

(XXV) с т. кип. 89—91° (0,07 мм);  $n_D^{20}$  1,4620;  $d_4^{20}$  1,1087. Найдено: С 60,18; Н 8,08; 8,05%; *MR* 49,65.  $C_{10}H_{16}O_4$ . Вычислено: С 59,98; Н 8,05%; *MR* 49,48.

**Взаимодействие ацетата ТГФС с винилацетатом.** Из 400 г ацетата ТГФС, 24 г винилацетата и 6 г ДТБП получено 25,5 г (40%) смеси (IX) и (X) с т. кип. 97—98° (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,4502;  $d_4^{20}$  1,1076. Найдено: С 58,26; 57,95; Н 8,11; 7,91%; *MR* 55,89.  $C_{11}H_{18}O_5$ . Вычислено: С 57,37; Н 7,87%; *MR* 55,75.

**Синтез (XXVI).** Из 130 г 2-карбметокситетрагидрофурана, 8,5 г метил-акрилата и 2,2 г ДТБП получено 14 г (65%) (XXVI) с т. кип. 106—107° (1,5 мм);  $n_D^{20}$  1,4539;  $d_4^{20}$  1,1598. Найдено: С 55,19; 55,02; Н 7,38; 7,23%; *MR* 50,57.  $C_{10}H_{16}O_5$ . Вычислено: С 55,54; Н 7,45%; *MR* 51,12.

ИК-спектры веществ получены на двулучевом спектрографе UR-10 в тонком слое, а УФ-спектры — на приборе СП-41. Хроматографический анализ проводился на хроматографах СКБ ИОХ АН СССР ХЛ-5, ЛХМ-8 м, колонки длиной 2 м, 10% апиезона L и N на хромосорбе W и P, 10% силикона «Siss» на хромосорбе W, газ-носитель — гелий.

## ВЫВОДЫ

1. При гомолитическом алкилировании 2-карбметокситетрагидрофурана, тетрагидрофурурилового спирта и его ацетата непредельными соединениями образуются преимущественно 2,2-замещенные тетрагидрофураны.

2. Свободнорадикальным присоединением гепилового, бензилового и циклогексилового спиртов к акрилонитрилу получены соответствующие  $\gamma$ -оксинитрилы.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
18.VI.1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Галустьян и Ч. Ш. Кадыров, Химия гетероцикл. соед. 1967, № 2, 376.
2. В. Г. Глуховцев, Г. И. Никишин, С. С. Спектор и С. В. Захарова, Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968, 1605.
3. Г. И. Никишин и В. Д. Воробьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1962, 1874.
4. Г. И. Никишин и В. Д. Воробьев, Докл. АН СССР 136, 360 (1960).
5. Ch. D. Hurd, W. H. Sander, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5324 (1952).

УДК 542.91+547.56+547.261

А. П. БРЫСИН и В. А. КОПТЮГ

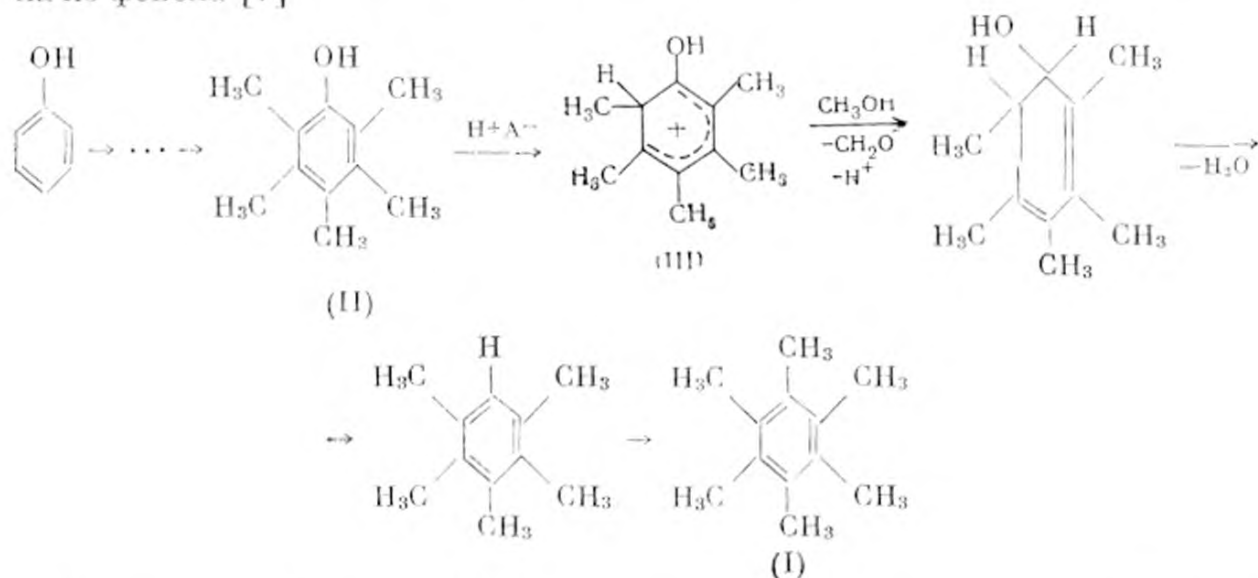
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛОВ СО СПИРТАМИ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

### СООБЩЕНИЕ 2. О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАМЕТИЛБЕНЗОЛА ИЗ ФЕНОЛА И МЕТИЛОВОГО СПИРТА \*

Удобным способом получения гексаметилбензола (I) является восстановительное метилирование фенола метиловым спиртом [2—5] (или диметиловым эфиром [6]) на окиси алюминия при 400—450°. Аналогично из 4-оксибифенила получен 2,3,4,5,6-пентаметилбифенил, а из 4,4'-диоксибифенила — декаметилбифенил [1]. Ароматические углеводороды (например, бифенил) в подобных условиях не подвергаются метилированию. Метилирование становится возможным лишь после введения в аромати-

\* Сообщение 1 см. [1].

ческое ядро оксигруппы, которая облегчает метилирование и удаляется из молекулы в результате какого-то восстановительного процесса после завершения метилирования ядра. При метилировании фенола метиловым спиртом при  $400^\circ$  в продукте реакции наряду с гексаметилбензолом обнаружены небольшие количества пентаметилбензола [7]. Основываясь на этом, был предложен следующий механизм образования гексаметилбензола из фенола [7]



Согласно этой схеме [7] фенол метилируется до пентаметилфенола (II), который при взаимодействии с кислотными центрами катализатора переходит в оксипентаметилбензолониевый ион (III). Последний, отрывая от молекулы метилового спирта гидрид-ион и теряя молекулу воды, превращается в пентаметилбензол. Последующему введению в бензольное ядро шестой метильной группы способствует активирующее влияние уже имеющихся в молекуле пентаметилбензола метильных групп.

Как показали наши опыты (ср. также [8]), пентаметилфенол можно обнаружить среди продуктов взаимодействия фенола и метилового спирта на  $Al_2O_3$ , если снизить температуру реакции до  $\sim 300^\circ$  (опыт 1). При последующем контактировании в подобных условиях пентаметилфенола в смеси с метиловым спиртом действительно наблюдается его превращение в гексаметилбензол, однако без образования заметных количеств пентаметилбензола (опыт 2). Это обстоятельство, а также тот факт, что в условиях, обеспечивающих образование из фенола гексаметилбензола с выходом 70% (опыт 3), пентаметилбензол превращается в гексаметилбензол лишь на 10–14% (опыт 4), делают сомнительным механизм, предложенный в [7].

Недавно показано [9], что конечным продуктом метилирования фенола комплексом диметилового эфира и трехфтористого бора при  $140^\circ$  является не пентаметиланизол, как полагали ранее [10], а 2,3,4,4,5,6-гексаметилциклогексадиен-2,5-он (IV). Естественно поэтому предположить, что и в рассматриваемых нами условиях происходит дальнейшее метилирование пентаметилфенола до диенона (IV). Действительно, при контактировании пентаметилфенола и метилового спирта на окиси алюминия при  $300^\circ$  (опыт 2) в катализате методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) наряду с исходным пентаметилфенолом (68%) и конечным продуктом — гексаметилбензолом (22%) обнаружены два соединения (5,8 и 1,5%), времена удерживания которых совпали с таковыми для диенона (IV) и изомерного ему 2,2,3,4,5,6-гексаметилциклогексадиен-3,5-она (V). Используя растворимость этих диенонов в сильных кислотах (диенон (V) изомеризуется в подобных условиях в диенон (IV) [11, 12]), мы выделили 2,3,4,4,5,6-гексаметилциклогексадиен-2,5-он (IV) из катализата и идентифицировали его сравнением с заведомым образцом. Диенон (IV) и его изомер (V) при взаимодействии с метиловым спиртом на  $Al_2O_3$  при



В качестве реактора использовали кварцевую трубку диаметром 32 мм, помещенную в трубчатую электронагревательную печь и заполненную последовательно кварцевым боем (высота 70 мм), активированной окисью алюминия марки А-1 (ГОСТ 8136-56, фракция 3—5 мм) и опять кварцевым боем. Температуру в зоне реакции измеряли термопарой, вставленной в кварцевую гильзу диаметром 8 мм, расположенную по оси реактора. Состав катализаторов определяли методом ГЖХ на хроматографе GСНF-18; неподвижная фаза — силикон СКТНФ на кирпиче ИНЗ-600, рабочая температура 180°, газ-носитель — гелий.

Опыт 1. Раствор 12,1 г фенола в 36 мл метанола подавали в реактор, содержащий 10 мл  $Al_2O_3$  при 320° со скоростью 80 мл/час. Катализатор растворили в бензоле, промыли водой и после отгонки растворителя отфильтровали выпавший из остатка гексаметилбензол (I), выход 4,1 г, т. пл. 164,0—165,0 (из спирта). Маслообразный фильтрат растворили в эфире и промывали 15%-ным раствором КОН для удаления растворимых в щелочи фенолов. После отгонки растворителя из остатка выпало 2,4 г осадка, при хроматографировании которого на силикагеле получены смесь пента- и гексаметилбензолов (1,1 г, элюент — петролейный эфир), а также пентаметилфенол (элюент — бензол), выход 1,1 г, т. пл. 126,0—127,0° (из петролейного эфира). Последний идентифицирован по ИК-спектру, методом ГЖХ и по отсутствию понижения температуры плавления при смешении с образцом (т. пл. 125,0—127,0°), полученным известным способом [17].

Опыт 2. Раствор 0,45 г пентаметилфенола (II) в 9 мл метанола вводили по каплям в реактор, содержащий 5 мл  $Al_2O_3$ , при 300° со скоростью 60 мл/час. Полученный при этом катализатор содержал по данным ГЖХ 68% исходного (II), 22% (I) и ряд других компонент, среди которых, судя по временам удерживания, присутствовали 2,2,3,4,5,6-гексаметилциклогексадиен-3,5-он (V) [18] (1,5%) и 2,3,4,4,5,6-гексаметилциклогексадиен-2,5-он (IV) [11] (5,8%). Бензольный раствор катализатора промыли конц. HCl, выделившуюся при нейтрализации кислотного слоя смесь диенонов (23 мг) растворили в 0,3 мл хлорсульфоновой кислоты (см. [12]), выдержали 15 мин., вылили в раствор  $Na_2CO_3$  и выпавший осадок перекристаллизовали из петролейного эфира. Получено 10 мг (IV) с т. пл. 113—115°, идентифицированного по ИК- и УФ-спектрам, методом ГЖХ, а также по отсутствию понижения температуры плавления при смешении с заведомым образцом [11].

Опыты 3 и 4. Раствор 1 г фенола в 9 мл метанола вводили по каплям в реактор, содержащий 10 мл  $Al_2O_3$ , при 400° со скоростью 40 мл/час. При возгонке катализатора получено 1,50 г смеси, содержащей по данным ГЖХ 79% гексаметилбензола и 21% пентаметилбензола.

В аналогичных условиях из 1 г пентаметилбензола и 9 мл метанола получено 0,70 г продукта, содержащего 14% гексаметилбензола и 86% пентаметилбензола.

Опыты 5 и 6. При пропускании раствора 1 г (IV) [11] в 9 мл метанола над 10 мл  $Al_2O_3$  при 400° со скоростью 40 мл/час получено 0,83 г катализатора, содержащего 93% (I), 5% пентаметилбензола и 2% невозгоняющихся соединений. При перекристаллизации возгона из спирта получен (I) с т. пл. 164,0—165,0°.

В аналогичных условиях из 0,33 г (V) [18] и 3 мл метанола получено 0,26 г катализатора, содержавшего после возгонки по данным ГЖХ 98% (I) и 2% пентаметилбензола.

Опыт 7. Смесь 200 мг (IV), 330 мг триэтилсилана и 130 мг  $CF_3CO_2H$  нагревали в запаянной ампуле 12 час. при 160—170°. Из продуктов реакции хроматографией на  $Al_2O_3$  выделено 53 мг исходного диенона и 48 мг гексаметилбензола с т. пл. 162—164°.

Опыт 8. Кишчением в течение 30 мин. смеси 1,80 г хлорметилпентаметилбензола [11], 30 мл ацетона и 50 мл воды получен пентаметилбензиловый спирт (VII), очищенный хроматографией на  $Al_2O_3$  (элюент — 2%-ный раствор спирта в эфире), выход 1,20 г, т. пл. 159,0—160,5° (из смеси петролейного эфира и бензола) [16]. Горячий раствор 0,28 г (VII) в 3 мл метанола прибавили по каплям в реактор, содержащий 10 мл  $Al_2O_3$  (80 мл/час, 400°). При кристаллизации катализата (0,23 г) из спирта получен (I) с т. пл. 164,0—165,0°, выход 0,18 г.

### ВЫВОДЫ

1. Образование гексаметилбензола при пропускании смеси фенола и метилового спирта над окисью алюминия протекает с промежуточным образованием гексаметилциклогексадиенонов.

2. Обсуждены возможные механизмы превращения последних в гексаметилбензол.

Институт органической химии  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР

Поступило  
24.VI.1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Коптюг, А. П. Крысин и М. И. Горфинкель, Изв. СО АН СССР. Сер. хим. № 12, 61 (1967).
2. E. Briner, W. Plüss, H. Paillard, *Helv. chim. acta* **7**, 1046 (1924).
3. H. J. Vacker, *Recueil trav. chim.* **54**, 745 (1935).
4. N. M. Cullinane, S. J. Chard, *J. Chem. Soc.* **1945**, 821.
5. Сб., Синтезы органических препаратов, ИЛ, 1956, **7**, стр. 24.
6. Н. С. Козлов, В. Ш. Пастернак, Б. И. Киселев и В. В. Мисенжников, Авт. свид. № 175934; РЖХим., 19Н138 (1966).
7. P. S. Landis, W. O. Haag, *J. Organ. Chem.* **28**, 585 (1963).
8. Н. И. Шуйкин, Л. А. Эриванская и Р. Е. Кузнецова, *Вестн. Моск. ун-та* № 3, 135 (1957).
9. Б. И. Мокроусов, П. Адоменас и В. А. Коптюг, *Ж. орган. химии* **3**, 2255 (1967).
10. A. J. Kolka, R. R. Vogt, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1463 (1939).
11. В. Г. Шубин, В. П. Чжу, А. И. Резвухин и В. А. Коптюг, Изв. АН СССР. Сер. хим. **1966**, 2056.
12. В. Г. Шубин, В. П. Чжу, А. И. Резвухин, А. А. Табацкая и В. А. Коптюг, Изв. АН СССР. Сер. хим. **1967**, 2365.
13. J. Shabtai, L. H. Klemm, D. R. Taylor, *J. Organ. Chem.* **33**, 1489 (1968).
14. H. Hart, P. M. Collins, A. J. Waring, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1005 (1966).
15. Д. Н. Курсанов, Э. Н. Парнес и Н. М. Лойм, Изв. АН СССР. Сер. хим. **1966**, 1289.
16. N. C. Deno, P. T. Groves, J. J. Jaruzelski, M. N. Zugasch, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4719 (1960).
17. P. Kovacic, H. E. Kurz, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4811 (1965).
18. A. J. Waring, H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1454 (1964).