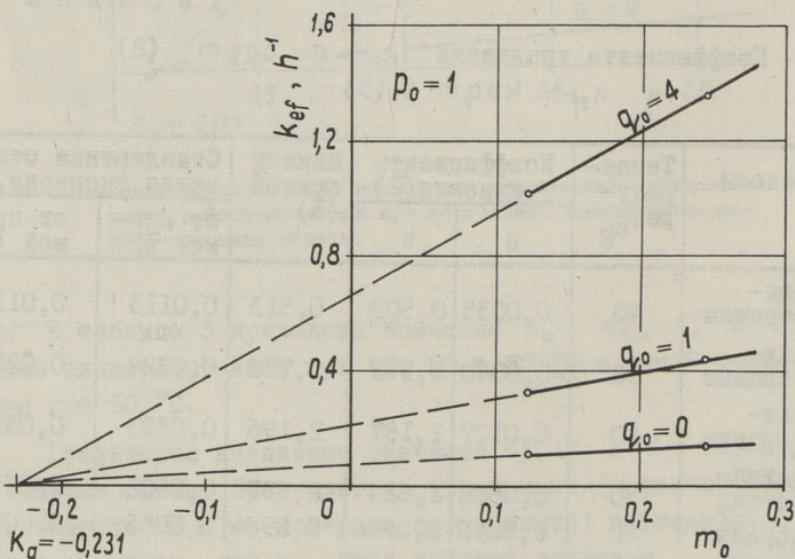
Фенолы	Температура, °С	Коэффициенты уравнения (2)		Наклон прямой (3) $k$	Стандартные отклонения эксперим. $k_{ef}$	
		$a$	$b$		от прямой (2)	от прямой (3)
Алкилрезорцины	40	0,0035	0,509	0,513	0,0113	0,0114
Алкилрезорцины	50	-0,0040	0,772	0,770	0,0224	0,0224
Алкилрезорцины	60	0,0107	2,187	2,196	0,0393	0,0394
5-метилрезорцин	50	0,0588	2,623	2,677	0,0502	0,0532
Резорцин	60	0,0046	0,0956	0,0964	0,0055	0,0055

В таблице 4 приведены коэффициенты прямых и стандартные отклонения экспериментальных данных, которые приводились выше (в таблицах I и 2).

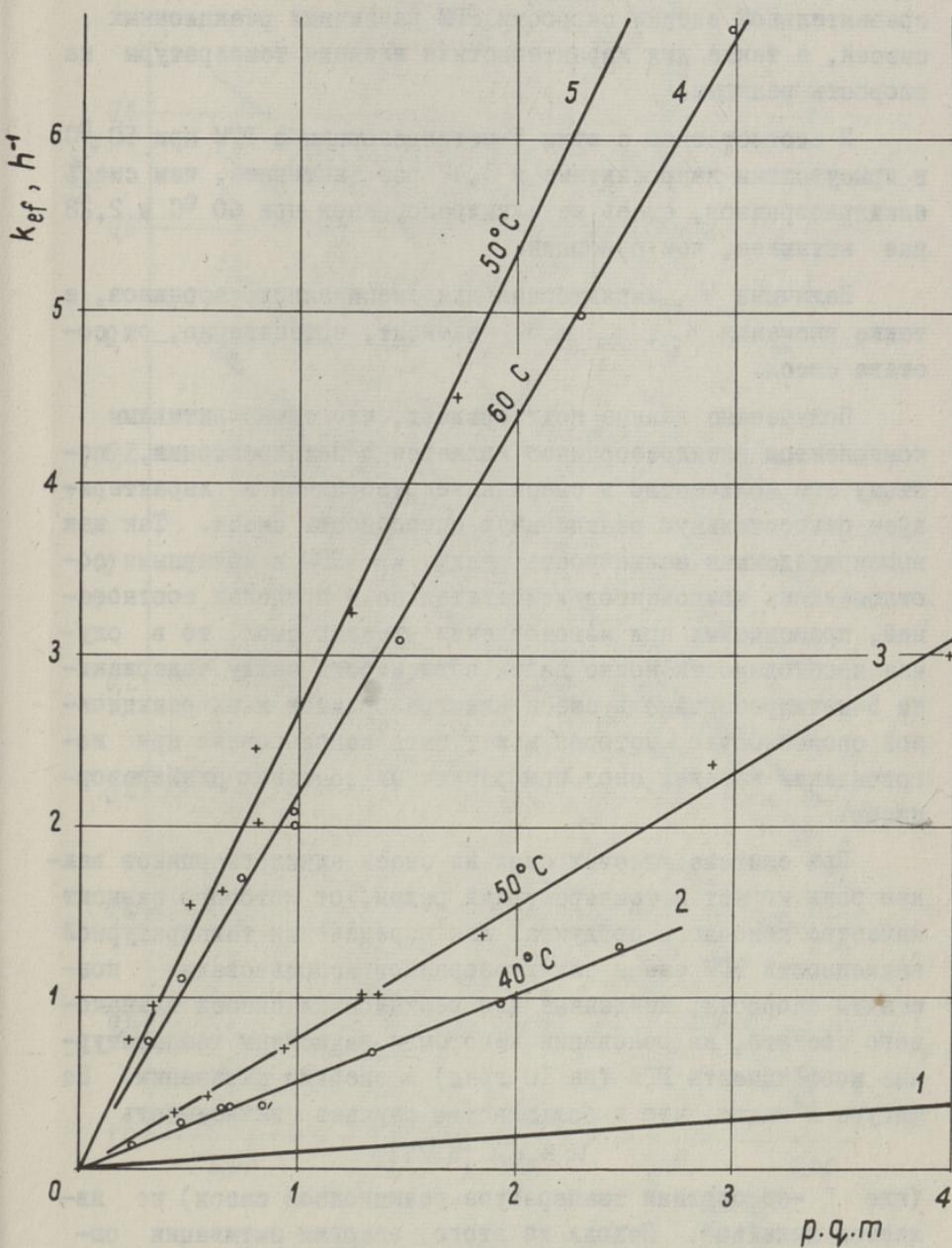
На фигуре 4 изображена зависимость  $k_{ef}$  от приведенных молярных соотношений различных веществ и при различных тем-



Фиг. 2. Зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения алкилрезорцинов и капролактама при постоянном соотношении алкилрезорцинов и воды.



Фиг. 3. Зависимость  $k_{ef}$  от молярного соотношения алкилрезорцинов и воды при постоянном соотношении алкилрезорцинов и формальдегида.



Фиг.4. Зависимость  $k_{ef}$  от произведения приведенных молярных соотношений для различных четырехкомпонентных систем. 1 - резорцин при  $60^{\circ}C$ , 2 - смесь алкилрезорцинов при  $40^{\circ}C$ , 3 - смесь алкилрезорцинов при  $50^{\circ}C$ , 4 - смесь алкилрезорцинов при  $60^{\circ}C$ , 5 - метилрезорцин при  $60^{\circ}C$ .

пературах для всех опытных серий. По нашему мнению величина наклона прямых  $k$  может быть успешно применена для сравнительной оценки скорости РГМ различных реакционных смесей, а также для характеристики влияния температуры на скорость реакции.

В соответствии с этим 5-метилрезорцин в РГМ при 50 °С в присутствии капролактама в 3,47 раз активнее, чем смесь алкилрезорцинов, смесь же алкилрезорцинов при 60 °С в 2,28 раз активнее, чем резорцин.

Величина  $k$ , характерная для смеси алкилрезорцинов, а также значения  $K_a$ ,  $K_a'$  и  $K_a''$  зависят, естественно, от состава смеси.

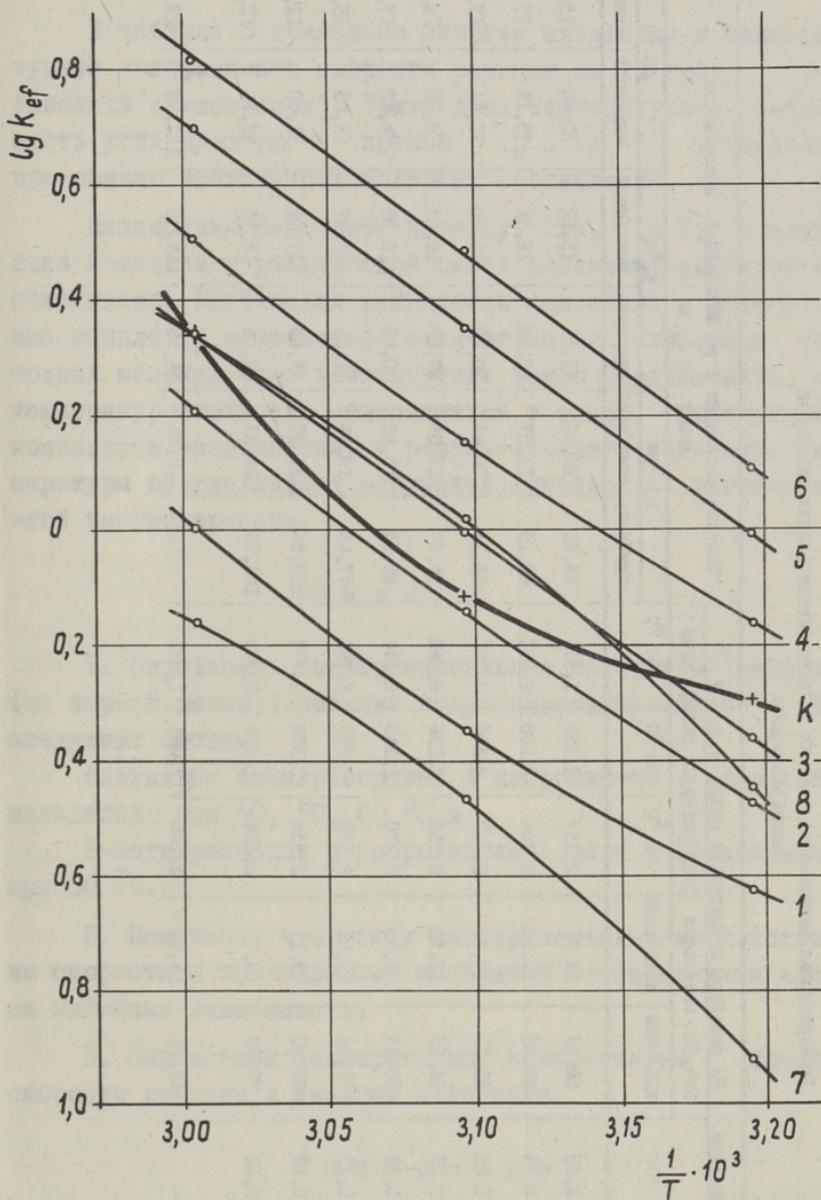
Полученные данные подтверждают, что самым активным компонентом алкилрезорцинов является 5-метилрезорцин, поэтому его количество в смеси алкилрезорцинов и характеризует относительную реакционную способность смеси. Так как вышеприведенная зависимость между  $k_{ef}$  РГМ и молярными соотношениями компонентов действительна в пределах соотношений, применяемых при изготовлении клеевых смол, то в случае необходимости можно найти зависимость между содержанием 5-метилрезорцина в смеси алкилрезорцинов и их реакционной способностью, которая может быть использована при изготовлении клеевых смол при различных составах алкилрезорцинов.

При синтезе клеевых смол из смеси алкилрезорцинов важную роль играет и температурный режим, от которого зависит качество конечного продукта. Для определения температурной зависимости РГМ смеси алкилрезорцинов использовали константы скорости, найденные для реакционных смесей одинакового состава, на основании чего были вычислены температурные коэффициенты РГМ (на 10 град) и энергии активации. На фигуре 5 видно, что в большинстве случаев зависимость

$$\lg k_{ef} = f(1/T)$$

(где  $T$  - абсолютная температура реакционной смеси) не является линейной. Исходя из этого, энергия активации определялась двумя способами: в первом случае пользовались линейной зависимостью между  $\lg k_{ef}$  и  $1/T$ , во втором случае полиномом

$$\lg k_{ef} = a + b \frac{1}{T} + c \left(\frac{1}{T}\right)^2.$$



Фиг. 5. Зависимость  $\lg k_{\text{eff}}$  от  $1/T$  для РГМ сланцевых алкилрезорцинов.

Температурная зависимость реакции гидроксиметилирования сланцевых алкилрезорцинов

№	Молярное соотношение		По линейной зависимости между $\lg k_{ef}$ и $1/T$				Энергии активации E по нелинейной зависимости между $\lg k_{ef}$ и $1/T$						
	P <sub>0</sub>	q <sub>0</sub>	Энергия активации		Температурный коэффициент $\gamma$		40 °С		50 °С		60 °С		
			ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	
1	1,0	1,0	62,65	14,96	2,157	2,958	1,973	44,61	10,66	63,31	15,12	80,88	19,32
2	1,5	1,0	68,02	16,25	2,304	2,190	2,091	60,99	14,57	68,28	16,31	75,13	17,94
3	2,0	1,0	70,21	16,77	2,367	2,246	2,141	68,79	16,43	70,26	16,78	71,64	17,11
4	1,0	4,0	66,65	15,92	2,266	2,156	2,060	54,64	13,05	67,09	16,02	78,80	18,82
5	1,5	4,0	70,33	16,80	2,370	2,249	2,144	66,23	15,82	70,48	16,83	74,47	17,79
6	2,0	4,0	71,26	17,02	2,398	2,273	2,166	77,43	18,49	71,04	16,97	65,03	15,53
7	1,0	1,0	75,90	19,13	2,538	2,398	2,277	100,06	23,90	75,03	17,92	51,50	12,30
8.	1,0	4,0	78,60	18,77	2,624	2,474	2,345	104,37	24,93	77,66	18,55	52,56	12,55
9	-	-	62,75	14,99	2,160	2,061	1,975	3,53	0,84	64,90	15,50	122,58	29,28

Во втором случае энергия активации вычисляется с помощью значения наклона касательной к кривой при соответствующем значении.

В таблице 5 приведены энергии активации и температурные коэффициенты скорости реакции на 10 град (при линейной зависимости). Также дана температурная зависимость угла наклона к прямой  $k_{ef} = k_{p,q,m}$ , вычисленной при помощи приведенных молярных соотношений.

Нелинейная зависимость между  $\lg k_{ef}$  и  $1/T$  объясняется наличием в реакционной смеси различных молекулярных комплексов. Химическая активность связанных в молекулярные комплексы компонентов отличается от активности свободных молекул этих компонентов. Можно предположить, что температуростойкость содержащихся в смеси молекулярных комплексов неодинакова, в результате чего изменение температуры обуславливает нарушение линейной зависимости этой закономерности.

## В ы в о д ы

1. Определены экспериментальные константы скорости (по формальдегиду) реакции гидроксиметилирования для следующих систем:

сланцевые алкилрезорцины : капролактам : вода : формальдегид при 40, 50, 60 °С и

5-метилрезорцин : капролактам : вода : формальдегид при 50 °С.

2. Показано, что между экспериментальными константами скорости и приведенными молярными соотношениями имеется линейная зависимость.

3. Определены температурные коэффициенты констант скорости реакции и энергии активации.

## Л и т е р а т у р а

1. Х.А. К у н д е л ь. Исследование состава выкипающих до 350 °С сланцевых двухатомных фенолов. Автореферат диссертации, Таллин, 1969.

2. Н.Ф. Филиппова, В.Г. Сучков. Труды ЦНИИКП, сб. 29,44 (1959).
3. Б.И. Иванов, Н.Ф. Шаронова, Ю.А. Козак. Труды ВНИИПС, вып. УП, 232 (1959).
4. А.Я. Аарна, К.Р. Кийслер. Смола ДФК и ее применение. ГНТК СМ ЭССР, Таллин, 1961.
5. П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер, А.Я. Аарна. Труды ТПИ, серия А, № 270, 29, 1969.
6. П.Г. Кристьянсон. Молекулярные соединения капролактама с фенолами и синтез клеевых смол из сланцевых алкилрезорцинов. Автореферат диссертации. Таллин, 1969.
7. К.Р. Кийслер, К.Ю. Сиймер. См. наст. сб., стр. 33.

K.Kiisler, K.Siimer

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation III  
Reaction of Alkylresorcinols with Formaldehyde

Summary

For the next systems the experimental velocity constants of hydroxymethylation reaction have been determined: shale oil alkylresorcinols : caprolactam : water : formaldehyde at 40°, 50°, 60°C and

5-methylresorcinol : caprolactam : water : formaldehyde at 50°C.

The linear dependence between experimental velocity constants' values and molar ratios of components have been observed.

The temperature coefficients of velocity constants and energies of activation have been calculated. Non-linear dependence between  $\lg k_{ef}$  and  $1/T$  has been explained by the existence of molecular complexes in the solution.

УДК 678.632+547.27.001.5

А.А. Суурталь, Х.Т. Раудсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Сообщение IУ.

Исследование методов синтеза виниловых эфиров  
фенол-формальдегидных смол, полученных на базе  
одноатомных фенолов сланцевой смолы

Результаты наших предыдущих исследований [1, 2] показывают, что при действии ацетилен на новолачную фенол-формальдегидную смолу, синтезированную из чистого оксибензола, образуются виниловые эфиры новолачной смолы. Образующаяся при этом винилированная смола растворяется в растворителях и полимеризуется при нагревании.

Целью настоящего исследования было выяснение условий синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол, полученных на базе одноатомных фенолов сланцевой смолы, прямым винилированием смол новолачного типа ацетиленом в водно-этаноловой среде в присутствии щелочного катализатора.

Экспериментальная часть

Одноатомные фенолы, нашедшие применение в настоящей работе, были получены методом парциального обесфеноливания с рассчитанным количеством щелочи на пилотной установке непрерывного обесфеноливания сланцевой смолы комбината "Кивинли" Эст. ССР [3].

Фенолы выделяли из фенолята серной кислотой и промывали водой.

Из полученных сырых фенолов перегонкой в вакууме при остаточном давлении 20 мм рт.ст. были получены следующие фракции фенолов:

I фракция (до 130 °, 20 мм рт.ст.), выход 9,4 %,

II фракция (130-200 °, 20 мм рт.ст.), выход 43,4 %,

III фракция (200-224 °, 20 мм рт.ст.), выход 26,8 %,

Остаток 20,2 %. Потери 0,2 %.

При синтезе фенол-формальдегидной смолы была использована II фракция сланцевых фенолов, состоящая в основном из алкилфенолов и нафтолов. Фракция имела следующие показатели: молекулярный вес (збуллиоскопически) - 153, содержание -ОН групп, мэкв/г - 5,56.

В колбу загружали 1020 г (6,67 моля) фенолов, 1020 г толуола, 4,8 мл 36 % HCl и 124 мл 33 % формалина. Содержимое колбы нагревалось до кипения. После этого из капельной воронки приливали 500 мл 33 % формалина в течение I часа и реакционную смесь кипятили еще в течение 8 часов. Раствор смолы в толуоле отделили от водного слоя и промывали водой для удаления непрореагировавшего формальдегида. Толуол отгоняли и смолу высушивали нагреванием до 80 ° в вакууме при остаточном давлении 15 мм рт.ст. Полученная смола имела следующие показатели:

молекулярный вес (збуллиоскопически) - 436,

содержание -ОН групп, мэкв/г - 4,98,

температура каплепадения по Уббелоде, °C - 86.

Смола растворяется в ацетоне, толуоле, пиридине, диоксане, бензоле и этаноле. Смола растворяется также в водно-этаноловом (1:1 по весу) растворе щелочи. В водном растворе щелочи смола растворяется только частично.

Опыты винилирования проводились в качающемся автоклаве с электрическим обогревом. Для каждого опыта брали 25,0 г фенол-формальдегидной смолы, растворенной в водно-этаноловом (1:1 по весу) растворе KOH. После вливания раствора смолы в автоклав и закрытия автоклава, находящийся в автоклаве воздух удаляли вакуумным насосом до остаточного давления 10 мм рт.ст. После этого автоклав продували ацетиленом для удаления оставшихся следов воздуха и наполнили ацетиленом при давлении 7,5 атм.

При нагревании температура автоклава достигала заданной в течение 1-1,5 часа. Этот промежуток времени не учитывался при определении продолжительности реакции. После выдержки автоклава при заданной температуре в предусмотренное время выключали обогрев и автоклав охлаждался до комнатной температуры. Непрореагировавший ацетилен выпускали из автоклава через газовые часы.

Продукт реакции состоял обычно из бурого раствора и бурой не очень вязкой смолы. Нерастворимая в растворе щелочи смола промывалась 10 % раствором уксусной кислоты и водой до нейтральной реакции и высушивалась в вакууме при 10-20 мм рт.ст. при температуре 60-85 ° (в дальнейшем продукт А).

Из раствора отгоняли, примерно, 70 % растворителя при 10-20 мм рт.ст. К полученному раствору приливали пятикратное количество по объему воды и 10 % раствор уксусной кислоты до pH = 5. Выпавшую смолу промывали водой до нейтральной реакции и высушивали в вакууме при 10-20 мм рт.ст. при температуре 60 - 85 ° (продукт Б).

Продукты А и Б проанализировали отдельно. Были определены следующие показатели: содержание гидроксильной группы методом ацелирования по Верлей-Белшину [4], молекулярный вес эбуллиоскопически по Михкельсону [5], температура каплепадения по Уббелоде [6], растворимость в этаноле, ацетоне, диоксане, бензоле и пиридине и "реактивность" смолы к процессам автоокисления и полимеризации.

Для определения "реактивности" растертых в порошок проб полученных смол выдерживали при 175 ° в течение одного часа в чашке Петри.

Пробы винилированных смол считали "реактивными", если они вследствие этой термической обработки становились нерастворимыми в этиловом спирте.

"Степень винилирования" вычисляли по содержанию -ОН групп в смоле по уравнению

$$C = \frac{M - B}{M} \cdot 100 \%,$$

где С - степень винилирования,

М - суммарное содержание гидроксильных групп в исходной смоле, в мэкв,

В - суммарное содержание гидроксильных групп в полученной смоле, в мэкв.

Процесс винилирования сопровождается побочными реакциями, вследствие которых потребляется некоторое количество ацетиленов и образуются растворимые в водно-этаноловой среде соединения, а также нерастворимые продукты, которые примешиваются к винилированной смоле.

Протекание этих реакций можно характеризовать приростом количества смолы в процессе винилирования, а также по материальному балансу опыта, как показано в наших прежних работах [1, 2].

#### Опыты винилирования новолачной смолы

Первая серия опытов винилирования проводилась при температуре 170 ° и продолжительности опыта 1 час. Для опыта отбиралось 25,0 г новолачной смолы, 250,0 г этилового спирта, 0,745 и 0,372 эквивалентов щелочи по отношению к гидроксильной группе в исходной новолачной смоле. В таблице 1 приведены результаты опытов.

Результаты опытов, приведенные в таблице 1, показывают, что степень винилирования смолы растет одновременно с увеличением количества щелочи в реакционной смеси. Одновременно увеличивается количество побочных продуктов реакции, характеризующихся  $\delta$ .

Следующая серия опытов проведена при температуре 170 ° и продолжительности опыта 1 час для выяснения зависимости процесса винилирования смолы от количества растворителя. Для каждого опыта использовалось 25,0 г новолачной смолы и 0,745 экв КОН на 1 экв -ОН смолы, количество растворителя (этанол - вода 1:1 по весу) составляло 100,0 г, 300,0 г и 500,0 г.

Результаты опытов приведены в таблице 2 и на фиг. 1.

Результаты винилирования при разных количествах растворителя показывают, что при увеличении количества использованного растворителя с 100,0 г до 500,0 г "степень винилирования" новолачной смолы уменьшается от 32,3% до 21,8 % от теоретически возможного. При увеличении ко-

Т а б л и ц а I

Результаты винилирования новолачной смолы из сланцевых одноатомных фенолов в водно-этаноловой среде ацетиленом при температуре 170 ° и при разных количествах щелочи. Продолжительность винилирования I час.

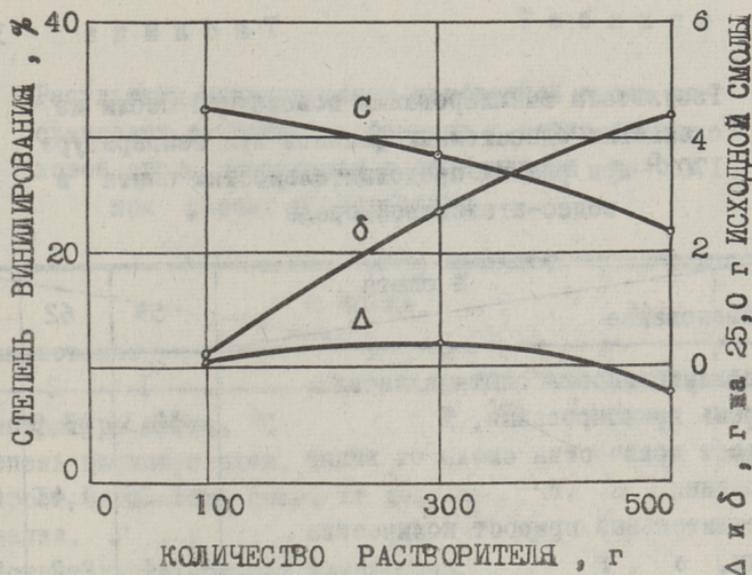
Наименование	№ опыта			
	45	44		
Количество КОН, в экв на I экв -ОН смолы,	0,372	0,745		
Степень винилирования, %	I,5	2I,8		
Прирост количества смолы от винилирования, $\Delta'$ , г	0,05	0,7I		
Действительный прирост количества смолы, $\Delta''$ , г	0,0	0,3		
Количество побочных смоляных продуктов, $\Delta$ , г	0,0	-0,4		
Прирост общей массы продуктов всех реакций, $\Delta'''$ , г	2,8	5,I		
Количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов, $\delta$ , г	+2,8	+4,4		
Продукт	45 А	45 Б	44 А	44 Б
Растворимость, в I) ацетоне	п	п	п	п
"- диоксане	п	п	п	п
"- пиридине	п	п	п	п
"- этаноле	п	п	нр	п
"- бензоле	п	п	пн	п
Реактивность	-	-	+	-
Молекулярный вес	458	428	486	434
Температура каплепадения по Уббелоде, °С	92	88	94	9I

I) п - полное растворение смолы, пн - полное растворение смолы при нагревании, нр - мутный раствор, нр - неполное растворение смолы.

Т а б л и ц а 2

Результаты винилирования новолачной смолы из сланцевых одноатомных фенолов при разных количествах растворителя. Температура винилирования 170 °

Наименование	№ опыта			
	59	61	44	
Количество растворителя (этанол-вода 1:1 по весу), г	100,0	300,0	500,0	
Степень винилирования, %	32,3	28,2	21,8	
Прирост количества смолы от винилирования, $\Delta'$ , г	1,05	0,91	0,71	
Действительный прирост количества смолы, $\Delta''$ , г	1,1	1,3	0,3	
Количество побочных смоляных продуктов, $\Delta$ , г	+0,1	+0,4	-0,4	
Прирост общей массы продуктов всех реакций, $\Delta'''$ , г	1,2	3,6	5,1	
Количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов, $\delta$ , в г	+0,2	+2,7	+4,4	
Продукт	59 Б	61 Б	44 А	44 Б
Растворимость в ацетоне	п	п	п	п
"    "    диоксане	п	п	п	п
"    "    пиридине	п	п	п	п
"    "    этаноле	мр	мр	нр	п
"    "    бензоле	пн	пн	пн	п
Реактивность	-	-	+	-
Молекулярный вес	498	452	486	434
Температура каплепадения по Уббелоде, °С	89	86	94	91



Фиг. 1. Зависимость "степени винилирования" новолачной смолы  $\sigma$ , количества побочных смоляных продуктов  $\Delta$  и количества ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов  $\delta$ , от количества растворителя.

количество растворителя увеличивается и количества побочных продуктов.

Следующая серия опытов проведена при  $170^{\circ}$  для выяснения зависимости протекания процесса винилирования смолы от продолжительности опыта. Для каждого опыта использовалось 25,0 г новолачной смолы, 100,0 г растворителя, 0,745 экв КОН на 1 экв  $-\text{OH}$  группы в смоле. Результаты опытов приведены в таблице 3 и на фиг. 2.

Результаты винилирования при разной продолжительности опыта показывают, что при увеличении продолжительности реакции с 1 часа до 4 часов "степень винилирования" новолачной смолы повышается от 32,3 % до 65,6 % от теоретически возможного. Но при увеличении продолжительности реакции увеличиваются и количества побочных продуктов, образующихся при реакции. Наибольшее количество побочных продуктов, которые примешиваются к винилированной смоле, образуется при продолжительности реакции в 4 часа, и составляет 3,9 % от массы винилированной смолы.

Следующий опыт винилирования проводился при температуре  $195^{\circ}$  и продолжительности опыта 1 час.

Результаты винилирования новолачной смолы из сланцевых одноатомных фенолов при температуре 170 ° при разных продолжительностях опыта в водно-этаноловой среде

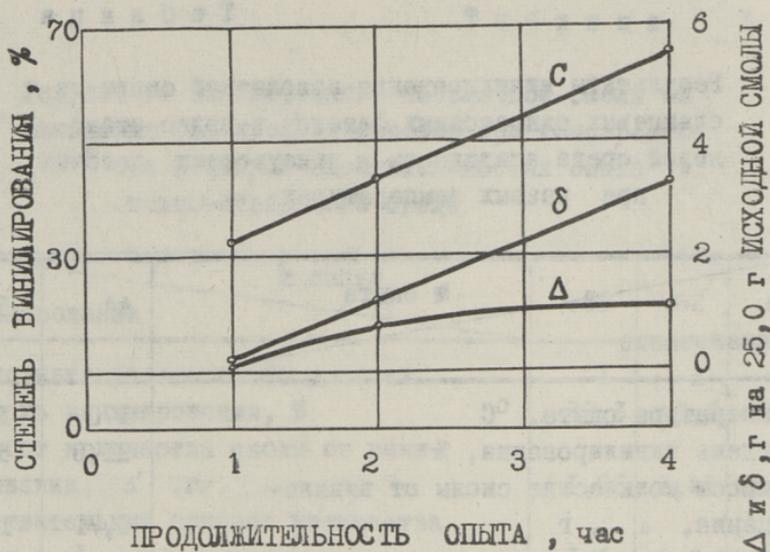
№ опыта	59	62	63
Наименование			
Продолжительность опыта в часах	1	2	4
Степень винилирования, %	32,3	43,5	65,6
Прирост количества смолы от винилирования, $\Delta'$ , г.	1,05	1,41	2,12
Действительный прирост количества смолы, $\Delta''$ , г	1,1	2,2	3,2
Количество побочных смоляных продуктов, $\Delta$ , г	+0,1	+0,8	+1,1
Прирост общей массы продуктов всех реакций, $\Delta'''$ , г	1,2	2,6	5,4
Количество ацетиленов, ушедшего на образование всех побочных продуктов, $\delta$ , г	+0,2	+1,2	+3,3
Растворимость в ацетоне	п	п	п
"- диоксане	п	п	п
"- пиридине	п	п	п
"- этаноле	мр	мр	мр
"- бензоле	пн	пн	пн
Реактивность	-	+	+
Молекулярный вес	498	480	491
Температура каплепадения по Уббелоду, °С	89	88	92

Для опыта отбиралось 25,0 г новолачной смолы, 250,0 г этилового спирта, 250,0 г воды и 5,2 г КОН (0,745 экв КОН на 1 экв -ОН группы исходной смолы). В таблице 4 приведены результаты опыта и также данные [винилирования] новолачной смолы при температуре 170 ° (приведенные уже в табл. 1 и 2 под номерами опыта 44).

Т а б л и ц а 4

Результаты винилирования новолачной смолы из сланцевых одноатомных фенолов в водно-этаноловой среде ацетиленом в присутствии щелочи при разных температурах

№ опыта	44	50	
Наименование			
Температура опыта, °С	170	195	
Степень винилирования, %	21,8	51,8	
Прирост количества смолы от винилирования, $\Delta'$ , г	0,71	1,68	
Действительный прирост количества смолы, $\Delta''$ , г	0,3	6,9	
Количество побочных смоляных продуктов, $\Delta$ , г	-0,4	+5,2	
Прирост общей массы продуктов всех реакций, $\Delta'''$ , г	5,1	10,9	
Количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов, $\delta$ , г	+4,4	+9,2	
Продукт	44 А	44Б	50 Б
Растворимость в ацетоне	п	п	п
"- диоксане	п	п	п
"- пиридине	п	п	п
"- этаноле	нр	п	мр
"- бензоле	пн	п	пн
Реактивность	+	-	+
Молекулярный вес	486	434	407
Температура каплепадения по Уббелоде, °С	94	91	77



Фиг. 2. Зависимость "степени винилирования" новолачной смолы С, количества побочных смоляных продуктов Δ и количества ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов δ, от продолжительности опыта.

Как вытекает из результатов опытов процесс винилирования новолачной смолы из сланцевых одноатомных фенолов протекает при температуре 195 ° значительно быстрее, чем при винилировании при температуре 170 °, степень винилирования уже при продолжительности опыта в I час достигает 51,8 % от теоретического. Но одновременно с увеличением степени винилирования увеличивается скорость протекания побочных процессов. Количество побочных смоляных продуктов, которые примешиваются к винилированной смоле составляет 16,3 % от массы винилированной смолы, кроме того падает молекулярный вес смолы и температура каплепадения по Уббелоде.

### Выводы

1. Исследован процесс винилирования фенол-формальдегидной смолы, синтезированной из фракции одноатомных фенолов сланцевой смолы, выкипающих в пределах 130-200°/20 мм рт.ст., ацетиленом в водно-этаноловом растворе щелочи.

2. Показано, что на процесс винилирования оказывает влияние количество щелочи и растворителя, продолжительность реакции и температура синтеза.

3. Показано, что при температуре  $170^{\circ}$ , продолжительности синтеза 4 часа, при количестве щелочи 0,745 экв КОН на 1 экв -ОН группы смолы и 4-кратном количестве растворителя (этанол-вода 1:1 по весу) винилируются 65,6 % имеющихся в использованной смоле гидроксильных групп.

При этом получается растворимая в растворителях полимеризуемая смола.

4. Показано, что помимо винилирования протекают побочные реакции и образуются продукты, которые примешиваются к смоле.

### Л и т е р а т у р а

1. А.А. Суурталь, Х.Т. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 263, 1968, стр. 33-45.

2. Х.Т. Раудсепп, А.А. Суурталь. Труды ТПИ, серия А, № 270, 1969, стр. 63-72.

3. Х.Т. Раудсепп, В.Я. Михкельсон. Труды ТПИ, серия А, № 185. 1961, стр. 56.

4. А.Я. Аарна, В.Т. Палуоя. Сб. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961, стр. 23-26.

5. В.Я. Михкельсон. Новый эбуллиметрический микрометод определения молекулярных весов. Труды ТПИ, серия А, № 263, 1968, стр. 59-70.

6. И.П. Лосев, О.Я. Федотов. Практикум по химии высокомолекулярных соединений, 1959, стр. 21.

A.Suurthal, H.Raudsepp

Investigations in Methods of the Synthesis of Ethers  
of Phenol-Formaldehyde Resins. IV. Synthesis of Vinyl  
Ethers of Phenol-Formaldehyde Novolac Resins from  
the Estonian Shale Oil Monobasic Phenols

Summary

The reaction of the phenol-formaldehyde resins of the Estonian Shale Oil monobasic phenols ( $130-200^{\circ}\text{C}/20\text{ mmHg}$ ) with acetylene under pressure in alkali alcoholic water solutions has been investigated.

The experiments were carried out with various amounts of alkali (0.372 and 0.745 equiv. KOH on 1 equiv. -OH of resin), with various amounts of solvent (4, 12 and 20 times larger than the mass of resin), at various temperatures ( $170^{\circ}$  and  $195^{\circ}\text{C}$ ), the reaction time being 1, 2 and 4 hours.

The investigations show that phenol-formaldehyde resin undergoes vinylation in 65.6% from the theoretical, whereas the product is polymerizable.

It has been found that the synthesis of resins is accompanied by side reactions.

УДК 542.943

Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение X

Исследование каталитического окисления  
изобутана кислородом воздуха в газовой  
фазе на катализаторе двуокиси ванадия

Двуокись ванадия является селективным катализатором при окислении предельных углеводородов в карбоновые кислоты, в основном в уксусную кислоту [1,2,3,4,5]. Представляет большой интерес дальнейшее изучение процесса окисления углеводородов, особенно выяснение характера и механизма реакции окисления изо-соединений. Изучение процесса окисления изо-соединений имеет также практическое значение при выяснении возможностей применения головных фракций бензина для синтеза уксусной кислоты. Изучение процесса окисления изо-соединений имеет и теоретическое значение, потому что в литературе имеется мало данных о каталитическом окислении изо-соединений в газовой фазе.

Целью настоящей работы было исследование окислительной газофазной деструкции изобутана на катализаторе двуокиси ванадия для выяснения возможностей получения кислот.

В литературе нет сведений о каталитическом окислении изобутана в газовой фазе, но имеются некоторые данные о каталитическом окислении изобутана в жидкой фазе. Описано окисление изобутана под давлением при температуре 143 °С

[6]. Основными продуктами реакции получены трет. бутиловый спирт и трет. бутилгидроперекись. При окислении изобутана в присутствии стеарата кобальта при температуре 165 °С и давлении 50 атм преобладает образование трет.бутилового спирта, ацетона и метилацетата [7]. Основными продуктами реакции при жидкофазном окислении изобутана в присутствии Mn-катализатора при температуре 165 °С и давлении 50 атм являются метилацетат, муравьиная и уксусная кислоты [7,8]. Показано, что при окислении изобутана в присутствии солей кобальта в масляной кислоте основными продуктами реакции являются ацетон, трет. бутиловый спирт, метилбутират, муравьиная и уксусная кислоты, а при окислении в среде метилбутирата - метанол, уксусная кислота, ацетон и трет. бутиловый спирт [9]. В присутствии перекисных катализаторов и нафтената кобальта изобутан окислялся в гидроперекись третичного бутила и в трет. бутиловый спирт [10].

#### Аппаратура и методика опытов

Изобутан изготовлялся из бромистого изобутила с помощью реакции Гриньяра.

Опыты окисления изобутана были проведены на установке, состоящей из газометра для исходной газовой смеси, реактора, конденсационной системы для сбора жидких продуктов, абсорбера и газометра для приема газовых продуктов реакции.

Газовая смесь, состоящая из изобутана и воздуха, подавалась из газометра, проходила капилляр и поступала в реактор. Реактор, состоящий из трубки термостойкого стекла диаметром 18 мм, был установлен в нагревательный алюминиевый блок. В реактор засыпалось 20 мл катализатора. Катализатором применялась гранулированная до диаметра 1-2 мм двуокись ванадия, полученная восстановлением пятиоксида ванадия при температуре 380-400 °С. Температура катализатора измерялась термометром, который был установлен в середину слоя катализатора. Выходящая из реактора паро-газовая смесь поступала в приемник, установленный в охлаждающую смесь из льда и поваренной соли. В холодильнике сконденсировались до 97 - 99 % из кислот, содержащихся в выходных газах

реактора, вода и другие жидкие продукты. Для полного выделения кислот выходящие газы проходили наполненный водой абсорбер и собирались в газометре. Образующиеся при реакции кислоты определялись титрованием  $O, I$  н раствором едкого натрия. Параллельно проводился газо-хроматографический анализ конденсата для определения состава жидких продуктов окисления. Использовался газо-жидкостный хроматограф ЛХМ-8М (длина колонны 4 м, диаметр 4 мм). В качестве жидкой фазы использовались полипропиленгликоль (10 %) с примесью фосфорной кислоты (3 %) на целите 545 и глубоковакуумная смазка (18 %) с примесью фосфорной кислоты (3 %) на поролите. Газом-носителем использовался гелий - 3,6 л в час. Температура колонны была 80 и 100 °С. Газы, собиравшиеся в газометре, анализировались на газовом анализаторе ВТИ-2. Определялось содержание  $CO_2$ ,  $CO$  и  $O_2$ .

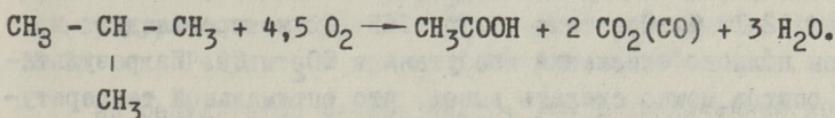
Для определения изменений состава катализатора во время опытов отбирались пробы из верхнего слоя катализатора, а в конце серии опытов состав катализатора определялся по слоям. Пробы катализатора растворяли в 40 %-ном растворе серной кислоты. Восстановленный ванадий определялся титрованием  $O, I$  н раствором марганцевокислого калия.

Продолжительность реакции выражена путем условного времени контакта в секундах по формуле

$$\text{время контакта} = \frac{3600 V_k}{V_r} \text{ сек,}$$

где  $V_k$  - объем катализатора,  
 $V_r$  - объем газа, приведенный к нормальным условиям [II].

При вычислении выхода кислот от теоретического в качестве главной реакции приняли



Степень окисления изобутана вычисляли по балансу углерода.

## Результаты каталитического окисления изобутана

Опыты окисления изобутана в газовой фазе кислородом воздуха проводились при разных температурах, временах контакта и соотношениях изобутана и кислорода.

Первая серия опытов была проведена при температурах 225, 245 и 265 °С при молярном соотношении 1:1,27 (13,7 % изобутана в воздухе) и при времени контакта 23–24 секунды. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1.

Результаты каталитического окисления изобутана кислородом воздуха при различных температурах на катализаторе двуокиси ванадия

№ опыта	Температура °С	Время контакта сек.	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного изобутана			Кислоты г/л катализатора в час	Количество прореагировавшего O <sub>2</sub> , %	Степень окисления, %
			кислоты	CO <sub>2</sub>	CO			
4	225	25,6	0,095	0,274	0,014	4,83	63,6	11,90
6	225	24,8	0,116	0,273	0,011	6,20	65,4	12,90
1	245	22,8	0,097	0,400	0,133	5,65	69,0	18,20
2	265	24,2	0,040	0,570	0,183	2,17	76,5	20,80
3	265	23,8	0,040	0,565	0,194	2,18	75,9	20,90

Результаты опытов показывают, что при температуре 225 °С реакция окисления протекает медленно, степень окисления 12–13 %. При температуре 265 °С уже преобладают процессы полного окисления изобутана в CO<sub>2</sub> и CO. Из результатов опытов можно сделать вывод, что оптимальной температурой окисления изобутана можно считать 225–245 °С.

Вторая серия опытов была проведена для выяснения влияния времени контакта на выход карбоновых кислот. Температура опытов была 225 °С. Молярное соотношение изобутан-кислород было 1:1,12. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Результаты каталитического окисления изобутана  
кислородом воздуха при различной продолжитель-  
ности контакта при температуре 225 °С

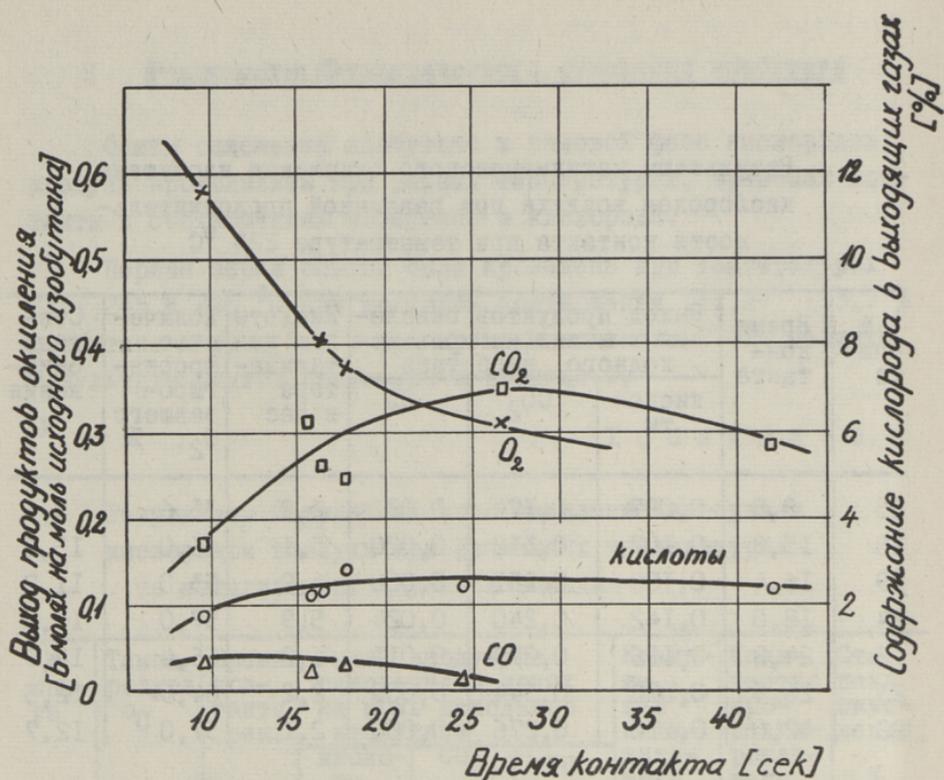
№ опы-та	Время кон-такта	Выход продуктов окисле-ния в молях на моль ис-ходного изобутана			Кислоты г/л ката-лизатора в час	Количе-ство прорез-гированного O <sub>2</sub> , %	Сте-пень окис-ления %
		кисло-ты	CO <sub>2</sub>	CO			
25	9,5	0,087	0,174	0,031	6,9	35,6	9,5
18	15,8	0,107	0,312	0,020	5,1	66,0	13,6
19	16,4	0,108	0,251	0,000	4,9	53,0	11,7
24	18,0	0,142	0,240	0,024	5,9	57,0	13,7
6	24,8	0,116	0,273	0,011	6,2	65,4	12,9
23	26,5	0,078	0,344	0,000	2,2	64,5	12,5
22	42,0	0,116	0,276	0,000	2,1	57,0	12,7

Результаты опытов показывают, что с увеличением време-ни контакта до 18 сек. выход кислот увеличивается до 0,14 эквивалентов на моль исходного изобутана. Дальнейшее увели-чение времени контакта вызывает небольшое понижение выхода кислот и количество кислот остается в пределах 0,116 экви-валентов на моль исходного изобутана. Оптимальной продолжи-тельностью контакта можно считать 18-20 сек. Зависимость вы-хода продуктов окисления от продолжительности контакта по-казана на фиг. 1.

Третья серия опытов окисления изобутана проведена при различных концентрациях кислорода в исходной газовой смеси. Температура опытов была 225 °С и продолжительность контакта 18-20 сек. Результаты опытов приведены в таблице 3.

Из результатов опытов видно, что с увеличением концен-трации кислорода в исходной газовой смеси выход кислот уве-личивается, однако много кислорода остается неиспользован-ным.

Газо-жидкостный хроматографический анализ конденсата показал, что в основном присутствуют кислоты. Альдегиды и ацетон образуются только в малых количествах (около 1 %) и



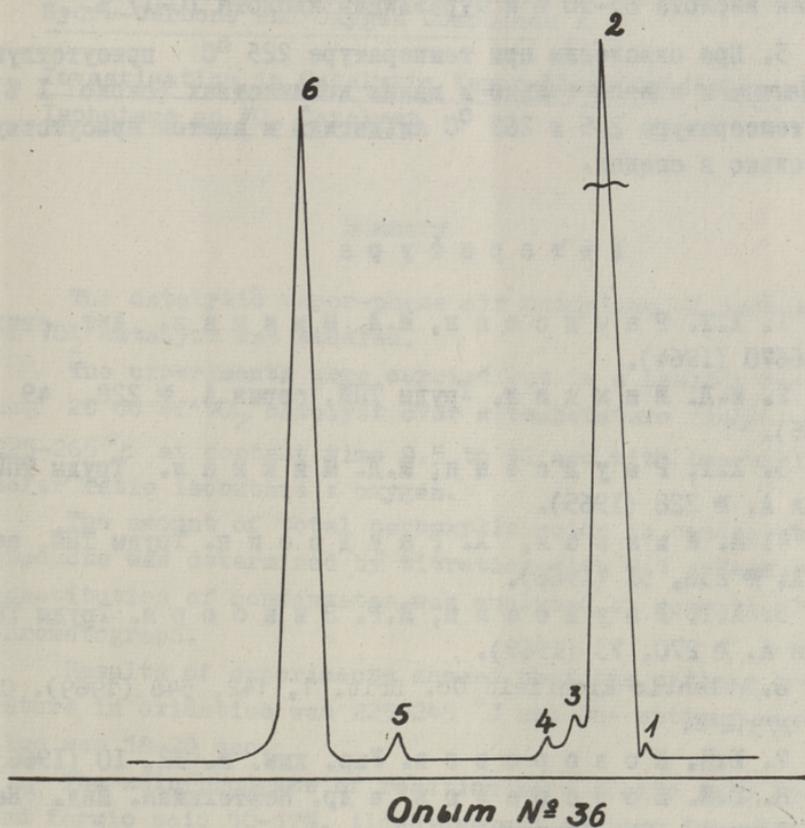
Фиг. 1. Зависимость выхода продуктов каталитического окисления изобутана в газовой фазе при температуре 225°С при различных временах контакта.

Т а б л и ц а 3

Результаты каталитического окисления изобутана кислородом воздуха при различных концентрациях кислорода в исходной газовой смеси при температуре 225 °С

№ опыта	Изобутан: :O <sub>2</sub> моль/моль	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного изобутана			Кислоты г/л катализатора в час	Количество прореагировавшего O <sub>2</sub> , %	Степень окисления, %
		кислоты	CO <sub>2</sub>	CO			
23	I:1,12	0,078	0,344	0,000	2,18	64,5	12,5
24	I:1,12	0,142	0,240	0,024	5,85	57,0	13,7
4	I:1,27	0,095	0,274	0,014	4,83	63,6	15,0
6	I:1,27	0,116	0,273	0,011	6,20	65,4	12,8
26	I:3,60	0,153	0,413	0,080	2,06	22,6	19,8
27	I:3,60	0,159	0,461	0,121	2,03	22,6	22,5

только при окислении при температуре 225 °С. При температурах 245 и 265 °С альдегиды и ацетон присутствуют только в следах. Кислоты состоят из уксусной кислоты (83-90 %) и муравьиной кислоты (10-17 %). Изомаляная кислота не обнаружена. Хроматограмма газо-жидкостного хроматографического анализа опыта № 36 приведена на фиг. 2.



Фиг. 2. Хроматограмма газохроматографического анализа продуктов окисления изобутана кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия.

- 1 - метанал и этанал,
- 2 - этиловый эфир, чем экстрагировали органические вещества из продуктов окисления,
- 3 - ацетон,
- 4 - неидентифицированное вещество,
- 5 - муравьиная кислота,
- 6 - уксусная кислота.

## Выводы

1. Показано, что двуокись ванадия является селективным катализатором газофазного окисления изобутана в карбоновые кислоты.

2. Основными продуктами реакции являются кислоты: уксусная кислота 83-90 % и муравьиная кислота 10-17 %.

3. При окислении при температуре 225 °С присутствуют альдегиды и ацетон только в малых количествах (около 1 %). При температуре 245 и 265 °С альдегиды и ацетон присутствуют только в следах.

## Литература

1. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Авт. свид. № 166670 (1964).

2. М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 49 (1965).

3. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228 (1965).

4. М. Миккал, Х. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 236, 51 (1966).

5. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйборн. Труды ТПИ, серия А, № 270, 73 (1969).

6. Atlantic Richfield Co. Brit. 1, 142, 548 (1969). CA 70, 77312 f.

7. Ю.И. Козорезов. Укр. хим. ж. 32, 10 (1966).

8. Ю.И. Козорезов и др. Нефтехимия. Изд. "Наукова Думка", 1964, стр. 81.

9. Tazumi, Shimoura. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 62, No 11, 1674-1676, A 102 (1959).

10. D.E. Winkler, I.W. Hearne. Ind. Eng. Chem., 53, No 8, 655 (1961).

11. В.Н. Долгов. Катализ в органической химии. Госхимиздат, Л., 1959, стр. 47.

H.Raudsepp, M.Jaagusoo

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction of  
Hydro-Carbons and Oxygen Compounds X

Investigation in Catalytic Vapor-Phase Oxidation of  
Isobutane on VO<sub>2</sub> Catalyst

Summary

The catalytic vapor-phase air oxidation of isobutane on VO<sub>2</sub> catalyst was studied.

The experiments were carried out in a reactor containing 20 cc of VO<sub>2</sub> catalyst over a temperature range of 225-265 °C at contact time 9.5 to 42 sec with the various molar ratio isobutane : oxygen.

The amount of total carboxylic acids in condensable products was determined by titration with 0.1 n NaOH. The constitution of condensates was analysed by gas-liquid chromatograph.

Results of experiments showed that the optimum temperature in oxidation was 225-245 °C and the optimum contact time was 18-20 sec.

The main products of reaction were acetic acid 83-90% and formic acid 10-17%. Aldehydes and acetone formed only negligible amounts.



УДК 662.67:541.6

В.И. Некрасов, К.Э. Уров

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЕРИОДАТНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
К ИЗУЧЕНИЮ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП КЕРОГЕНА  
КУКЕРСИТА

Проведенными ранее работами [1,2,3] определено общее содержание гидроксильных групп в керогене кукуерсита, установлен их спиртовой характер и дано примерное распределение на первичные, вторичные и третичные. О взаимном расположении этих групп в макромолекуле керогена данные отсутствуют. В этом отношении особый интерес представляет вопрос наличия в керогене вицинальных гидроксильных групп, так как, согласно одной из наиболее детально разработанных схем генезиса кукуерсита, заметную роль в его образовании играли углеводы [4]. Определение количества вицинальных гидроксильных групп, присущих углеводам, позволило бы охарактеризовать степень сохранности последних в структуре керогена и уточнить имеющиеся представления о химическом строении керогена сланца.

В настоящей работе для определения гидроксильных групп, находящихся у соседних атомов углерода, применен метод периодатного окисления [5 - 8], выгодно отличающийся от метода с применением тетраацетата свинца большей селективностью.

Методика эксперимента и результаты

В опытах использовали концентрат кукуерсита, приготовленный центрифугированием размолотого до 0,06 мм сланца из водных растворов хлористого кальция. Результаты анализа исходного сланца: аналитическая влага 2,9 %, на сухое веще-

ство: зольность 46,3 %, углекислота карбонатов 15,6 %, органическая масса (испр. по [9]) 39,6 %. Характеристика полученного концентрата приведена в табл. I.

Т а б л и ц а I

Характеристика концентрата сланца

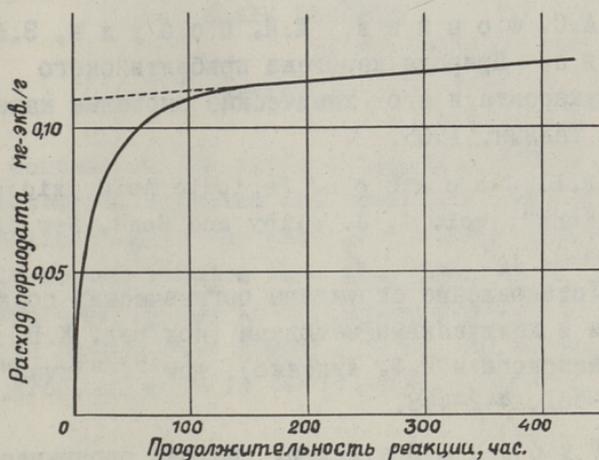
Влага, w <sup>a</sup> , %	Зола A <sup>a</sup> , %	CO <sub>2</sub> <sup>a</sup> мин., %	Органи- ческая масса, %	Элементарный состав				
				C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	
0,8	5,3	0,6	94,1	73,6	9,2	1,5	0,2	
				C <sup>o</sup>	H <sup>o</sup>	S <sup>o</sup>	N <sup>o</sup>	O <sup>o</sup> +Cl <sup>o</sup>
				78,0	9,7	1,6	0,2	10,5

К навеске керогена около 1 г добавляли 20 мл 0,03 М раствора периодата калия и 3 мл 1н серной кислоты, и после перемешивания выдерживали смесь в течение определенного времени в темноте при комнатной температуре. Для установления количества прореагировавшего периодата к смеси приливали 20 мл 0,05 М водного раствора арсенита натрия, нейтрализовали раствор карбонатом натрия до pH=8 и приливали 1 мл 20 %-ного водного раствора иодистого калия; по истечении 15 минут избыточный арсенит оттитровывали 0,1 н раствором иода в присутствии крахмала. Расход периодата находили по разности количеств иода на титрование реакционной смеси и холостой пробы. Результаты опытов представлены на фиг. I.

График зависимости расхода окислителя от продолжительности реакции имеет вид, характерный для периодатного окисления углеводов [6,8], имея участок с крутым подъемом, соответствующий целевой реакции, и указывающий на протекание побочных реакций участок с медленным подъемом, экстраполяцией которого к нулевому времени можно найти расход периодата на основную реакцию, составляющий около 0,1 мг-экв/г.

Учитывая, что 1 моль (2 г-экв) периодата может окислить до 2 г-экв группы OH [5,6], содержание вицинальных гидроксильных групп в керогене кукурсита можно оценить

лишь в 0,10-0,12 мг-экв/г, что составляет 4-5 % общего количества гидроксильных групп керогена. Поскольку вицинальные гидроксильные группы окисляются в примененных условиях практически полностью и в то же время возможно некоторое неспецифическое окисление, полученное значение правильнее рассматривать как максимальное.



Фиг. 1. Зависимость расхода периодата от продолжительности реакции.

### Выводы

1. Метод периодатного окисления применен к анализу керогена кукурсита с целью определения содержания вицинальных гидроксильных групп.

2. Показано, что количество вицинальных гидроксильных групп не превышает 5 % общего количества гидроксильных групп в керогене кукурсита.

### Литература

И. С. С. Семенов, Ю. И. Корнилова, Б. Е. Гуревич, Н. С. Орлова. Опыт обнаружения и определения функциональных групп в органическом веществе прибалтийских сланцев. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института переработки сланцев, вып. 3, 1955, стр. II.

2. А.Я. А а р н а, Э.Т. Л и п п м а а. О структуре керогена прибалтийских сланцев. Труды ТПИ, серия А, № 63, 1955, стр. 3.

3. А.Я. А а р н а, К.Э. У р о в. Исследование гидроксильных групп керогена сланца-кукерсита. Труды ТПИ, серия А, № 230, 1965, стр. 33.

4. А.С. Ф о м и н а, Л.Я. П о б у л ь, Э.А. Д е г - т е р е в а. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Изд. АН ЭССР, Таллин, 1965.

5. E. L. J a c k s o n. Periodic Acid Oxidation. "Organic Reactions", vol. 1, J. Wiley and Sons, New York, pp. 341-375, (1944).

6. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами (под ред. К.В. Бентлу, Я.М. Варшавского и И.Ф. Луценко), том 2. "Химия", М., 1967, стр. 307-321, 442-448.

7. Г у б е н - В е й л ь. Методы органической химии, том 2. Госуд. научно-техн. изд-во химической литературы. Москва, 1963, стр. 348-353.

8. Методы химии углеводов (под ред. Н.К. Кочеткова). "Мир", М., 1967, стр. 58-70, 467-478.

9. X. T. P a y d s e p p. О методе определения органической массы прибалтийских сланцев. Труды ТПИ, серия А, № 46, 1953.

V.Nekrasov, K.Urov

Application of the Periodic Acid Oxidation Technique  
for Investigation of Hydroxyl Groups of the Estonian  
Oil Shale Kerogen

Summary

The content of the vicinal hydroxyl groups in the organic matter of Estonian oil shale has been estimated by the application of the periodic acid oxidation procedure. It is established that the quantity of neighbouring hydroxyl groups in the kerogen does not exceed 0,10 - 0,12 mg-ekv. per gram, i.e. 4 - 5% of the total hydroxyl groups amount in the organic matter of the shale.



УДК 662.67

В.А. Колобов, С.Д. Степин, К.Э. Уров

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРЕ НАЧАЛА ПЕРЕСТРОЙКИ  
ОСНОВНОГО УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА КЕРОГЕНА  
КУКЕРСИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ

Преобразование макромолекулы керогена кукурсита под воздействием повышенных температур начинается в интервале 200 – 300 °С, при этом образуются вода, окислы углерода, сероводород, углеводородные газы, водород и небольшое количество жидких органических продуктов разложения. Однако выделение указанных продуктов термоллиза, могущее рассматриваться как результат отщепления гетероатомных функций и периферийных алкильных заместителей и дегидрогенизации керогена, не является прямым свидетельством фундаментальной перестройки его основного углеродного скелета. С другой стороны, при температуре 340 – 380 °С, когда имеет место активное битумообразование, сопровождающееся выделением значительного количества смолы, уже налицо глубокая и необратимая перестройка углеродного остова макромолекулы органического вещества сланца. При этом, однако, открытым остается вопрос, не являются ли такие внешние проявления разложения, как образование термобитума и смолы, результатом гораздо раньше начавшихся превращений в основной структуре керогена. Поэтому для суждения о температуре начала активной перестройки основной структуры керогена целесообразно выбрать признак, характеризующий собственно строение углеродного скелета керогена.

В настоящей работе сделана попытка использовать в качестве такого признака содержание С-метильных групп. Ис-

следования показывает, что термическое разложение многих полимеров сопровождается образованием значительного количества указанных группировок; это наблюдается в случае полистирола, полиэтилена, целлюлозы и др. [1]. Исключением не является и кероген кукерсита. Как явствует из табл. I, количество С-метильных групп возрастает при полукоксовании кукерсита примерно в 4 раза.

Т а б л и ц а I

Сравнительные данные о количестве С-метильных групп в керогене кукерсита и продуктах его полукоксования

Продукт термического разложения	Выход продукта, г/г керогена I)	Содержание С-метильных групп в продукте, мг-экв/г	Количество С-метильных групп в продукте, мг-экв/г керогена
Смола полукоксования	0,69	8,0 2)	5,5
Газ	0,13	21,8 3)	2,8
Вода разложения	0,05	1,2 4)	0,1
Полукок	0,13	-	-
Всего	1,00	-	8,4
Исходный кероген	1,00	2,1 5)	2,1

- 1) При конечной температуре 520 °С и скорости нагрева 14 град/мин по данным [2].
- 2) Принимая средний молекулярный вес смолы равным 250 [2] и считая, что молекула содержит в среднем 2 С-метильные группы.
- 3) Общее минимально возможное при наличии изомеров количество метильных групп на основе состава газа [2].
- 4) Приблизительно по данным о составе и выходе промышленных подсмольных вод [3].
- 5) По [4].

## Методика эксперимента и результаты

В опытах использовали концентрат кукерсита, приготовленный центрифугированием размолотого до 0,060 мм и обработанного 5 %-ной уксусной кислотой сланца из водных растворов хлористого кальция. Характеристика исходного сланца и полученного концентрата приведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Характеристика исходного сланца и его концентрата

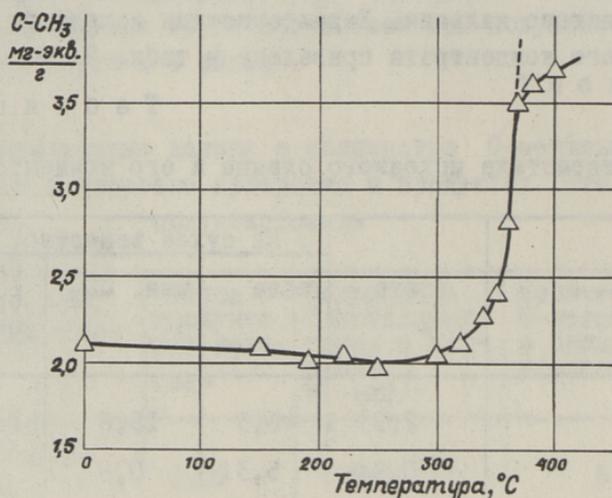
	Влага, %	На сухое вещество, %		
		зола	мин. CO <sub>2</sub>	условная органическая масса
Сланец	2,9	46,3	15,6	38,1
Концентрат	0,8	5,3	0,6	94,1

Навеску концентрата сланца около 1 г в стеклянной ампуле помещали в металлическую баню, нагретую до определенной температуры, и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Содержимое ампулы изолировалось от атмосферы посредством ртутного затвора; перед началом опыта, во избежание окисления керогена, система продувалась азотом. Содержание С-метильных групп в исходном концентрате и термически обработанных пробах определяли методом окисления хромовой кислотой в модификации Бартеля и Ла-Форжа [5] с увеличением навески вещества до 0,1 г.

Изменение содержания С-метильных групп в зависимости от температуры обработки керогена показано на фиг. 1.

Из представленной кривой явствует, что при выдержке керогена в течение 1 часа при температурах до 300–320 °С содержание С-метильных групп заметно не изменяется (небольшое уменьшение их количества может быть объяснено отщеплением неустойчивых ацильных и ангулярных метильных групп). При температуре 340–350 °С начинается преобразование углеродного скелета керогена с образованием значительного количества новых метильных групп. Замедление прироста количества указанных группировок при 380–400 °С является в оп-

ределенной степени кажущимся, так как вследствие небольших навесок керогена улавливание летучих продуктов было затруднено, и содержание С-метильных групп определяли только в твердом остатке разложения.



Фиг. 1. Зависимость содержания С-метильных групп в нелетучем остатке термической обработки керогена кукурсита от температуры.

Таким образом, основательная перестройка углеродного остова макромолекулы керогена с образованием новых С-метильных групп начинается при 340–350 °C, т.е. совпадает с температурой интенсивной битуминизации, заметно ее не опережая.

Резкое увеличение количества С-метильных групп в продуктах термического разложения как признак начала глубокого преобразования углеродного скелета может оказаться полезным также при исследовании начальных стадий термического разложения других твердых горючих ископаемых.

## В ы в о д ы

I. В качестве признака начала глубокой перестройки углеродного скелета органической массы твердых горючих ископаемых при их термическом разложении предложено использовать резкое увеличение количества С-метильных групп в продуктах разложения.

2. Показано, что преобразование углеродного остова керогена кукурсита с образованием заметного количества новых С-метильных групп начинается при температуре 340 - 350 °С.

### Л и т е р а т у р а

1. С. М а д о р с к и й. Термическое разложение органических полимеров. "Мир", Москва, 1967.
2. Термическая переработка сланца-кукурсита (под ред. проф. М.Я. Г у б е р г р и ц а). "Валгус", Таллин, 1966.
3. М.М. Б а р щ е в с к и й, Э.С. Б е з м о з г и н, Р.Н. Ш а п и р о. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат. Ленинград, 1963.
4. К.Э. У р о в, В.И. Л и т в и н о в с к а я, Э.И. С т о л е р. Определение количества С-метильных групп в органическом веществе горючих сланцев. Труды ТПИ, серия А, № 270, 1969, стр. 137-142.
5. В.М. Б е л и к о в. Количественное определение метильных групп, связанных с углеродом. Успехи химии, т.21, 1952, стр. 496.

V.Kolobov, S.Stepin, K.Urov

On the Initial Temperature of Rearrangement of  
Basic Structure of the Estonian Oil Shale Kerogen  
during Thermal Treatment

#### Summary

Since it is known that thermal destruction of many organic polymers is accompanied by the formation of a supplementary amount of carbon-bound methyl groups, it is proposed to use the phenomenon as indicator of the initial temperature for the fundamental rearrangement of the fossil fuels organic matter structure during thermal treatment.

It is established that in the case of Estonian oil shale the deep rearrangement of the organic substance with formation of new C-methyl groups begins at 340-350°C.



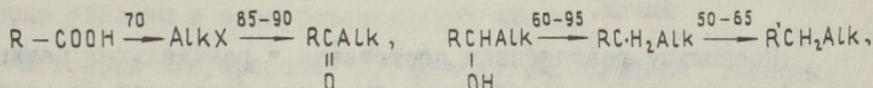
УДК 547.565.2.07

Ю.Э. Лилле, Л.А. Биттер, А.Г.Мурд

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СИНТЕЗА 5-АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ<sup>1)</sup>

Термическое разложение керогена сланца-кукерсита можно условно рассматривать как процесс синтеза 5-алкилрезорцинов, имеющих боковую цепь преимущественно в 5-положении ядра. Поэтому развитие химии 5-алкилрезорцинов, в том числе разработка эффективных методов их синтеза, приобретает особое значение для сланцепереработки.

Синтез 5-алкилрезорцинов с длинной алкильной цепью проводится в основном по схеме (на стрелках указаны выходы в %) [1, 2, 3, 4, 5]:



где R и R' - соответственно 3,5-диметокси- и 3,5-дигидрокси-фенильный радикал,

X - производные карбоксильной группы или альдегидная группа,

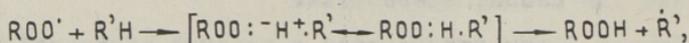
Alk - алкильный радикал.

Исходное вещество получается из 3,5-дигидроксibenзойной кислоты, синтезируемой путем сульфирования с последующим щелочным плавлением из бензойной кислоты. В работе [6] удалось получить 3,5-дигидроксибензилалкилкетоны путем реакции хлорангидрида 3,5-диацетоксибензойной кислоты с диалкилами кадмия с выходом 35-55 % на исходную 3,5-дигидроксибензойную кислоту. Получение 5-алкилрезорцинов из этих кетонов весьма заманчиво, поскольку отпадает необходимость деметилирования. Но для этого необходимо изыскать приемлемый препаративный способ восстановления 3,5-дигидро-

<sup>1)</sup> Работа выполнена в Институте сланцев, г. Кохтла-Ярве.

ксифенилалкилкетон<sup>ов</sup> без защиты гидроксильных групп. В данном исследовании мы попытались выяснить целесообразность применения диалкилов кадмия при получении 5-алкилрезорцинов из 3,5-дигидроокси- и 3,5-диметоксибензойной кислот, а также найти более удобный метод для получения последних.

В сланцевых водорастворимых алкилрезорцинах содержится до 25 % 5-метилрезорцина [7] и разработаны методы для его выделения [8,9]. Поэтому мы попытались получить диметокси- и диацетоксибензойные кислоты окислением эфиров 5-метилрезорцина. Окисление метильных групп в ароматических углеводородах хорошо проработано, и разработаны эффективные каталитические системы для инициирования цепной реакции окисления [10, 11]. При развитии цепи имеет особое значение реакция с перекисными радикалами. На основе общего механизма окисления [12] переходное состояние этой реакции в нашем случае может быть изображено так:



где  $R'^{\cdot}$  - 3,5-диметокси- или 3,5-диацетоксибензильный радикал.

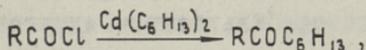
Поскольку реакционная постоянная в радикальных реакциях обыкновенно имеет небольшое значение (например, в вышеуказанной реакции в случае изопропилбензола  $\rho = -0,43$  [12], то влияние заместителей на реакционный центр относительно небольшое (значения индукционных постоянных  $\sigma$  для метоксильной и ацетоксильной группы, стоящих в м-положении, соответственно равно 0,11 и 0,39). Как и следовало ожидать, реакция окисления метильной группы в эфирах 5-метилрезорцина протекала легко в присутствии известной каталитической системы уксуснокислый кобальт-бромистый натрий - метилэтилкетон и при температуре 95 °C. Однако применение этой реакции в препаративных целях осложняется ввиду образования ингибитора окисления в процессе получения и хранения исходных эфиров. Окислялись всегда лишь свежеректифицированные эфиры, причем добавление ингибированного эфира к толуолу приводило к торможению окисления последнего. Очистка путем фильтрования через слой окиси алюминия не давала положительного эффекта. Выяснилось, что ингибитор не является

Фенольным (добавление монометилового эфира резорцина не тормозило процесс), однако его природу не удалось установить.

Выход 3,5-диметоксибензойной кислоты с содержанием основного вещества с 98 % составил 60 %, а выход 3,5-диациетоксибензойной кислоты (88 %-ный) - 45 %. Ввиду особенной чувствительности процесс для получения последней кислоты окислением молекулярным кислородом пока нельзя рекомендовать, однако получение 3,5-диметоксибензойной кислоты по разработанному способу значительно проще по сравнению с получением из бензойной кислоты. Наши попытки окисления диметилового эфира 5-метилрезорцина химически связанным кислородом [13] не дали положительного результата (выход сильно загрязненного целевого продукта ниже 20 %).

В трех независимых синтезах 3,5-дигидроксибензилгексилкетон получался по методике [6] с выходом 40 % на 3,5-дигидроксибензойную кислоту. Это несколько ниже, чем в оригинальной работе (53 %). Частично это может быть объяснено содержанием 3-оксибензойной кислоты в нашей исходной 3,5-дигидроксибензойной кислоте (10-15 %). При синтезе кетона в оригинальной методике были сделаны некоторые изменения, которые указаны в экспериментальной части.

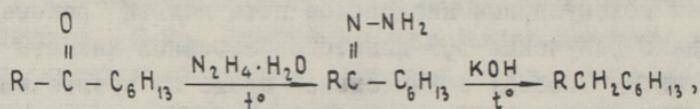
Методика хлорирования 3,5-диметоксибензойной кислоты в кипящем хлористом тиониле оказалась непригодной, так как при этом получался вязкий, темный, иногда даже обугленный продукт. Целесообразнее хлорировать в бензоле, в присутствии пиридина при температуре 0 - 20 °C. Применение же в качестве растворителя ацетилхлорида не дало положительного результата. При конденсации хлорангидрида 3,5-диметоксибензойной кислоты с дигексилкадмием получался 3,5-диметоксифенилгексилкетон с выходом 80 %



где R - диметоксифенильный радикал.

Известно, что фенолкетоны восстанавливаются, в основном, гидразингидратом (по Кижнеру-Вольфу) действием амальгированного цинка в соляной кислоте (по Клемменсену) или молекулярным водородом. В первом случае сильнощелочная реакционная смесь нагревается до 200 °C и поэтому этим путем

восстанавливают фенолкетоны с защищенными гидроксильными группами [14]. Однако при получении 5-н-пентил- и 5-н-гептилрезорцинов через соответствующие циклогександионы - 3,5 последние ароматизировались действием щелочи при температуре 250 °С [15,16]. Поэтому мы попытались восстановить 3,5-дигидроксибензилгексилкетон гидразингидратом по методике Хуан-Минлона [17].



где R - 3,5-дигидроксибензильный радикал.

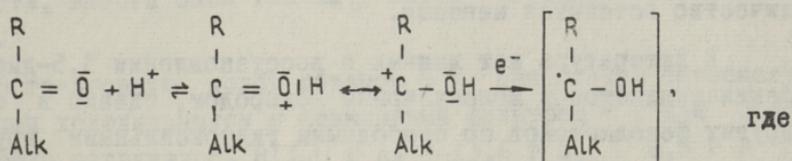
Восстановление протекало гладко и выход перегонного 5-н-гептилрезорцина составлял 83 % на исходный кетон.

Из опыта восстановления ряда 2,4-диоксибензилалкилкетонов [18] и 3,5-диоксибензилгексилкетона по Клемменсену вытекало, что характерным свойством последнего является образование продуктов уплотнения и зависимость состава продукта от условий реакции. При восстановлении чистого кристаллического 3,5-диоксибензилгексилкетона без растворителя получилось 20 % целевого продукта, такое же количество более легких продуктов и 60 % неперегоняемого продукта уплотнения. Восстанавливая в этих же условиях сырой 3,5-диацетоксибензилгексилкетон, содержащий 20 % бензола, целевого продукта получалось 10 %, а остальная часть представляла собой продукт конденсации (в этом случае одновременно с восстановлением происходил гидролиз ацетоксигрупп). Образование легких продуктов в первом случае не может быть объяснено термическим разложением 5-н-гептилрезорцина в ходе перегонки. Специальные опыты по его нагреву в стеклянных ампулах в атмосфере инертного газа при температуре 250 °С в течение 6 часов показали его стабильность. С другой стороны, образование более легких по сравнению с исходным кетоном продуктов, наблюдалось и при восстановлении 3,5-диметоксибензилгексилкетона. В гомогенном растворе этилового спирта реакция восстановления протекала по иному пути - максимум кетона - при 300-350 нм в его УФ-спектре исчез и появился новый максимум при 250-270 нм (вместо ожидаемого при 270-285 нм для 5-н-гептилрезорцина). Возможно, что в этиловом спирте в боковой цепи образовалась двойная связь конъюгированная с ядром.

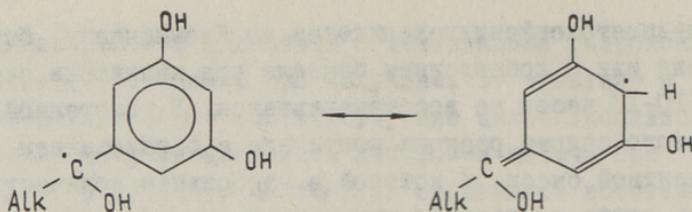
3,5-диметоксифенилгексилкетон по Клемменсену без растворителя или с добавлением бензола при кипячении смеси в течение 10-13 часов не восстанавливался. В гомогенной среде этилового спирта реакция протекала с образованием многокомпонентной смеси, в которой в наибольшем количестве содержались опять компоненты с характерным максимумом при 260 нм в УФ-спектре. Восстановлению подвергался также газохроматографически очищенный кетон и была получена такая же смесь продуктов.

Судя по УФ-спектру суммарного продукта восстановления при комнатной температуре в течение 210 часов реакция дала такой же результат. Восстановление в двухфазной системе по видоизмененной методике также не дало положительного эффекта.

Образование продукта уплотнения и двойной связи в боковой цепи в случае 3,5-замещенных арилалкилкетонов может быть объяснено на основе общего механизма восстановления в кислой среде на поверхности амальгированного цинка [19].



в нашем случае, R есть 2,4-дигидроксифенильный (I), 3,5-дигидроксифенильный (II) или 3,5-диметоксифенильный (III) радикалы. В случае R = I, благодаря высокому отрицательному заряду на углеродном атоме ядра, связанного с нуклеофильным углеродным атомом сопряженной кислоты, последняя легко отдает гидроксильную группу и на свободное место поступает гидрид-ион с поверхности металла. В результате этого возникает нормальный продукт восстановления с насыщенной цепью. В случае R = II предпосылки для анионидного отрыва гидроксильной группы меньше и поэтому образуется свободный радикал, стабилизируемый с образованием хиноидных структур. Например:



Далее из подобных радикалов образуется продукт уплотнения. Вещества с радикалами I или II отличаются также по растворимости, поскольку в первом имеется внутримолекулярная водородная связь (об этом свидетельствует сдвиг полосы карбонильной группы на  $20 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре). В случае  $R = \text{III}$  растворимость в водной фазе слишком низкая, а в спиртовом растворе (также в случае  $R = \text{II}$ ), вследствие высокой концентрации сопряженной кислоты, на поверхности металла после отрыва гидроксильной группы имеет место внутримолекулярное перемещение гидрид-иона из  $\alpha$ -положения, в результате чего может возникнуть конъюгированная с ядром двойная связь. Среди легких продуктов восстановления могут быть полностью гидрированные структуры, однако их количество останется неясным.

В литературе нет данных о восстановлении 3,5-диокси-фенилалкилкетонов молекулярным водородом, однако в случае других фенолкетонов со свободными гидроксильными группами этот метод применяли с переменным успехом [20,21,22]. Ввиду высокой чувствительности метода относительно способа приготовления катализатора этот метод нами не испытывался. Алюмогидрид лития, примененный успешно при восстановлении кетонов пространственно затрудненных фенолов [23] в нашем случае не дал целевого продукта.

На основе проделанной работы по синтезу 5-алкилрезорцинов из 3,5-дигидроксибензойной и 3,5-диметоксibenзойной кислот с применением для введения алкильной цепи диалкилов кадмия получают общие выходы 30-35%. Эти выходы на одном уровне [5] или значительно выше [1-4] уже имеющихся методов. Однако по сравнению с синтезом через 3,5-диметоксифенилалкилметанол [5], изученные нами методы проще (состоят из меньшего числа ступеней). Отметим, что метод синтеза через циклогександионы -3,5 [24,25] в случае длинных алкильных цепей не изучен, а при  $\text{Alk} = \text{CH}_3 \div \text{C}_3\text{H}_7$  по

сравнению с вышеотмеченными методами дает более низкие выходы.

### Экспериментальная часть

3,5-диметоксибензойная кислота (I). 100 г 5-метилрезорцина ( $67\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  фирмы "Мелск") метилируется диметилсульфатом при  $\text{pH} = 9,0 - 9,5$  и температуре  $50-60^\circ\text{C}$ . После разложения избытка реагента диметиловый эфир (II) экстрагировался из щелочной реакционной смеси эфиром, экстракт промывался два раза щелочью, водой, сушился над сернокислым натрием и отгонялся экстрагент. Выход 109,0 г. II не удалось определить свободной гидроксильной группы цветной реакцией с 4-аминоантипирином (чувствительность  $2 \cdot 10^{-4} \%$ ).

89,9г II ректифицировалось в колонне с высотой насадки 380 мм (спирали из нихрома) при флегмовом числе 10:1 и остаточном давлении 7 мм рт.ст. Выход ректификата 87,8 г. 4,45 г сырого продукта II промывалось при помощи 40 мл сухого гексана через 50 г окиси алюминия (марка "ч", второй степени активности, высота слоя 130 мм), затем отгонялся гексан в вакууме.

В трехгорлую колбу объемом 5 л, снабженную термометром, обратным холодильником и стеклянным фильтром № I для подачи кислорода загружалось 813,0 г А,<sup>I)</sup> 13,6 г Б, 6,8 г В и 14,7 г Г. Температура смеси поднималась при помощи инфракрасной лампы мощностью 500 вт до  $95 \pm 2^\circ\text{C}$ , прибавлялось 32,7 г II и смесь продувалась кислородом со скоростью 35 л в час в течение 3,5 часов. После этого I осаждался прибавлением 15 %-ного раствора хлористого натрия в соотношении 1:5. Сырая кислота промывалась на фильтре эфиром до серо-белого цвета. Получалось 23,4 г (59,7 %) твердого вещества с точкой плавления  $179,5-180^\circ\text{C}$  (ожидаемая  $185-186^\circ\text{C}$ ). Идентичность полученной кислоты продукту I была доказана УФ-спектром. Чистота по методу газо-жидностной хроматографии (ГЖХ) - 98 %. Значения  $t_R$  примесей: 0,22 (II), 4,15, 4,52.

3,5-диацетоксибензойная кислота (III). 200 г 5-метилрезорцина ацетилировали по известной методике уксусным ангид-

I) А-ледяная уксусная кислота, Б-уксуснокислый кобальт, В-NaBr, Г-метилэтилкетон.

ридом (выход 98,7 %) и ректифицировали в колонне с 17 теоретическими тарелками (по смеси бензола с четыреххлористым углеродом) при флегмовом числе 30:1. Выход ректифицированного диуксусного эфира (IV) от загрузки - 82 %.

Окисление 1,04 г IV проводилось аналогично окислению I в реакционной трубке при концентрации его в растворителе 1,5 %. После этого реакционная смесь выпаривалась почти досуха, растворялась в воде и затем продукт экстрагировался эфиром. Экстракт сушился над серно-кислым натрием и соль-вент удалялся в вакууме. Сырая кислота промывалась бензолом (7 мл/г). Было получено 0,54 г белого вещества (V) с точкой плавления 156 ° (ожидаемая 160 °C). Чистота по ГЖХ - 88 %, значения  $t_R$  примесей: 0,19, 0,25 (IV), 0,37, 0,59. Далее 10-100 г 3,5-дигидроксibenзойной кислоты (V), полученной по [26] и содержащей по данным ГЖХ 10-15 % 3-оксibenзойной кислоты ( $t_R = 0,40$ ) ацетилировали по [6] уксусным ангидридом. Выход перекристаллизованной VI составлял 65-70 %, чистота по ГЖХ - выше 99 %.

3,5-дигидроксибензилгексилкетон (VI). 25-50 г VII хлорировали в кипящем бензоле при 20 %-ном избытке хлористого тионила в течение 4 часов. После удаления бензола в вакууме выход хлорангидрида 3,5-диацетоксибензойной кислоты (VII) с точкой плавления 83-85 °C (ожидаемая 84-88 °C) составлял 100 %. 15-53 г VII конденсировали по [6] с дигексилкадмием, изготовленным через бромистый гексилмагний по [27]. Выход сырого 3,5-диацетоксибензилгексилкетона (VIII) составлял 100 %. Содержание целевого вещества по ГЖХ - 77 %, значение  $t_R$  примесей: 1,43, 2,57, 2,16. Сырой VIII гидролизывался в растворе 5 %-ной гидроокиси натрия при температуре кипения в течение 4 часов и продукт перекристаллизовывался в смеси бензола и петролейного эфира (70-100 °C) в соотношении 1 : 1 (количество растворителя 11,5 мл на г). Выход кристаллического VI с точкой плавления 88-89 °C (ожидаемая 94 °C) на VII составлял 55-60 %. Чистота по ГЖХ ~ 100 %.

3,5-диметоксибензилгексилкетон (IX). 29,7 г I добавляли 360 мм сухого бензола и 16,8 мл свежеперегнанного пиридина. После охлаждения до 2 °C прибавляли по каплям свежеперегнаный хлористый тионил (14,3 мл) и перемешивали в атмосфере аргона при температуре 15-20 °C в течение часа. Со-

держание хлорангидрида 3,5-диметоксибензойной кислоты (X) в продукте реакции составляло по ГХХ 94 % ( $t_R$  примеси I,3). После фильтрования через стеклянный фильтр X конденсировали с дигексилкадмием по [6]. После обработки реакционной смеси разбавленной серной кислотой выпало небольшое количество (2,8 г) I. Затем слой промывался раствором углекислого натрия, высушивался и из него удалялся бензол в вакууме. В результате было получено 42,9 (II2 %) коричневой вязкой жидкости (IX), содержащей по данным ГХХ 73 % целевого вещества. (значения  $t_R$  примесей 0,08, 0,14, 0,20, 0,23 и 0,74). В УФ-спектре газохроматографической очищенной IX максимумы при 256-270 и 310-330 нм.

5-н-гептилрезорцин (XI). В смесь 10,0 г УI и 6,9 г гидразингидрата (85 %-ный) прибавляли 10,2 г измельченной гидроокиси калия и 40,4 г триэтиленгликоля. Реакционная смесь нагревалась при температуре 175 °С до прекращения выделения азота. Охлажденная подкисленная реакционная смесь экстрагировалась эфиром и после отгонки последнего было получено 10,2 г сырого XI. После перегонки при остаточном давлении 2 мм рт.ст. (температура нагревательной бани 178-180 °) получили 7,7 г (83 % от УI) XI. В его ИК-спектре характерные линии при 690, 840, 1150 и 1600-1620  $\text{см}^{-1}$ . Чистота по методу ГХХ 100 %. После перекристаллизации из кипящей воды получались белые кристаллы с точкой плавления 57-58 °С (гидрат), а после хранения над серной кислотой - 47,5 °С (безводный).

Восстановление УI, УШ и IX проводили по [28]. За ходом процесса велось наблюдение по уменьшению максимума выше 300 нм в УФ-спектре. Продукты анализировались методом ГХХ.

Анализ методом ГХХ. Все анализы выполнялись на хроматографе СС-1С фирмы Шимадзу. В качестве разделяющих фаз применялись апезоны марки М, L и силиконовое масло марки Е-30. Был использован пламенно-ионизационный детектор. Температура в испарителе и в блоке детекторов - 250 °С. При препаративной очистке вещества IX применялась колонна размером 1,0 x 37,5 см. Вещества I и Ш метилировались до анализа по общеизвестной методике диазометаном, а вещество У триметилсилилировалось гексаметилдисилазаном. Все значения

$t_R$  примесей даны относительно целевого вещества (если не указано другого стандарта).

## В ы в о д ы

1. Показано, что при окислении диметилового эфира 5-метилрезорцина молекулярным кислородом получается 3,5-диметоксибензойная кислота с выходом до 60 %.

2. Установлено, что при синтезе 5-алкилрезорцинов из 3,5-дигидроксибензойной и 3,5-диметоксибензойной кислот с введением алкильной цепи с помощью диалкилов кадмия общие выходы достигают 30-35 %. При этом 3,5-дигидроксифенилгексилкетон восстанавливается гидразингидратом с выходом 80 - 85 %.

3. Выяснено, что реакция восстановления 3,5-дигидрокси-фенил- и 3,5-диметоксифенилалкилкетонов по Клемменсену, в противоположность восстановлению 2,4-дигидроксифенилалкилкетонов, непригодна для препаративных целей.

## Л и т е р а т у р а

1. S.M. S u t e r, A.W. W e s t o n. J. Am. Chem. Soc. 61, 232 (1939).
2. R. A d a m s a.o. J. Am. Chem. Soc. 63, 1972 (1941).
3. R. A d a m s a.o. J. Am. Chem. Soc. 64, 694(1942).
4. J.H.P. Т у м а н. Czech. Chem. Comm., 32, 982(1967).
5. E. W e n k e r t a.o. J. Org. Chem., 29, 435 (1964).
6. R. H u l s, A. H u b e r t. Bull. Soc. Chim. Belg., 65, 596 (1956).
7. Ю.Э. Л и л л е, Х.А. К у н д е л ь. Сб. "Добыча и переработка горючих сланцев", Недра, вып. 16, Л., 1967, стр. 186.
8. А.А. Р я т с е п, Э.К. Х а л л и к. Там же, Недра, вып. 18, Л., 1969, стр. 134.

9. Ю. Л и л л е и др. Изв. АН ЭССР. Химия, Геология, 18, 359(1969).

10. W. T. B r i l l. Ind. Eng. Chem. 52, 837 (1960).

11. Т. А. Т ю р и ч е в а. Разработка метода получения фталевых и метилфталевых кислот. Диссертация. Московский институт тонкой химической технологии им. В.И.Ломоносова, М., 1967.

12. G. A. R u s s e l l. J. Chem. Education, 36, 111 (1959).

13. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. X, Springer-Verlag, Berlin, 1927, S. 405 (195).

14. D. J. C r a m, F. W. C r a n z. Am. Chem. Soc., 72, 600 (1950).

15. G. K o l l e r, E. K r a k a u e r. Monatsh. 53/54, 931 (1929).

16. G. A s a h i n a, Asano J. Chem. Ber., 66, 689(1933).

17. Общий практикум по органической химии, перевод с немецкого. Под. ред. А.Н. Коста, М., Мир, 1963, стр. 426.

18. Ю. Л и л л е, Л. Б и т т е р, У. П е й н а р. В сб. "Добыча и переработка горючих сланцев", Недра, вып. 18, Л., 1969, стр. 127.

19. D. S t a s c h e w s k y. Angew. Chem. 71, 726(1959).

20. S. L a n d a, Macak J. Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 766 (1960).

21. W. B a k e r a.o. J. Chem. Soc., 2834 (1949).

22. J. C. B e l l a.o. J. Chem. Soc., 1544 (1937).

23. А. А. В о л о д к и н и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 409.

24. R. M. A n k e r, A. H. C o o k. J. Chem. Soc., 3120 (1945).

25. Р. Э. В а л ь т е р, О. Я. Н е й л а н д. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 710.

26. Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Изд-во ИЛ, М., 1952, стр. 222.

27. Н. И. Ш е в е р д и н а, К. А. К о ч е ш к о в. Методы элементно-органической химии. Цинк, кадмий. Наука, М., 1964, стр. 150-184.

28. Органические реакции. Сб. I, Изд-во ИЛ, М., 1948, стр. 194-209.

Ü.Lille, L.Bitter, A.Murd

Synthesis of 5-alkylresorcinols

Summary

Autoxidation of 3,5-dimethoxytoluene has yielded 3,5-dimethoxybenzoic acid. 5-n-Heptylresorcinol was prepared by coupling 3,5-diacetoxy - and 3,5-dimetoxybenzoic acid chloride with dialkylcadmium, followed by reduction of the ketone formed. Mechanism of by-product formation by Clemmensen reduction was discussed.

УДК 665.7.032.57-404:543.42

Ю.Э. Лилле, У.Л. Пейнар, Л.А. Биттер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОАЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ  
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <sup>1)</sup>

В последнее время синтезирован ряд 2-, 4- и 5- замещенных алкилрезорцинов, содержащих до 9 атомов углерода в алкильной боковой цепи [1,2,3]. Исследование инфракрасных (ИК) спектров этих веществ, а также ряда спектров, опубликованных в литературе [4,5,6], позволило найти общие закономерности в спектрах каждого ряда веществ. В настоящей статье приводятся обобщенные данные для определения структуры моноалкилрезорцинов (АР) на основе ИК-спектров.

Чистота исходных АР охарактеризована в упомянутых выше работах. Все спектры были сняты на приборе ИКС-14. Условия снятия спектров были следующими:

Область спектра, $\text{см}^{-1}$	Скорость развертки, мм в мин.	Скорость бумаги, мм в мин.	Ширина щели, мм
670-2000	58	25	0,782 (при $700 \text{ см}^{-1}$ )
2000-4000	132	25-100	0,088 (при $2500 \text{ см}^{-1}$ )
6000-9000	109	6	0,154 (при $3853 \text{ см}^{-1}$ )

В области  $670-2000 \text{ см}^{-1}$  спектры снимались в таблетках бромистого калия. Содержание фенола составляло примерно 0,3-0,5 % при толщине таблетки 0,5-1,0 мм. Однако было найдено, что положение полос в этой области спектра мало зави-

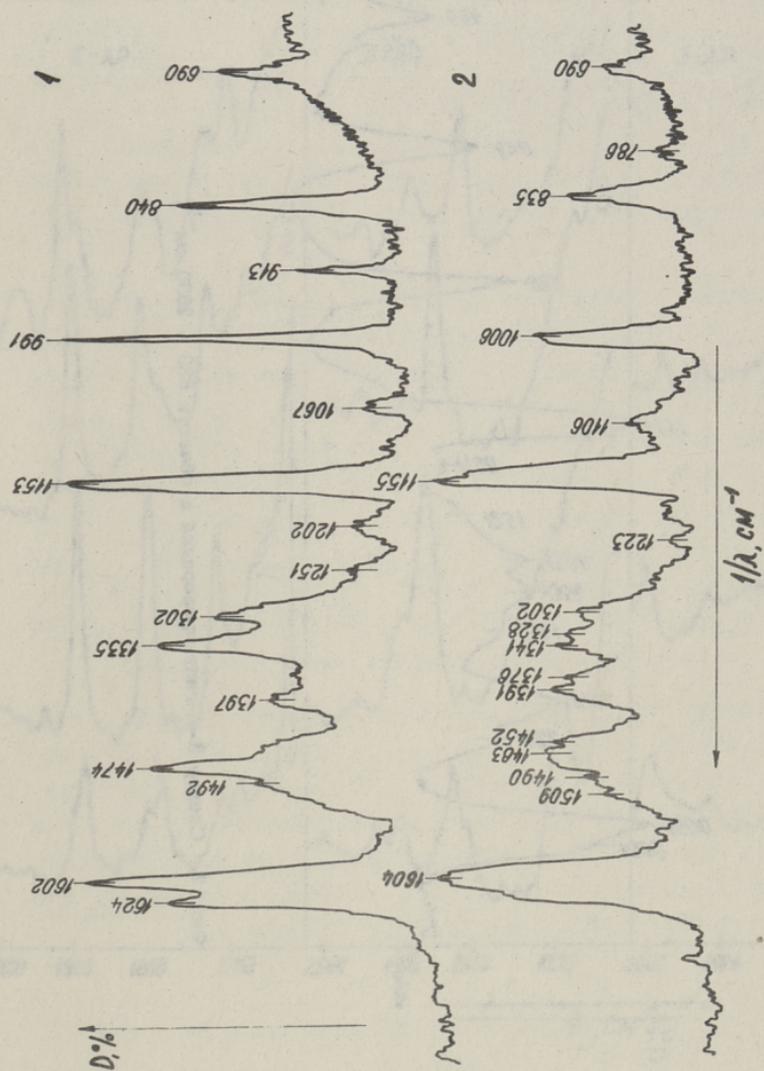
1) Работа выполнена в Институте сланцев, г.Кохтла-Ярве.

сит от агрегатного состояния вещества. В области 2000-4000 и 6000-9000  $\text{см}^{-1}$  спектры снимались в растворе четыреххлористого углерода (при концентрации С примерно 0,2 и 2 %, а толщина слоя  $l$  0,1-0,5 и 10,0  $\text{см}$  соответственно). Для градуировки шкалы прибора по длинам волн применялись полистирол (670-4000  $\text{см}^{-1}$ ) и хлороформ (6000 - 9000  $\text{см}^{-1}$ ) При количественных измерениях использовался метод базовой линии. Поправка к интенсивности, учитывающая конечную ширину щели прибора, не учитывалась. Неполностью разделенные полосы в области 2800-3000  $\text{см}^{-1}$  разложились на основе симметрии на составляющие (однако учет перекрывания был существенным лишь для пропилрезорцинов). Повторные измерения интенсивности полосы около 2930  $\text{см}^{-1}$  в спектре 2-бутилрезорцина показали удовлетворительную воспроизводимость результатов (колебания ниже 10 %).

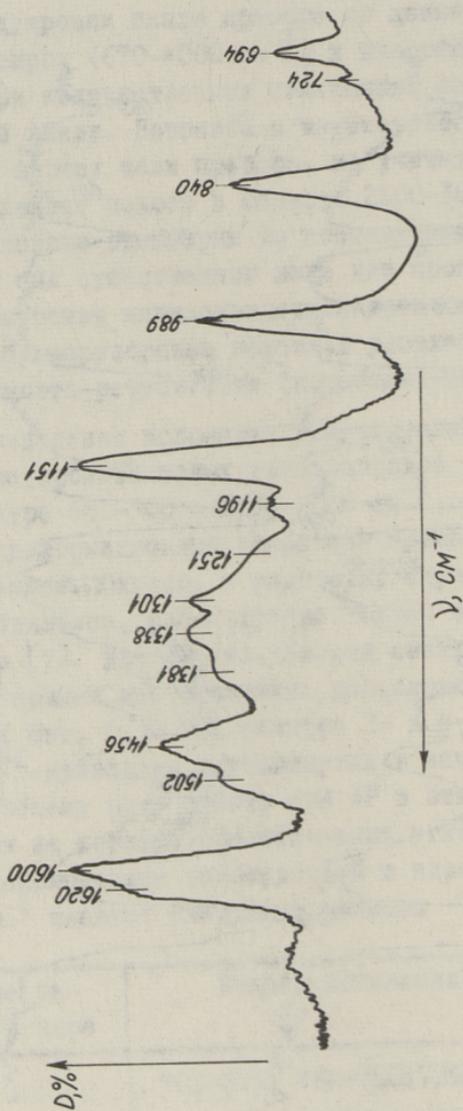
Для определения положения заместителей в бензольном ядре в случае ароматических углеводородов используются области спектра 680-900 и 1650-2000  $\text{см}^{-1}$ , содержащие неплоскостные деформационные колебания ароматических C-H ( $\text{C}_{ar}-\text{H}$ ) связей. Однако, в некоторых случаях, например, для метоксибензолов, рассмотрение только этих областей недостаточно [7]. Для AP эти области спектра являются также характерными для различных расположений заместителей в ядре (фиг. 1, 2, 3, спектры 2- и 4-AP в области 670-1650  $\text{см}^{-1}$  приведены в упомянутых в начале статьи работах). По общему виду спектр для AP в этих областях довольно похож на спектры ароматических углеводородов (AU) с тем же расположением заместителей в ядре. В области 670 -900  $\text{см}^{-1}$  имеются следующие полосы.

Расположение заместителей в ядре	Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$	
	AU	AP
I,2,3-	705-745, 760-780;	725-735, 780-790
I,2,4-	805-825, 870-885;	780-790, 835-845
I,3,5-	680-700, 830-850;	680-695, 830-840

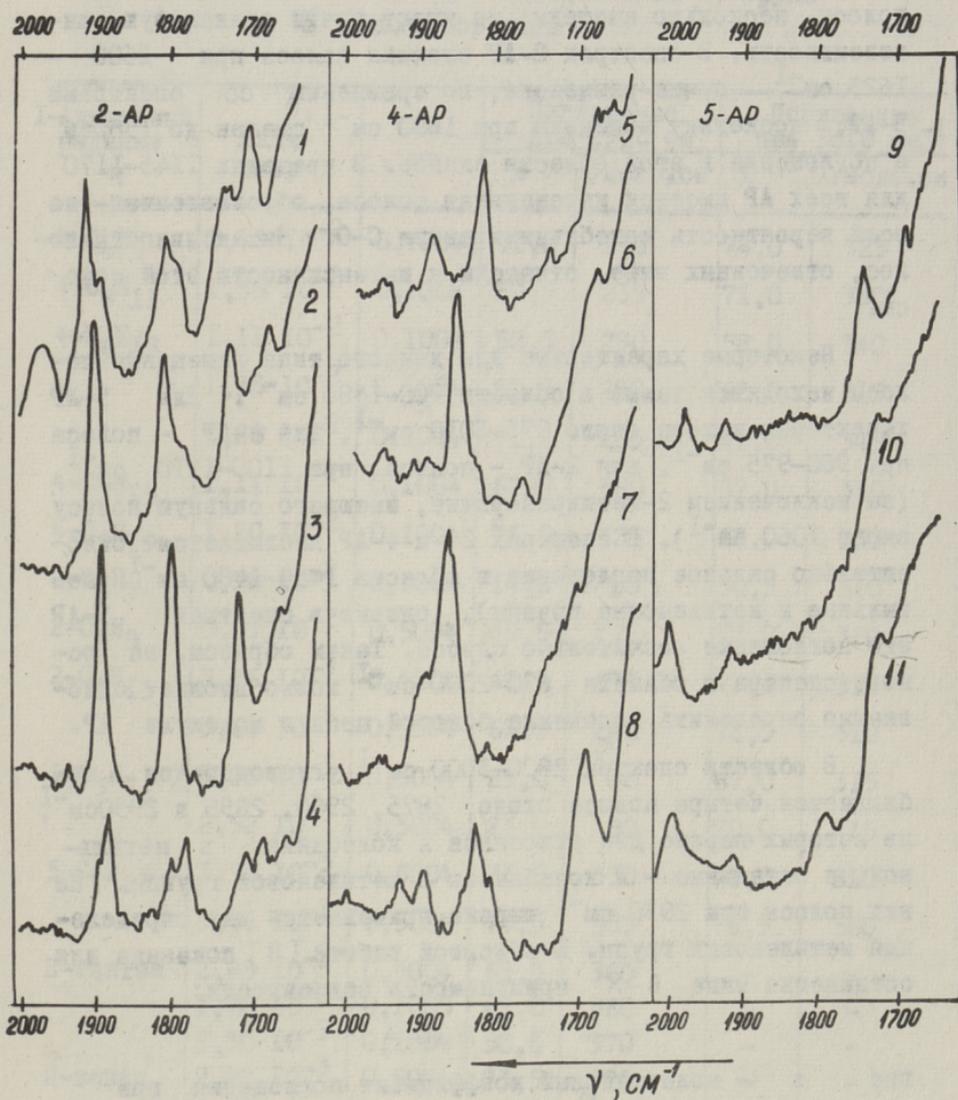
Известно, что метиленовые группы поглощают при 722  $\text{см}^{-1}$ , однако в AP их поглощение при этой частоте весьма слабое. Весьма характерной для расположения заместите-



Фиг. 1. Спектры 5-этилрезорцина (1) и 5-н-пропилрезорцина (2) в области 880 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ .



Фиг. 2. Спектр 5-этилрезорцина в области 680 - 2850 см<sup>-1</sup>.



Фиг. 3. Спектр алкилрезорцинов в области  $1600 - 2000 \text{ см}^{-1}$ .  
 1-2-метил-, 2-2-н-пропил-, 3-2-н-бутил-, 4-2-н-гексил-,  
 5-4-метил-, 6-4-этил-, 7-4-н-гексил-, 8-4-н-гептил-,  
 9-5-метил-, 10-5-этил-, 11-5-н-пропилрезорцин.

лей в ядре является также область спектра  $1490-1630 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями углеродного скелета кольца. Для 5-АР характерно интенсивное поглощение при  $1600-1625$  и значительно более слабое при  $1490-1510 \text{ см}^{-1}$ . Для 4-АР эти полосы несколько смещены, но имеют почти одинаковую интенсивность. В спектрах 2-АР сложная полоса при  $1600 - 1625 \text{ см}^{-1}$  лучше разделена, по сравнению со спектрами 5-АР, поскольку максимум при  $1600 \text{ см}^{-1}$  смещен до  $1580 \text{ см}^{-1}$  и поглощение в этой области слабее. В пределах  $1145-1170$  для всех АР имеется интенсивная полоса, обусловленная по всей вероятности колебаниями связи C-O. Интенсивности полос, отмеченных выше, отнесены к интенсивности этой полосы.

Некоторые характерные для данного типа замещения полосы находятся также в области  $900-1480 \text{ см}^{-1}$ . Для 5-АР характерна полоса около  $975-1010 \text{ см}^{-1}$ , для 4-АР - полоса при  $960-975 \text{ см}^{-1}$ , для 2-АР - полоса при  $1100-1110 \text{ см}^{-1}$  (за исключением 2-метилрезорцина, имеющего сильную полосу около  $1060 \text{ см}^{-1}$ ). В спектрах 2- и 4-АР наблюдается относительно сильное поглощение в области  $1450-1480 \text{ см}^{-1}$  (метильные и метиленовые группы), однако в спектрах 5-АР это поглощение значительно слабее. Таким образом, на основе спектра в области  $670-2000 \text{ см}^{-1}$  можно вполне однозначно определить положение боковой цепи в молекуле АР.

В области спектра  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$  углеводородов наблюдается четыре полосы около  $2875, 2960, 2855$  и  $2930 \text{ см}^{-1}$ , из которых первые две относятся к колебаниям в метильной, а остальные - к колебаниям в метиленовой группе. Из них полоса при  $2930 \text{ см}^{-1}$  широко применяется для определения метиленовых групп. В обзорной работе [8] показана для соединения типа R-X применимость зависимости:

$$\varepsilon = 75 \cdot n - A,$$

где  $\varepsilon$  - молекулярный коэффициент поглощения при  $2930 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda/\text{моль.см}$ ,  
 $n$  - число метиленовых групп в молекуле,  
 $A$  - коэффициент.

Число 75 равно поглощению одной метиленовой группы в n-алканах, а величина A характеризует влияние заместителя X на интенсивность ближайших к нему метиленовых групп.

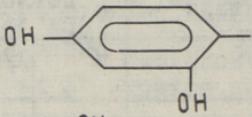
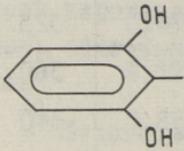
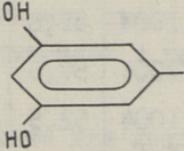
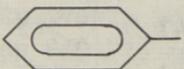
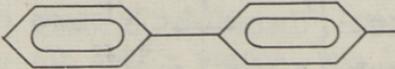
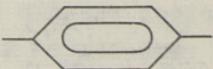
Т а б л и ц а I

Результаты измерений поглощения метиленовых  
( $2930 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильных ( $3610 \text{ см}^{-1}$ ) групп  
в алкилрезорцинах

Алкильный радикал R	C, МОЛЬ ЛИТР	l, СМ	Поглощение при $2930 \text{ см}^{-1}$		Поглощение $3610 \text{ см}^{-1}$	
			%	$\lambda/\text{МОЛЬ} \cdot \text{СМ}$	%	$\lambda/\text{МОЛЬ} \cdot \text{СМ}$
4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$1,79 \cdot 10^{-2}$	0,1004	51,0	170	74,0	325
4-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,1004	57,5	235	71,0	360
4-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$1,11 \cdot 10^{-2}$	0,1004	52,5	290	58,0	340
	$1,33 \cdot 10^{-2}$	0,1004	57,5	280	62,0	315
	$0,80 \cdot 10^{-2}$	0,1004	41,0	285	47,0	345
4-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	$1,11 \cdot 10^{-2}$	0,1004	62,0	380	57,0	330
4-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	$1,20 \cdot 10^{-2}$	0,1004	76,5	525	62,0	350
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$0,98 \cdot 10^{-2}$	0,1004	14,0	65	50,5	310
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$0,89 \cdot 10^{-2}$	0,5004	39,5	125	77,0	360
2-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$3,46 \cdot 10^{-3}$	0,5004	60,5	235	71,0	310
	$3,64 \cdot 10^{-3}$	0,5004	63,5	240	72,5	310
5-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$3,05 \cdot 10^{-3}$	0,5004	25,0	80	67,0	315
	$2,52 \cdot 10^{-3}$	0,5004	23,0	90	70,0	415
5-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	$3,50 \cdot 10^{-3}$	0,5004	73,5	330	71,0	310
	$3,46 \cdot 10^{-3}$	0,5004	73,5	335	76,5	360
Н-гептан	$2,85 \cdot 10^{-3}$	0,5004	69,5	360	-	-
	$1,78 \cdot 10^{-2}$	0,1005	69,0	380	-	-
	$8,30 \cdot 10^{-3}$	0,1004	50,5	370	-	-
Н-нонан	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,5004	73,5	520	-	-

Результаты наших измерений (табл. I) также могут быть представлены этим уравнением, при условии, что  $n \geq 3$ . В таблице 2 приводятся значения величины A для AP и для сравнения некоторые значения этой величины из вышеупомянутой работы.

Значения величины А для некоторых заместителей  
в соединениях типа R - X

X	A
	70
 , 	120
 , 	60 <sup>x)</sup>
	120 <sup>x)</sup>

x) данные из работы [8]

В AP количество метиленовых групп может быть определено с точностью до одной группы. Учитывая, что ароматическое кольцо влияет на каждый радикал R, то могут быть получены также приблизительные значения величины А для ди- и триалкилрезорцинов.

Исследование области спектра 3200–3700 см<sup>-1</sup> содержащей полосы, обусловленные валентными колебаниями гидроксильной группы, позволяет судить о наличии или отсутствии внутримолекулярной водородной связи и приблизительно оценить содержание гидроксильных групп в молекуле. В молекуле AP гидроксильная группа является свободной и поэтому она поглощает около 3610 см<sup>-1</sup> (табл. I). При концентрациях ниже - 2·10<sup>-1</sup> моль на литр ассоциация не имеет места. Как известно [9], положение полосы фенольной гидроксильной группы зависит от ее кислотности, хотя эта зависимость весьма слабая. Например, эта полоса для резор-

цина находится при  $3608 \text{ см}^{-1}$  ( $\rho K_a = 9,44$ ), а для оксибензола - при  $3609 \text{ см}^{-1}$  ( $\rho K_a = 9,95$ ). Как и следовало ожидать, гидроксильная группа в АР поглощает несколько  $\text{см}^{-1}$  выше по сравнению с гидроксильной группой в резорцине, но уловить зависимость между положением этой полосы и расположением алкильной цепи не удалось.

В области спектра  $8000-9000 \text{ см}^{-1}$  имеются полосы, обусловленные колебаниями связей  $C_{ar}-H$  и  $C_{al}-H$  ( $C_{al}$ -алифатический атом углерода). В работе [10] показана применимость этой области спектра для определения соотношения  $H_{ar}/H_{al}$  в различных соединениях. по следующему уравнению:

$$\frac{H_{ar}}{H_{al}} = \frac{F_{ar}}{F_{al}} \cdot \frac{\varepsilon_{al}}{\varepsilon_{ar}}$$

где  $F_{ar}$  и  $F_{al}$  - площади полос соответственно для колебаний связей  $C_{ar}-H$  и  $C_{al}-H$ , а

$\varepsilon_{ar}$  и  $\varepsilon_{al}$  - соответствующие коэффициенты поглощения. Этот метод применим также для АР (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Результаты определения соотношения  $H_{ar}/H_{al}$  по ИК-спектру в области  $8000-9000 \text{ см}^{-1}$  в различных фенолах

	Положение полосы $\text{см}^{-1}$		$\varepsilon_{al}/\varepsilon_{ar}$
	$C_{ar}-H$	$C_{al}-H$	
4 - Гексилрезорцин	8720	8200	1,21
4 - Гептилрезорцин	8760	8230	1,25
2 - Гексилрезорцин	8730	8210	1,20
o - н - Бутилфенол	8810	8400	0,87
3,5 - Диметилфенол	-	-	1,05 I)
2 - Циклогексилфенол	-	-	1,40 I)
2 - Гидрокси - 5,6,7,8 - тетрагидронафталин	-	-	1,40 I)

I) Данные из работы [10]

Недостатком измерений в данной области спектра является слабая интенсивность полос, вследствие чего потребуется большое количество пробы (до нескольких г).

Приведенные данные показывают, что только на основе ИК-спектра легко определить положение и длину алкильной цепи в молекуле АР.

### В ы в о д ы

1. Сняты впервые ИК-спектры ряда алкилрезорцинов в области  $680-4000 \text{ см}^{-1}$  и  $8000-9000 \text{ см}^{-1}$ .

2. Показано, что снятие ИК-спектра в указанных областях достаточно для определения положения и длины алкильной боковой цепи в молекуле моноалкилрезорцина.

### Л и т е р а т у р а

1. Р.Э. В а л т е р, О.Я. Н е й л а н д. Изв. АН Латв.ССР, Серия хим., 1968, 710.

2. Ю.Э. Л и л л е, Л.А. Б и т т е р, У.Л. П е й н а р. В сб. "Добыча и переработка горючих сланцев". Недра, вып. 18. Л., 1969.

3. Ю.Э. Л и л л е, Л.А. Б и т т е р, У.Л. П е й н а р. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 18, 1969.

4. W. В е с к е r i n g, W.W. F o w k e s. Infrared Spectra of Hydroxyaromatic Organic Compounds, Washington, (1959).

5. Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Infrared Spectra. ASTM Special Technical Publication No 331, 331a, (1963).

6. H.A. S z u m a n s k i. Interpreted Infrared Spectra, vol. 3, New York, (1967).

7. Ю.Э. Л и л л е, Л.А. Б и т т е р. В сб. "Добыча и переработка горючих сланцев". Недра, вып. 16, Л., 1967, стр. 207.

8. Ю.П. Е г о р о в, Е.Д. Л у б у ж. ДАН СССР 136, 342 (1961).

9. I.D.S. G o u l d e n. Spectrochimica Acta 6, 120 (1954).

10. E. D e R u i t e r. Erdöl und Kohle 15, 616(1962).

Ü.Lille, U.Peinar, L.Bitter

Determination of the Structure of Monoalkylresorcinols  
by Infra-red Spectroscopy

Summary

Infra-red spectra for a number of monoalkylresorcinols were measured in 650-4000 and 8000-9000  $\text{cm}^{-1}$  region.

It was shown, that the position and length of the alkyl chain is easily determinable from these data.



УДК 547.565.2:543.878

Ю.Э.Лилле, У.Л. Пейнар, А.И.Тальвик

ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И  
КИСЛОТНОСТЬ МЕТИЛРЕЗОРЦИНОВ <sup>1)</sup>

Общие закономерности реакционной способности метилрезорцинов представляют определенный интерес с точки зрения образования, разделения и использования сланцевых алкилрезорцинов. Свойства метилрезорцинов по сравнению с резорцином изучены слабее. Однако закономерности изменения реакционной способности резорцина в электрофильных ( $S_E$ ) и радикальных реакциях замещения ( $S_R$ ), обусловленные введением метильной группы в молекулу, могут быть оценены методами молекулярных орбит (МО) и корреляционного анализа, что и являлось целью данной работы. Результаты расчетов сравнивались с имеющимися конкретными данными, а в случае кислотности проверялись экспериментальным определением значений  $pK_a$ .

В рамках метода МО влияние метильной группы на  $\pi$ -электронную систему молекулы выражается электрическими параметрами к кулоновскому и резонансному интегралам (соответственно  $h$  и  $k$ ). Введение этих параметров изменяет расчетные значения  $\pi$ -электронных плотностей и индексов свободной валентности, определяющих по статическому методу соответственно места атаки электрофильными частицами и свободными радикалами.

В расчетах без учета перекрывания применялись следующие значения параметров, рекомендованные Стрейтвизером [1] для различных моделей метильной группы: конъюгационная модель

<sup>1)</sup> Работа выполнена в Институте сланцев, г.Кохтла-Ярве.

( $\geq C - Y - Z$ )  $h_c = -0,1$ ,  $h_y = 0$ ,  $h_z = -0,5$ ,  $k_{c-y} = 0,8$ ,  $k_{y-z} = 3$ , модель гетероатома ( $\geq C - X$ )  $h_c = -0,2$ ,  $h_x = 2$ .  $h_{c-x} = 0,7$ , индукционная модель ( $\geq C - CH_3$ )  $h_c = -0,5$ ,  $h_{c-CH_3} = 0$ . Для сравнения выполнялся расчет молекулы резорцина с применением для гидроксильной группы значений параметров  $h_o = 2$ ,  $h_c = 0,2$ ,  $k_{c-o} = 0,8$  (как показывают прежние расчеты [2,3] возможны также другие наборы значений параметров, правильно отражающие с точки зрения химических данных распределение зарядов в молекуле). Эти же значения применялись для гидроксильной группы в метилрезорцинах.

Результаты расчета показывают (табл. 1), что метильная группа в молекуле 5-метилрезорцина оказывает сильное активирующее влияние на положения 2,4 и 6 относительно реакции типа  $S_E$ . В молекулах 2- и 4-метилрезорцина происходит определенное перераспределение зарядов. При этом обобщенные значения параметров для метильной группы в данном случае дают явно завышенные величины для электронных плотностей в о-положениях к ней. Наиболее приемлемое распределение зарядов с точки зрения химических данных (атака электрофильными частицами свободных 4,6 и 2 положений в молекуле метилрезорцинов [4,5] дает конъюгационная модель. Часто значения  $\pi$ -электронных плотностей линейно коррелируются с химическими сдвигами углерода - 13 в ЯМР-спектре [3]. Сравнение значений  $\pi$ -электронных плотностей для незамещенных атомов кольца с соответствующими химическими сдвигами в молекулах метилрезорцинов (табл.2) показывает отсутствие между ними линейной связи (коэффициент корреляции  $r = 0,45$ ). Кажется, что в данном случае нецелесообразно рассчитывать плотности  $\pi$ -электронов на основе химических сдвигов, поскольку последние зависят кроме индукционных и мезомерных эффектов еще от других факторов [3].

Положительные заряды на атомах кислорода в резорцине и в 5-метилрезорцине наибольшие и поэтому эти соединения должны быть более сильными кислотами, чем 4- и 2-метилрезорцины. О несколько меньшем значении сопряжения в последних молекулах свидетельствует также смещение длинноволновой полосы в УФ-спектре в ряду резорцин, 5-метил-,

Распределение зарядов и индексы свободной валентности в молекулах  
резорцина и метилрезорцинов

Атом	2-Метилрезорцин			4-Метилрезорцин			5-Метилрезорцин			
	I	2	3	I	2	3	I	2	3	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
C <sub>1</sub>	-0,029	-0,087	-0,048	-0,103	-0,069	-0,041	+0,077	-0,026	-0,028	-0,025
C <sub>2</sub>	-0,021	+0,096	+0,024	+0,183	-0,018	-0,020	-0,017	-0,062	-0,034	-0,070
C <sub>3</sub>	-0,029	-0,087	-0,048	-0,103	-0,086	-0,047	-0,102	-0,026	-0,028	-0,025
C <sub>4</sub>	-0,020	-0,017	-0,019	-0,016	+0,095	+0,025	+0,182	-0,081	-0,040	-0,097
C <sub>5</sub>	+0,001	-0,041	-0,012	-0,049	-0,061	-0,019	-0,078	+0,110	+0,043	+0,195
C <sub>6</sub>	-0,020	-0,017	-0,019	-0,016	-0,016	-0,018	-0,014	-0,081	-0,040	-0,097
O <sub>1</sub>	+0,059	+0,054	+0,057	+0,052	+0,054	+0,058	+0,053	+0,059	+0,059	+0,059
O <sub>2</sub>	+0,059	+0,054	+0,057	+0,052	+0,054	+0,057	+0,052	+0,059	+0,059	+0,059

Распределение зарядов, e

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
	Индексы свободной валентности									
C <sub>1</sub>	0,199	0,231	0,213	0,228	0,216	0,204	0,216	0,196	0,197	0,197
C <sub>2</sub>	0,431	0,244	0,267	-	0,429	0,430	0,430	0,436	0,433	0,434
C <sub>3</sub>	0,199	0,231	0,213	0,228	0,228	0,213	0,228	0,196	0,197	0,197
C <sub>4</sub>	0,419	0,417	0,418	0,418	0,231	0,256	-	0,436	0,429	0,429
C <sub>5</sub>	0,396	0,402	0,398	0,400	0,413	0,406	0,407	0,213	0,236	-
C <sub>6</sub>	0,419	0,417	0,418	0,418	0,418	0,418	0,418	0,436	0,429	0,429

I - модель гетероатома

2 - конъюгационная модель

3 - индукционная модель

4-метил- и 2-метилрезорцин - соответственно 281,2, 281,1, 280,4 и 278,6 нм (в n-гептане).

Т а б л и ц а 2

Плотности  $\pi$ -электронов и химические сдвиги [6] в ЯМР-спектре углерода-13 молекулы метилрезорцинов

Положение метильной группы в молекуле метилрезорцина	Номер углеродного атома	Плотность $\pi$ -электронов, e	Химический сдвиг, м.д.
2-	1,3	1,048	37,5
	2	0,976	81,4
	4,6	1,019	85,6
	5	1,012	66,8
4-	1	1,041	37,8
	2	1,020	90,8
	3	1,047	37,8
	4	0,975	77,3
	5	1,019	62,2
	6	1,019	86,6
5-	1,3	1,028	35,8
	2	1,034	93,3
	4,6	1,040	85,0
	5	0,957	52,4

При расчете индексов свободных валентностей все модели метильной группы дают качественно одинаковые результаты (см. табл. 1). Местами атаки свободными радикалами являются свободные положения 2,4 и 6. Однако в данном случае, в отличие от реакции типа  $S_E$ , дополнительная активация 5-метилрезорцина по сравнению с резорцином значительно меньше, 2- и 4-метилрезорцины в реакциях типа  $S_R$  не активированы по сравнению с резорцином.

Более конкретные данные вытекают из корреляционного анализа. Исходные данные для этого приведены в табл. 3. На основе известного уравнения

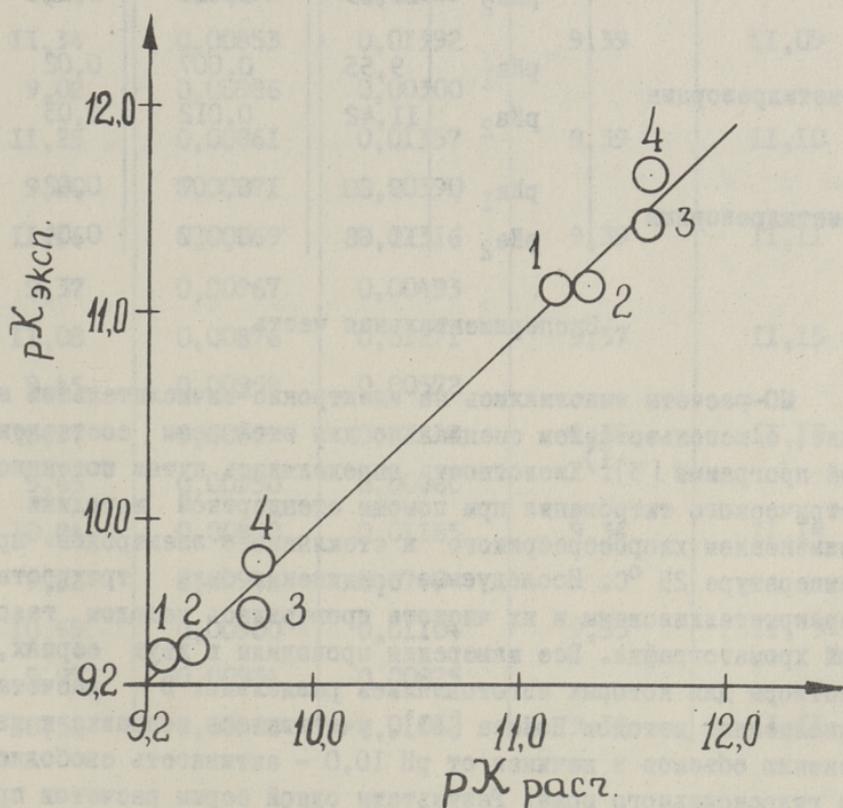
$$\lg k/k_0 = \rho \sum \sigma,$$



Кислотность гидроксильных групп в резорцине и метилрезорцинах более подробно можно проанализировать на основе уравнения [10]:

$$pK_a = 9,83 - 1,946 \sigma_m^{\circ} - 2,43 \sigma_o^{\circ} - 2,96 \sigma_n^{\circ}$$

с учетом статического фактора. Результаты расчета удовлетворительно коррелируются с экспериментально определенными значениями  $pK_a$  (фиг. 1, табл. 4). Это показывает, что небольшие различия в кислотностях, предсказанные на основе квантомеханической модели, действительно обусловлены внутримолекулярными электронными явлениями, а не эффектами сольватации.



Фиг. 1. Корреляция между величинами  $pK_a$  определенными экспериментально и рассчитанными на основе уравнения Гаммета. 1 - резорцин, 2, 3 и 4 - соответственно 5-, 4- и 2-метилрезорцины.

## Результаты определения кислотностей

Соединение	Определяемая величина	Арифметическое среднее	Средняя квадратическая ошибка арифметического среднего	Пределы ошибки (на уровне 90 %)
Резорцин	$pK_{a1}$	9,34	0,007	0,02
	$pK_{a2}$	11,13	0,008	0,02
5-метилрезорцин	$pK_{a1}$	9,38	0,008	0,02
	$pK_{a2}$	11,15	0,011	0,03
4-метилрезорцин	$pK_{a1}$	9,55	0,007	0,02
	$pK_{a2}$	11,42	0,012	0,03
2-метилрезорцин	$pK_{a1}$	9,80	0,007	0,02
	$pK_{a2}$	11,68	0,017	0,04

## Экспериментальная часть

МО-расчеты выполнялись на электронно-вычислительной машине, с использованием специально для этой цели составленной программы [3].<sup>I)</sup> Кислотность определялась путем потенциометрического титрования при помощи стандартной методики с применением хлоросеребряного и стеклянного электродов при температуре 25 °С. Исследуемые соединения были трехкратно перекристаллизованы и их чистота проверялась методом газовой хроматографии. Все измерения проводили в двух сериях, растворы для которых изготовлялись отдельно. В расчетах, выполненных методом Нойеса [11], учитывалась поправка к изменению объемов и начиная от pH 10,0 - активность свободного гидроксильного иона. Результаты одной серии расчетов при определении  $pK_a$  для 5-метилрезорцина приведены в табл. 5. Ранее для резорцина были определены значения  $pK_{a1}$  - 9,44 [11] и 9,15 [12], а для  $pK_{a2}$  - 11,32 [12].

I) Авторы статьи выражают свою благодарность докт. физ.-мат. наук Э. Липшмаа за помощь, оказанную при расчетах.

Т а б л и ц а 5

Результаты одной серии измерений при определении кислотности 5-метилрезорцина

рН	Молярная концентрация		рКа <sub>I</sub>	рКа <sub>2</sub>
	кислоты	щелочи		
8,45	0,01006	0,00103		
II,40	0,00847	0,01425	9,39	II,06
8,80	0,00996	0,00205		
II,34	0,00853	0,01392	9,39	II,09
9,02	0,00986	0,00300		
II,25	0,00861	0,01357	9,39	II,10
9,20	0,00971	0,00390		
II,16	0,00869	0,01316	9,39	II,11
9,37	0,00967	0,00493		
II,08	0,00876	0,01271	9,37	II,15
9,45	0,00959	0,00572		
IO,97	0,00884	0,01218	9,35	II,15
9,65	0,00950	0,00660		
IO,84	0,00892	0,01165	9,34	II,14
9,82	0,00942	0,0745		
IO,69	0,00900	0,01104	9,35	II, 3
9,97	0,00934	0,00825		
IO,52	0,00908	0,01042	9,32	II,11

## Выводы

1. Методами молекулярных орбит и корреляционного анализа показано, что молекула 5-метилрезорцина, по сравнению с молекулой резорцина, сильно активирована в отношении электрофильных и в меньшей степени - радикальных частиц.

2. Методом потенциометрического титрования определены кислотности метилрезорцинов.

3. Показано, что экспериментальные значения  $pK_a$  метилрезорцинов коррелируются с расчетными значениями, найденными с помощью уравнения Гаммета с использованием индукционных постоянных заместителей.

## Литература

1. Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит. М., Мир, 1965.
2. J.C. Schug, J.C. Desck. J. Chem. Phys., 37, 2618 (1962).
3. Т. Пехк, Э. Липпмаа. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 17, 195 (1968).
4. D.J. Cram, F.W. Cram. J. Am. Chem. Soc., 72, 600 (1950).
5. A. Bauer-Benedict, H. Punzengruber. Monatshefte für Chemie, 81, 772 (1950).
6. Т. Пехк, Ю. Лилле, Э. Леппмаа. Л.Биттер. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 19, 283 (1970).
7. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского ин-та, 1966.
8. П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер, А.Я. аарна. Труды ТПИ, серия А, № 270, 29 (1969).
9. Х. Кундель, Ю. Лилле. Горючие сланцы. Инф. сер. I (Таллин), 1967, № 2-3, 35.
10. И.А. Коппель, В.М. Маремьяэ, А.В. Туулметс. Реакционная способность органических соединений, 2, 3(5), 39 (1965).

И. А. Альберт, Е. Сержен т. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л. Химия. 1964.

I. C. Abichandiani, S. Jatkar.  
J. Indian Inst. Sci., 21A, 417 (1938).

Ü.Lille, U.Peinar, A.Talvik

Reactivity Indexes and Acidity of Methylresorcinols

Summary

The reactivity of isomeric methylresorcinols in free radical and electrophilic reactions was discussed in terms of charge distribution and free valence indexes, calculated by simple MO method. The results were compared with these of chemical behaviour and correlation calculations.



УДК 665.7.032.57-404:543.4/5

Д.Э.Лилле, Л.А.Биттер, А.Г.Мурд,  
У.Л.Пейнар, Х.А.Кундель

### НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ<sup>1)</sup>

Нами ранее на основе инфракрасных (ИК) и ультрафиолетовых (УФ) спектров показано, что основным структурным элементом сланцевых двухатомных фенолов, кипящих до 430 °С, является бензольное ядро, содержащее гидроксильные группы в 1,3-положениях и алкильную цепь в положении 5 [1,2]. В данном исследовании авторами сделана попытка идентифицировать и выделить из этих фенолов некоторые индивидуальные соединения, а также уточнить количество метиленовых групп во фракциях фенолов, чтобы более подробно определить структуру боковых цепей.

Известно, что ароматические ядра, носящие полярные группы в 1,3-положениях, интенсивно поглощают около 1600 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре [3]. Поэтому для суждения о роли таких ядер в суммарных сланцевых фенолах, была измерена интегральная интенсивность этой полосы.

#### Методика работы

70 фракций и дистиллят остатка ректификации (обозначаемый в дальнейшем как фракция 71) двухатомных фенолов, ректифицируемых в виде триметилсилиловых (ТМС) эфиров [2], подвергались дополнительному изучению методом газо-жидкостной (ГЖХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографии, ИК- и масс-спектрометрии.

<sup>1)</sup>Работа выполнена в Институте сланцев г. Кохтла-Ярве.

Разделение методом ГЖХ проводилось на хроматографе GC-1C фирмы Шимадзу. Для ТМС-эфиров применялись колонны 15 % диэтиленгликольсукцината (ДЭГС) на хромосорбе  $\omega$ , 0,3x300 см и 1,5 % силиконового масла SE-30 на том же носителе, 0,3 x 300 см. При работе с программированием температуры соотношение скорости повышения температуры к скорости газо-носителя (азота) составляло 0,03 ° на мл. Для разделения фенолов применялась колонна 15 % апезона М на хромосорбе  $\omega$ , 0,3 x 110 см, а для препаративного разделения та же колонна длиной 38 см. При рабочей температуре (180 °C) в последней колонне разделялись все три изомерных метилрезорцина. Вещество из потока азота конденсировалось непосредственно на бромистом калии и снимался ИК-спектр на приборе ИКС-14, как описано в [4]. Отметим, что применение более высокой рабочей температуры разделения затруднено вследствие загрязнения улавливаемого вещества апезоном. Гидролиз ТМС-эфиров проводился по [2].

Разделение фенолов методом ТСХ проводилось на незакрепленном слое (0,5 мм) окиси алюминия, нанесенном на пластинки размером 100 x 200 мм. В качестве системы растворителей служила смесь бензола и метанола (9 : 1). Детектирование проводилось парами иода.

Число метиленовых групп определялось методом ИК-спектроскопии, как описано в [5]. В некоторых случаях определялось число гидроксильных групп по поглощению комплекса фенола с анизолом в области 3400-3600  $\text{см}^{-1}$  [6]. УФ-спектры снимались на приборе СФ-4А в этиловом спирте. Масс-спектры <sup>1</sup>) снимались на приборе MS 2Н при следующих условиях: ускоряющее напряжение 2кV, энергия ионизирующих электронов 50 eV, ток эмиссии катода 1,0 mA, температура основных узлов прибора - 280 °C.

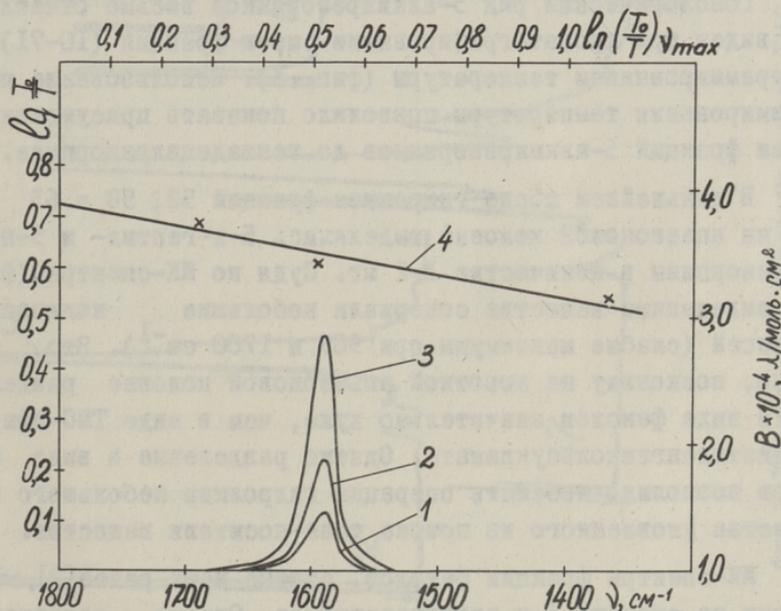
Для определения интенсивности полосы около 1600  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре применялись перекристаллизованные из бензола резорцин и 5-метилрезорцин, чистота которых составляла по данным ГЖХ выше 99 %. Характеристика суммарных фенолов, выделенных из тяжелой генераторной смолы 10 %-ным водным раствором гидроокиси натрия в количестве 27 % на смолу была следующей:

<sup>1</sup>) Авторы выражают искреннюю благодарность докт. хим. наук А.А.Поляковой за оказанную помощь и представленную возможность снятия масс-спектров в лаборатории ВНИИ НП.

Элементарный состав, %: С-76,11, Н-8,83, О (по разности) - 15,06.

Выход ТМС - эфиров, % от веса фенолов	138
Молекулярная масса ТМС-эфиров	386
Количество этерифицируемых групп в средней молекуле	1,48
Расчетная молекулярная масса фенолов	279
Количество атомов кислорода в средней молекуле	2,6

ТМС-эфиры изготовлялись по [2]. Интегральная интенсивность полосы около  $1600 \text{ см}^{-1}$  была измерена, как описано в [3, 7]. При этом была использована специально сконструированная неразборная кювета толщиной слоя  $d = 0,20 \text{ мм}$ . На фиг. 1 показан пример определения истинной интегральной интенсивности на основе измерений при трех концентрациях.



Фиг. 1. Пример определения истинной интегральной интенсивности ТМС-эфира 5-метилрезорцина.  $\lg \frac{I_0}{I} = f(\nu)$  при значении величины  $c \cdot d$  соответственно  $0,246 \cdot 10^{-3}$  (1)  $0,492 \cdot 10^{-3}$  (2) и  $1,12 \cdot 10^{-3}$  (3) моль, см на литр, кажущаяся интегральная интенсивность  $V = f[\ln(\frac{I_0}{I}) \nu_{\max}]$  (4).

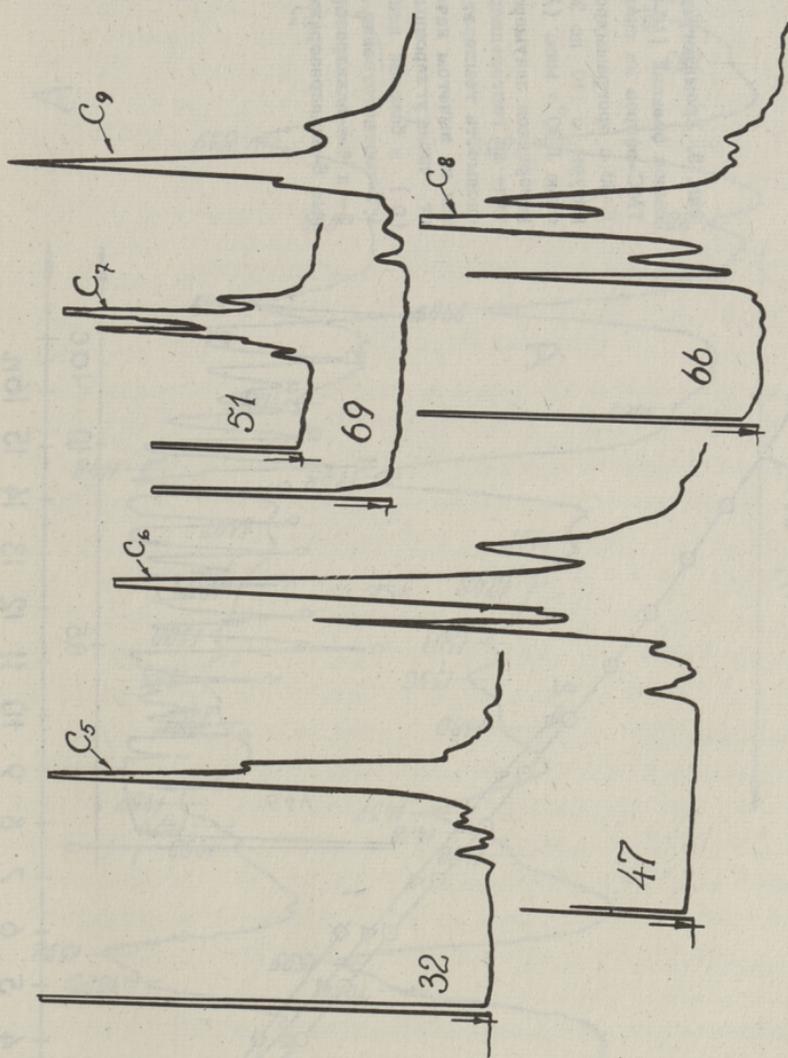
## Результаты и их обсуждение

Наилучшие результаты при разделении фракций фенолов в виде ТМС-эфиров методом ГХХ были получены на диэтиленгликольсукцинате (фиг. 2). Во фракциях 30-70 было определено всего 29 компонентов, содержание которых  $> 1\%$  на фракцию. Среди них на основе объемов удерживания эталонных веществ ( $t_R$ ) были идентифицированы при  $160^\circ\text{C}$  5-н-бутил- ( $\lg t_R = -0,476$ ,  $C_4$ ), 5-н-амил- ( $-0,326$ ,  $C_5$ ), 5-н-гексил- ( $-0,166$ ,  $C_6$ ), 5-н-гептил- ( $0,000$ ,  $C_7$ ) и при  $190^\circ\text{C}$  5-н-октил- ( $0,145$ ,  $C_8$ ), 5-н-нонил- ( $0,301$ ,  $C_9$ ), 5-н-децилрезорцин ( $0,449$ ,  $C_{10}$ ). Суммарное содержание этих соединений около  $50\%$ . Во фракции 71 на колонне SE-30 при температуре  $185^\circ\text{C}$  были определены 5-н-децил- ( $0,462$ ), 5-н-ундецил-  $0,626$ , 5-н-додецил ( $0,785$ ) и 5-н-тридецилрезорцины ( $0,945$ ).

Гомологический ряд 5-алкилрезорцинов весьма отчетливо был виден при хроматографировании смеси фракций (10-71) с программированием температуры (фиг. 3). Использование программирования температуры позволило показать присутствие в смеси фракций 5-алкилрезорцинов до гептадецилрезорцина.

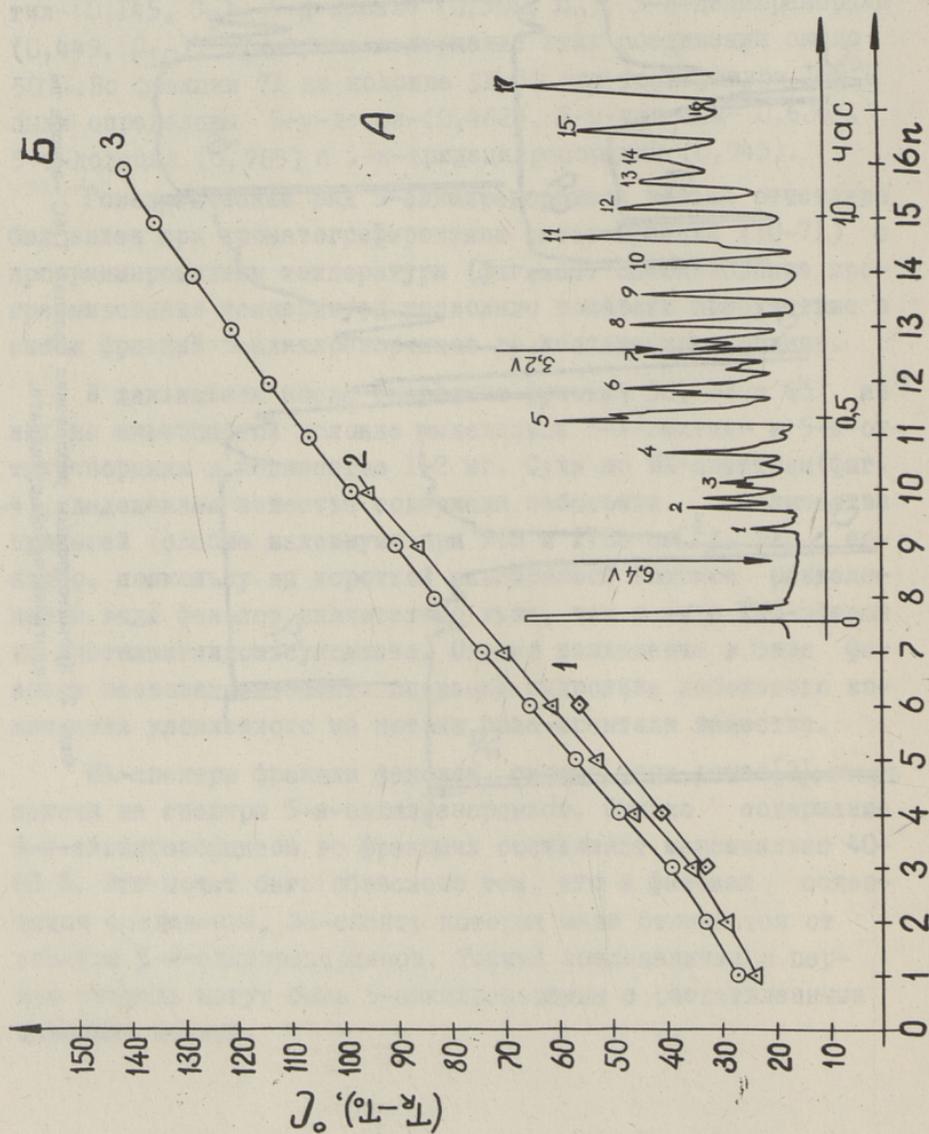
В дальнейшем после гидролиза фракций 52, 58 и 63 из них на апэзоновой колонне выделялись 5-н-гептил- и 5-н-октилрезорцины в количестве 1-2 мг. Судя по ИК-спектрам (фиг. 4) выделенные вещества содержали небольшие количества примесей (слабые максимумы при  $909$  и  $1700\text{ см}^{-1}$ ). Это понятно, поскольку на короткой апэзоновой колонне разделение в виде фенолов значительно хуже, чем в виде ТМС-эфиров на диэтиленгликольсукцинате. Однако разделение в виде фенолов позволило избежать операцию гидролиза небольшого количества уловленного из потока газа-носителя вещества.

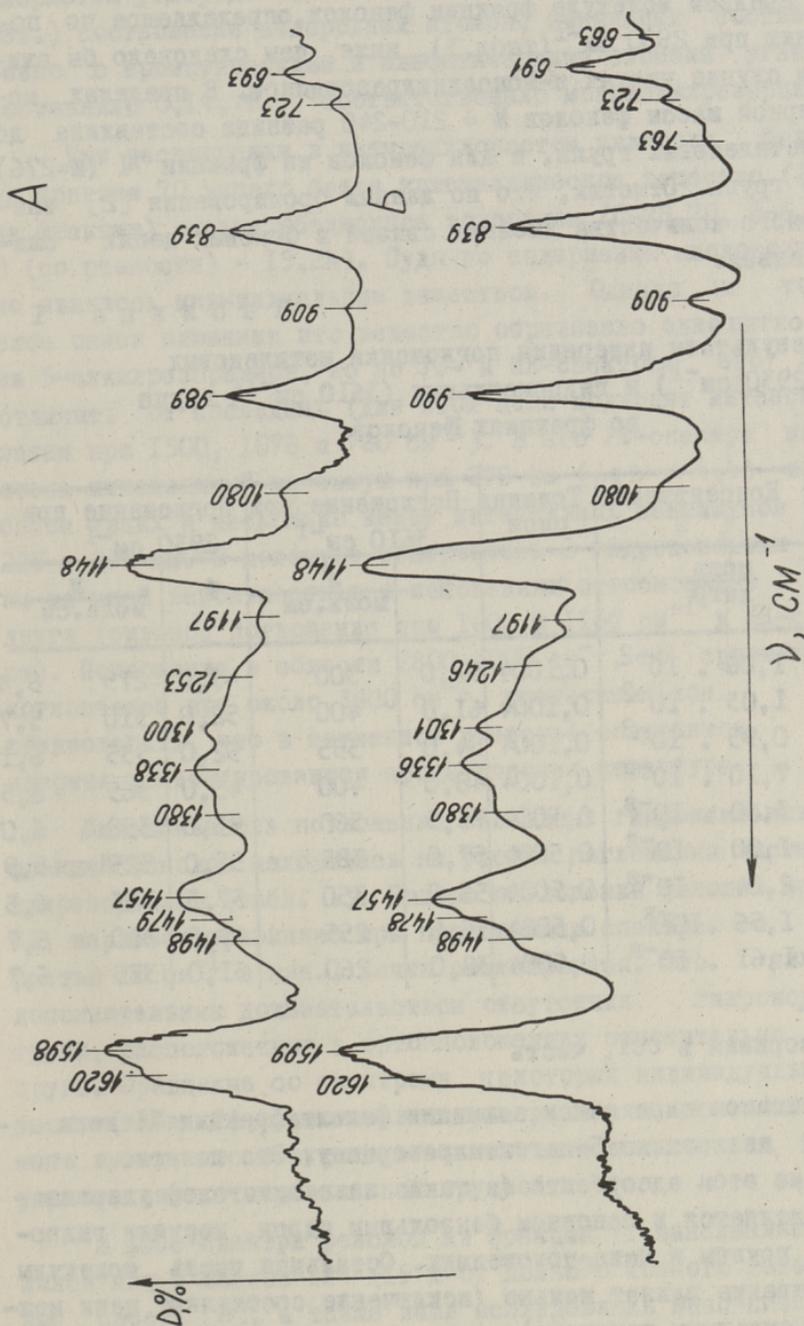
ИК-спектры фракции фенолов, снятые нами ранее [2], очень похожи на спектры 5-н-алкилрезорцинов. Однако содержание 5-н-алкилрезорцинов во фракциях составляет максимально  $40-60\%$ . Это может быть объяснено тем, что в фенолах содержатся соединения, ИК-спектр которых мало отличается от спектра 5-н-алкилрезорцинов. Такими соединениями в первую очередь могут быть 5-алкилрезорцины с разветвленными боковыми цепями.



Фиг. 2. Хроматограммы разделения фракций ТМС-эфиров на диэтиленгликольсукцинате.

Фиг. 8. Хромотограмма разделения смеси фракций (10-71) в виде ТМС-эфиров на силиконовом масле Е-80 с программированием температуры с 110 до 254°С со скоростью 1,80° в мин. (А, пикн 5-алкилрезорцинов занумерованы от мезитил- до гептадецилрезорцина) и зависимость температуры удерживания за вычетом начальной (Т-Т<sub>0</sub>) от числа углеродных атомов (n). Кривые 1; 2-соответственно индивидуальные 2- и 4-н-алкилрезорцины, 3-сланцевые 5-алкилрезорцины.





Фиг. 4. ИК-спектры 5-н-галлирезорцина (А) и 5-н-октилрезорцина (Б), выделенных из фракции 68.

Предположение о содержании разветвленных боковых цепей подтвердилось определением метиленовых групп. Число последних в средней молекуле фракции фенолов, определяемое по поглощению при  $2930 \text{ см}^{-1}$  (табл. I), ниже, чем следовало бы ожидать в случае чистых *n*-моноалкилрезорцинов. В пределах молекулярной массы фенолов  $M = 210-240$  разница составляла до двух метиленовых групп, а для фенолов из фракции 7I ( $M=276$ ) - до 4 групп. Отметим, что по данным бромирования [2] значительного количества двойных связей в боковых цепях ожидать нельзя.

Т а б л и ц а I

Результаты измерения поглощения метиленовых ( $2930 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильных ( $3610 \text{ см}^{-1}$ ) групп во фракциях фенолов

Номер фракции	Концентрация	Толщина слоя	Поглощение при $3610 \text{ см}^{-1}$		Поглощение при $2930 \text{ см}^{-1}$		
			%	л моль.см	%	л	
						моль.см	
53	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,1004	52,0	300	49,0	275	5,3
58	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,1004	61,0	400	52,0	310	5,7
63	$0,95 \cdot 10^{-2}$	0,1004	54,0	355	52,0	335	6,1
66	$7,10 \cdot 10^{-3}$	0,1004	48,0	400	45,0	365	6,5
68	$3,60 \cdot 10^{-3}$	0,5004	76,5	360	75,0	330	6,0
70	$1,90 \cdot 10^{-3}$	0,5004	57,0	385	51,0	325	5,9
71	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,5004	56,0	350	57,5	365	6,5
71 I)	$1,56 \cdot 10^{-3}$	0,5004	36,5	255	49,5	380	6,7
71 I)	$1,61 \cdot 10^{-3}$	0,5004	38,0	260	51,0	385	6,7

I) Растворимая в  $\text{CCl}_4$  часть

На тонком слое окиси алюминия фенолы фракции 7I вели себя почти аналогично 5-*n*-гептилрезорцину. Это понятно, поскольку на этом адсорбенте (а также на силикагеле) удерживание определяется в основном бензолным ядром, несущим гидроксильные группы в мета-положениях. Остальная часть молекулы на удерживание влияет меньше (исключение составляют цепи между гидроксильными группами).

Фенолы из фракции 7I растворялись в нагретом четыреххлористом углероде неполностью. В растворимой части (85 % вес.) соотношение водородных атомов, связанных соответственно с ароматическими и алифатическими атомами углерода, составляло 0,14, т.е. соответствовало моноалкилрезорцинам.

При растворении в четыреххлористом углероде фенолов из фракции 70 выпало белое кристаллическое вещество (2,6 % на фракции) весьма обедненное водородом (C-78,70, H-6,06, O (по разности) - 15,24). Судя по содержанию кислорода оно не являлось индивидуальным веществом. Однако на тонком слое окиси алюминия это вещество образовало одно пятно вблизи 5-алкилрезорцинов, но по УФ- и ИК-спектрам его легко отличить от последних (для этой цели подходят интенсивные линии при 1500, 1078 и 760  $\text{см}^{-1}$ ). В его УФ-спектре имелся очень интенсивный максимум при 270 нм ( $\lg \epsilon = 4,4$ ) и два более узких и несколько менее интенсивных максимумов при 225 и 235 нм. В молекуле содержалось 2 гидроксильных группы по всей вероятности в м-положениях относительно друг друга (сильное поглощение при 1600 и 1160  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре). Поглощение в области 2800-3000  $\text{см}^{-1}$ , по сравнению с поглощением при около 3600  $\text{см}^{-1}$ , незначительное. Можно предполагать, что в изученном веществе содержится трехядерная конденсированная ароматическая структура.

Интенсивность поглощения свободных гидроксильных групп фракций фенолов находилась на уровне поглощения чистых алкилрезорцинов (табл. 1). Полоса поглощения фенолов фракции 7I, зарегистрированная при прохождении спектра со скоростью 12  $\text{см}^{-1}$  в мин., почти симметричная. Это является дополнительным доказательством отсутствия гидроксильных групп, расположенных в орто-положениях относительно друг друга. Сравнение со спектрами некоторых индивидуальных веществ (табл. 2), занятых в тех же условиях, позволило сделать вывод, что отсутствуют в заметных количествах водородные связи с карбонильной группой.

В масс-спектре фенолов из фракции 7I максимальным являлся пик с массой 124 (15 % от полного ионного тока). Данные работы [8], а также наши исследования масс-спектров индивидуальных алкилрезорцинов [9] показали, что этот пик характерен для 5-алкилрезорцинов (около 30 % от полного ионного тока) и образуется путем отрыва боковой цепи в

$\beta$ -положении относительно ядра с миграцией одного атома водорода. В молекулах 2- и 4-алкилрезорцинов боковая цепь отрывается без миграции атома водорода (пик с массой I23). Молекулярные ионы, соответствующие пику I24, имели массы 250, 264, 278, 292, 306, 320, 334 и 348. Эти пики соответствуют моноалкилрезорцинам, имеющим в боковой цепи 10-17 атомов углерода.

Т а б л и ц а 2

Результаты измерения положения максимума или плеча в области поглощения гидроксильных групп некоторых индивидуальных соединений

Наименование	Положение максимума или плеча, см <sup>-1</sup>
2,4-диоксибензилметил-кетон	3602 3580
2,4-диоксибензилпентилкетон	3600 3581
Пирокатехин	3620 3564 3440

Изучение масс-спектра подтвердило полученные нами ранее результаты как по типу, так и по величине молекулы, т.е. в изученных фенолах преобладали 5-алкилрезорцины с длинными боковыми цепями. Однако спектр оказался более сложным, чем можно было ожидать для смеси моноалкилрезорцинов, что свидетельствовало о присутствии еще других гомологических рядов. Это не позволило сделать вывод относительно содержания двойных связей или наличия разветвления в боковой цепи, как предполагалось ранее.

Количественное определение 5-алкилрезорцинов, а тем более 5-н-алкилрезорцинов в такой высококипящей смеси является нелегкой задачей. Но после изучения определенного числа эталонных веществ она может быть решена. Особенно многообещающим является привлечение для этой цели масс-спектрометрии.

Суммарные фенолы, выделенные 10 %-ным раствором гидроксида натрия из тяжелой генераторной смолы в количестве 27 %, реагировали в гексаметилдисилазаном количественно в отсутст-

вни катализаторов. В применяемых нами условиях 2,6-ди-  
треть-бутилфенол и 2,4,6-три-треть-бутилфенол не реагируют  
с гексаметилдисилазаном [I0,II]. Поэтому можно заключить,  
что такие пространственно затрудненные фенолы в суммарных  
фенолах отсутствуют. По количеству гидроксильных групп,  
определенных по балансу гидролиза ТМС-эфиров в суммарных  
фенолах, содержится до 50 % двухатомных фенолов. Пока от-  
сутствуют методы количественного разделения этих фенолов  
на одно- и двухатомные. Интенсивность полосы около  $1600\text{см}^{-1}$   
в ИК-спектре этих суммарных фенолов, характеризующая аро-  
матические ядра с полярными заместителями в м-положении  
относительно друг друга, составляла примерно 70 % от ин-  
тенсивности этой же полосы резорцина и 5-метилрезорцина  
(табл. 3). При этом интенсивность несколько увеличивалась  
после этерификации гидроксильных групп. Это свидетельство-  
вало об отсутствии внутримолекулярной водородной связи  
между гидроксильными и карбонильными группами, поглощающей,  
возможно, тоже около  $1600\text{см}^{-1}$ . Следовательно, в суммар-  
ных фенолах доминируют ароматические ядра, содержащие за-  
местители в 1,3- и 1,3,5-положениях и, в частности, двух-  
атомные фенолы с расположением гидроксильных групп в мета-  
положении друг к другу.

Гидроксильная группа суммарных фенолов, растворенных  
в четыреххлористом углероде, в соответствии с вышеизложен-  
ным, поглощала в виде острого пика при  $3610\text{см}^{-1}$ , соот-  
ветствующего свободной гидроксильной группе. Небольшой  
максимум при  $3570\text{см}^{-1}$  указывал на некоторое количество  
внутримолекулярных водородных связей. Отметим, что раство-  
рение суммарных фенолов в нагретом четыреххлористом угле-  
роде было не количественное.

Как известно, свободная гидроксильная группа в окси-  
бензоле поглощает тоже около  $7050\text{см}^{-1}$ . По нашим опреде-  
лениям 4-гексилрезорцин поглощал при  $7040$  и  $7060\text{см}^{-1}$ , а  
суммарные сланцевые фенолы - в области  $7020-7080\text{см}^{-1}$  (наи-  
больший максимум при  $7060\text{см}^{-1}$ ). Однако поглощение гидро-  
ксильной группы в этой области слабое и поэтому при при-  
меняемых концентрациях (0,04-0,1 моля на литр) появляется  
уже явление ассоциации.

Число метиленовых групп в средней молекуле, опреде-  
ляемое по поглощению при  $2930\text{см}^{-1}$  в бензоле, для суммар-

ных фенолов составляло 6. В области 2400–2700  $\text{см}^{-1}$ , характерной для  $\beta$ -дикетонов, суммарные сланцевые фенолы не поглощали. К сожалению, присутствие большого фона в спектре исследуемых фенолов не позволяло определить соотношение водородных атомов, связанных с ароматическими и алифатическими атомами углерода.

Т а б л и ц а 3

Результаты измерения интегральных интенсивностей полосы около 1600  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах индивидуальных соединений и суммарных сланцевых фенолов (см.фиг. I)

Фенол и растворитель	$c \times d \times 10^3$ , МОЛЬ·СМ/Л	$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \gamma_{\text{max}}$	$\int \ln \frac{I_0}{I} dy, \text{см}^{-1}$	$B \times 10^{-4}, \sqrt{\text{МОЛЬ·СМ}^2}$	$A \times 10^{-4}, \sqrt{\text{МОЛЬ·СМ}^2}$
Резорцин, бромистый калий	2,35	1,21	43,7	1,86	
	1,23	0,704	23,0	1,87	2,1
	0,60	0,318	12,5	2,08	
5-метилрезорцин, бромистый калий	3,17	1,49	54,3	1,71	
	1,82	0,900	31,5	1,73	1,8
	1,05	0,495	18,9	1,80	
5-метилрезорцин; дихлорэтан	1,90	1,28	46,8	2,46	
	0,488	0,380	14,2	2,92	3,0
	0,244	0,185	7,1	2,91	
ТМС-эфир 5-метилрезорцина, дихлорэтан	1,12	1,08	35,4	3,16	
	0,492	0,510	16,8	3,42	3,9
	0,246	0,275	9,2	3,74	
Сланцевые фенолы из тяжелой генераторной смолы, дихлорэтан	3,08	1,19	66,7	2,16	
	1,47	0,597	32,2	2,19	2,2
	0,688	0,288	15,2	2,21	
ТМС-эфиры этих же сланцевых фенолов, дихлорэтан	1,57	0,832	39,8	2,54	
	0,84	0,454	21,2	2,50	2,6
	0,512	0,287	13,1	2,56	

## В ы в о д ы

1. Методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии доказано присутствие в сланцевых двухатомных фенолах 5-алкилрезорцинов, имеющих в боковой цепи I-I7 атомов углерода.

2. Выделены и спектрально доказаны 5-н-гептил- и 5-н-октилрезорцины.

3. Для суммарных сланцевых двухатомных фенолов характерно расположение гидроксильных групп в мета-положении относительно друг друга.

4. В суммарных сланцевых фенолах, выделенных 10 %-ным раствором гидроокиси натрия, отсутствуют пространственно затрудненные фенолы.

## Л и т е р а т у р а

1. Ю. Лилле, Х. Кундель, Л. Биттер, А. Мурд, У. Пейнар. Бюл. НТИ. Сланцевая и химическая промышленность, № 6, Таллин, 1966, стр. 22.

2. Ю.Э. Лилле, Х.А. Кундель, А.Г. Мурд, У.Л. Пейнар, Л.Н. Малько. В сб. Добыча и переработка горючих сланцев, Недра, вып. 18, Л., 1969, стр. 101.

3. E. De R u i t e r, H. T s h a m l e r. Brennstoff Chem., 47, 52 (1966).

4. Ю.Э. Лилле, Х.А. Кундель. В сб. Добыча и переработка горючих сланцев, Недра, вып. 16, Л., 1967, стр. 186.

5. Ю.Э. Лилле, У.Л. Пейнар, Л.А. Биттер. Наст. сб. 103.

6. Э.Т. Липпмаа. Труды ТПИ, серия А, № 195, Таллин, 1962, стр. 35.

7. D. A. R a m s a y, J. Am. Chem. Soc., 74, 72 (1952).

8. J. L. O s s o l o w i t z. Anal. Chem., 36, 2177 (1964).

9. Е.С. Бродский, Ю.Э. Лилле, И.М. Лукашенко, Л.А. Биттер, А.А. Полякова. ЖОрХ 6, 2096 (1970).

IO. S. F r i e d m a n a.o. Fuel, 40, 33 (1961).

II. S. F r i e d m a n a.o. J. Org. Chem., 27, 664  
(1962).

Ü.Lille, L.Bitter, A.Murd, U.Peinar,  
H.Kundel

### Composition and Properties of Oil Shale Phenols

#### Summary

By means of gas-chromatographic, mass-spectrometric and infra-red spectral data homologous series of 5-n-alkylresorcinols, containing I-I7 carbon atoms in side chain, were determined in oil shale phenols.

1.	А.Я. Аарна, Ю.Ф. Вабаоя, К.Р. Кийслер. Исследование кинетики реакции фенолов типа резорцина с $N,N'$ -диметилломочевинной. . . . .	3
2.	К.Р. К и й с л е р, А.А. Р е й с п е р е. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение I. Реакция капролактама с формальдегидом в присутствии гидроксibenзола . . . . .	17
3.	К.Р. К и й с л е р, К.Ю. С и й м е р. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение 2. Реакция резорцина с формальдегидом в водном растворе в присутствии капролактама. . .	33
4.	К.Р. К и й с л е р, К.Ю. С и й м е р. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение 3. Реакция сланцевых алкилрезорцинов с формальдегидом . . . . .	43
5.	А.А. С у у р т а л ь, Х.Т. Р а у д с е п п. Исследование методов синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол. Сообщение IV. Исследование методов синтеза виниловых эфиров фенол-формальдегидных смол, полученных на базе одноатомных фенолов сланцевой смолы. . . . .	57
6.	Х.Т. Р а у д с е п п, М.В. Я а г у с о о. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводов и кислородных соединений. Сообщение X. Исследование каталитического окисления изобутана кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия . . . . .	69
7.	В.И. Н е к р а с о в, К.Э. У р о в. Применение метода периодатного окисления к изучению гидроксильных групп керогена кукурсита . . . . .	79
8.	В.А. К о л о б о в, С.Д. С т е п и н, К.Э. У р о в. К вопросу о температуре начала перестройки основного углеродного скелета керогена кукурсита при термическом разложении. . . . .	85

9. Ю.Э. Лилле, Л.А. Биттер, А.Г.Мурд .  
Некоторые вопросы синтеза 5-алкилрезорцинов . 91
10. Ю.Э. Лилле, У.Л. Пейнар, Л.А. Биттер.  
Определение структуры моноалкилрезорцинов методом инфракрасной спектроскопии . . . . . 103
11. Ю.Э. Лилле, У.Л. Пейнар, А.И. Тальвик.  
Индексы реакционной способности и кислотность метилрезорцинов. . . . . 115
12. Ю.Э. Лилле, Л.А. Биттер, А.Г.Мурд, У.Л. Пейнар, Х.А. Кундель.  
Некоторые итоги исследования состава и свойств сланцевых фенолов. . . . . 127





9. В.С. Давыдов, Л.А. Баттлер, Л.С. Баттлер  
Взаимодействие органических соединений с металлами . . . . . 91

10. В.С. Давыдов, Л.А. Баттлер, Л.С. Баттлер  
Термическая обработка органических соединений  
с использованием катализаторов . . . . . 103

11. В.С. Давыдов, Л.А. Баттлер, Л.С. Баттлер  
и др. Катализ органических соединений  
металлами . . . . . 115

12. В.С. Давыдов, Л.А. Баттлер, Л.С. Баттлер  
и др. Катализ органических соединений  
металлами . . . . . 127

**СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХХУШ  
(Технология органических веществ 1У)**

Таллинский политехнический институт

Редактор Х. С и л л а н д  
Технический редактор Г. Г р и ш и н а

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 14/1У 1971.

---

Сдано в набор 14/УШ 1971. Подписано к печати 7/ХП 1971.  
Бумага 60x90/16. Печ. л. 9,0+0,5 прилож. Учетно-изд.л. 6,75.  
Тираж 1300. МВ-09743. Зак. №679. Ротапринт ТПИ, Таллин,  
ул. Коскла, 2/9.  
Ц е н а 68 коп.



Цена 68 коп.