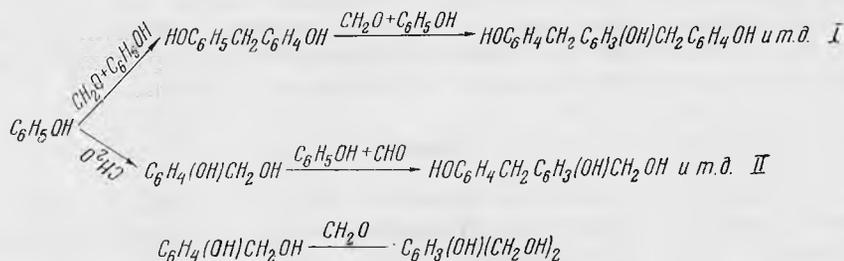


Ф. Г. ОСИПЕНКО, Г. А. ЗАЛЕССКАЯ,
А. И. ЗЕЛЕНСКИЙ, М. М. РЕВЯКО

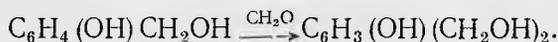
ХАРАКТЕР ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакция конденсации фенолов с формальдегидом имеет важнейшее промышленное значение, поэтому исследованиям ее всегда уделяли много внимания. Однако сложность полученной смеси продуктов не позволяла разделить эту смесь на отдельные компоненты, для того чтобы заглянуть в ход конденсации. Для фенола с формальдегидом четко могут быть выделены только первые, наиболее простые продукты: 2 оксибензиловых спирта и 2 диоксидифенилметана. Из гомологов фенола и формальдегида с помощью синтеза были получены некоторые другие продукты аналогичной структуры. Они-то и послужили основанием для построения принятой в настоящее время схемы конденсации фенолов с альдегидами:



Направлению I благоприятствуют кислотные катализаторы и избыток фенола, а направлению II — щелочные катализаторы и избыток альдегида.

Некоторые считают [1], что для направления II возможно возникновение и многоатомных спиртов, например:



Вызывают споры возможности возникновения (и скорости превращения) в кислой среде (I) оксибензиловых спиртов, а в щелочной (II) диоксидифенилметанов [2—3], и если они возникают, то вообще какова роль оксибензиловых спиртов в I схеме и диоксидифенилметанов во II схеме: считать ли их звеньями в цепи дальнейших превращений или продуктами побочных реакций [4]. Кроме того, некоторые авторы считают возможным образования эфирной связи между метилольными группами фенолоспиртов и фенолами [5—7].

Освещение этих вопросов стало бы возможным, если бы из продуктов конденсации фенола с формальдегидом удалось выделить больше

сложных образований (двух-, трех- и многоядерных), чем это сделано до сих пор.

Настоящая работа и предпринята с целью более глубокого освещения характера промежуточных продуктов, возникающих при конденсации фенола с формальдегидом в кислой среде. Чтобы считаться только с действием катализатора и избежать направляющего в реакции действия превалирования того или другого компонента, последние были взяты в эквимолекулярных соотношениях, а конденсация с целью замедления хода была проведена в сравнительно мягких условиях — водной среде, при достаточном разбавлении компонентов и катализатора. Для разделения продуктов конденсации был применен хроматографический метод.

Конденсация и отбор проб. 3 л водного раствора, содержащего фенол (M/10), формалин (M/10) и серную кислоту (N/12,5), нагревались в водяной бане (температура внутри колбы 98°) при энергичном размешивании. Проба отбиралась каждый час. Всего взято 10 проб по 300 мл, считая с 1-й, взятой непосредственно перед нагреванием. Каждая проба после отбора доводилась до нейтральной реакции и быстро охлаждалась. (В 4-й пробе муть появлялась после охлаждения, а в 6-й — уже в нагретом состоянии.) Каждая проба четырехкратно проэкстрагирована этиловым эфиром и экстракт высушен над безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя получены соответствующие пробы 1—10.

Хроматографирование. Хроматографированию были подвергнуты пробы 2, 4, 6, 8 и 10. Оно велось на активированной окиси алюминия активности II гр. Колошка (высота 35 см, диаметр 20 мм) наполнялась «мокрым» способом; высота набивки — 20 см. Растворитель, он же проявитель, — высушенный чистый хлороформ.

Для каждой пробы бралось 4 колонки, в каждую из них вносилось 0,5 г пробы, растворенной в хлороформе. После достаточного проявления (контроль по люминесценции в УФ) столбик адсорбента выталкивался из колонки и разрезался; идентичные части четырех колонок объединялись и тщательно экстрагировались ацетоном. Так получены отдельные фракции проб (в табл. 1 порядок нумерации сверху вниз колонки римскими цифрами). Особую фракцию составила часть, вымытая из колонки хлороформом при проявлении (обозначена арабскими цифрами). Из окиси алюминия вымывалась примерно одна треть загруженного вещества. Фракции представляли собой в основном отдельные компоненты со следами загрязнений, так как они были окрашены в различные светлые тона и кристаллизовались только после длительного стояния. Фракции, полученные вымыванием из колонок, по-видимому, представляли собой смеси (с преобладанием одного компонента).

Для отдельных фракций проведено определение молекулярного веса и количества гидроксильных групп в молекуле. В случае необходимости для анализа объединялись соответствующие фракции многих колонок. Молекулярный вес определялся по Расту, и в тех случаях, где позволяли обстоятельства (было достаточно вещества и оно растворялось в бензоле), проверялся криоскопически. Обычно совпадение было хорошее.

Количество ОН-групп в молекуле определялось по Чугаеву — Церевитинову микрометодом в приборе Флашентрегера; растворитель — пиридин. Результаты определений сведены в табл. 1.

При рассмотрении результатов определений и сопоставления молекулярных весов фракций и содержания в них ОН-групп можно заключить, что фракции пробы 2, а также 4 (за исключением фракции I) явля-

Таблица 1

Фракции, получаемые при хроматографировании, и их характер

Проба	Фракция	Флюоресцирующий слой		Экстрагированное вещество			Соответствует структуре	
		цвет	высота, см	количество	цвет	мол. вес		ОН- группы
2	0	Все фракции состоят из фенола						
4	I II—IV	—	—	0,097	—	125	2	$C_6H_4(OH)CH_2OH$
6	I II—IV V VI	Белый Фенол со следами продуктов конденсации Темно-сиреневый Темно-сиреневый	0,5 16,5 —	0,059 0,022 0,037	Розовый, серый Желтый Темно-коричневый	125 400 143	2 2 1	$C_6H_4(OH)CH_2OH$
8	I II III IV V VIII	Белый Светло-сиреневый Темно-сиреневый Белый Сиреневый —	1 2 1 1 15 —	0,168 0,215 0,096 0,012 0,014 0,044	Красный Светло-желтый Светло-коричневый Коричневый Светло-желтый Темно-коричневый	222 200 118 220 333 250	3 2 1 3 1,5 1,5	$HO C_6H_4 CH_2 C_6H_3(OH) CH_2 OH$ $HO C_6H_4 CH_2 C_6H_1 OH$ фенол $HO C_6H_4 CH_2 C_6H_3(OH) CH_2 OH$
10	I II III IV V VI VII X	Белый Серый Темно-сиреневый Белый Сиреневый Светло-сиреневый Темно-сиреневый —	1 1 6 1 1 5 5 —	0,117 0,113 0,239 0,014 0,005 0,01 0,004 0,051	Темно-розовый Серый Светло-желтый Коричневый Желтый Темно-желтый Темно-желтый Темно-коричневый	286 166 143 450 190 127 203 286	3 2 2 5 3 1 3 3	$HO C_6H_4 CH_2 C_6H_3(OH) CH_2 C_6H_4 OH$ $HO C_6H_4 CH_2 OH$ $\{HO C_6H_4 CH_2 C_6H_3(OH) CH_2 C_6H_3$ $\{(OH) CH_2 C_6H_3(OH) CH_2 OH$ $HO C_6H_4 CH_2 C_6H_3 OH CH_2 OH$ $HO C_6H_4 CH_2 C_6H_3(OH) CH_2 OH$ $HO C_3H_4 CH_2 C_6H_3(OH) CH_2 C_6H_1 OH$

ются в основе фенолом, несколько загрязненным образовавшимися следами других продуктов.

В пробе 6 фракция I представляет собой, несомненно, оксибензиловый спирт; все остальные (кроме фракций V и VI, о которых ниже) являются фенолом.

В пробе 8 фракция II — диоксидифенилметан, а фракция I и IV — двухъядерные фенолоспирты. Их положение на разной высоте колонки показывает, что это изомеры.

В пробе 10 фракция I является трехъядерным метилфенолом, а фракции V и VII, по-видимому, соответствуют фракциям I и IV пробы 8. Фракция IV пробы 10 представляет собой четырехъядерный фенолоспирт.

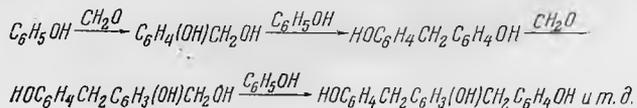
Фракции IV, VI и VIII, вымытые из соответствующих проб при проявлении хлороформом, представляют собой смеси разного состава с превалированием фенола. Об этом говорит несоответствие их молекулярных весов и содержания ОН-групп. Сюда же относится и фракция X, хотя ее молекулярный вес и содержание ОН-групп хорошо укладываются в формулу трехъядерного метилфенола.

Особого внимания заслуживает фракция V пробы 6 (М. в. 400, содержание ОН-групп — 2) и фракция V пробы 8 (М. в. 333, содержание ОН-групп — 1,5). Для них трудно подобрать метилфенолы или фенолоспирты, состав которых соответствовал бы их аналитическим данным. Состав фракций можно понять, если допустить в них наличие эфирной связи. К сожалению, эти фракции присутствуют в очень небольших количествах, и их не удалось проанализировать.

Полученные данные позволяют судить о ходе конденсации. В наших условиях на первых порах она протекает медленно: заметные количества оксибензилового спирта появляются только в пробе 6, т. е. через 5 час от начала нагревания. До этого срока продукты конденсации (возможно различной сложности) появляются только в виде следов, которые обуславливают флуоресценцию различных слоев распределенного по высоте хроматографической колонки фенола, создавая впечатление отдельных обособившихся веществ (все фракции проб 2 и 4, фракции II и III пробы 6). Некоторая часть возникших продуктов конденсации, по-видимому, вымывается хлороформом при проявлении колонок (фракции IV, VI, VIII и X). Вес этих фракций незначителен (особенно если принять во внимание, что подавляющая масса их — фенол), и по весу они близки друг другу, так как для проявления колонок использовалось во всех пробах примерно одинаковое количество хлороформа (200—210 мл).

За бензиловым спиртом появляются диоксидифенилметан (фракция II) и двухъядерные фенолоспирты (фракция I и IV в пробе 8), а затем и еще более сложные продукты конденсации — трехъядерные метилфенолы и четырехъядерные фенолоспирты (фракция I и IV пробы 10).

Метилфенолы присутствуют в пробах в гораздо больших количествах, чем фенолоспирты, и следует предполагать, что метилфенолы образуются через стадию фенолоспиртов различной сложности, т. е. ход конденсации имеет вид



В отдельных пробах из оксибензиловых спиртов находится только один изомер, но в пробах двухъядерных фенолоспиртов присутствуют

два изомера. Это свидетельствует о том, что первый шаг конденсации идет в одном направлении, определяемом характером образующегося оксибензилового спирта (по-видимому, *n*-изомера). В дальнейшем присоединение метилольных групп к диоксидифенилметану может идти в разных местах, и возникающие цепи из фенольных остатков могут быть разного строения.

Выводы

1. Реакция конденсации фенола с формальдегидом вначале протекает очень медленно.

2. В результате конденсации образуются продукты — фенолоспирты (типа оксибензилового) и метиленфенолы (типа диоксидифенилметана). Образование первых предшествует образованию вторых.

3. С течением времени глубина конденсации возрастает и увеличивается сложность продуктов конденсации. Среди них найдены трехъядерные метиленфенолы ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) и двухъядерные и четырехъядерные фенолоспирты. (Наличие этих веществ в продуктах конденсации фенола с формальдегидом прямыми определениями показано впервые.)

Из оксибензиловых спиртов присутствует только один изомер (по-видимому, пара-изомер.)

4. Среди продуктов конденсации имеются вещества, характер которых может быть объяснен наличием в их молекуле эфирной связи, что, однако, требует дальнейшего уточнения.

Литература

- [1] F. S. Granger. *Ind. Eng. Chem.*, 24, 442 (1932). [2] I. Scheiber, F. Seebach. *Ang. Chem.*, 50, 287 (1939). [3] N. Megson. *J. Soc. Chem. Ind.*, 52, 421 T (1933). [4] И. Шейбер. *Химия и технология искусственных смол*. М., 1949, 343. [5] F. Raschrg. *Ang. Chem.*, 25, 1946 (1912). [6] I. Scheiber. *Ber.*, 74, 843 (1941). [7] A. Blumfeld. *Chem. Itg.*, 551, 745 (1931).