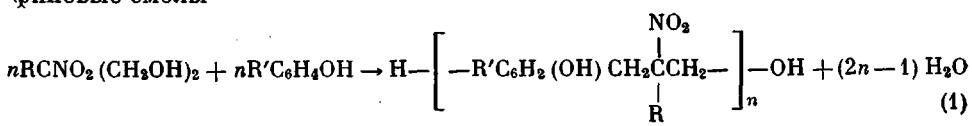


УДК 541.64:678.632

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИОЛОВ С ФЕНОЛАМИ

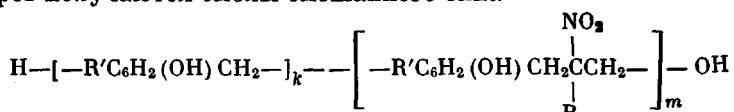
В. И. Бурмистров, Э. В. Чиркунов

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии β -нитродиолов и β -нитротриолов с фенолами образуются фенолформальдегидонитропарифиновые смолы



I

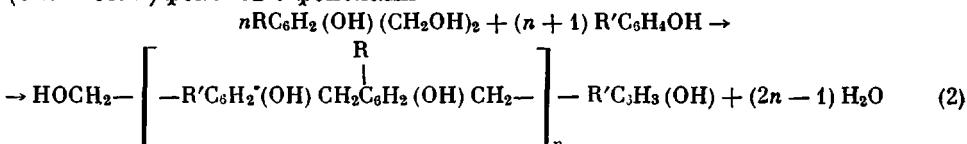
Эта реакция успешно протекает при температуре выше 140°. Добавка оснований ускоряет процесс поликонденсации; в присутствии кислых катализаторов получаются смолы смешанного типа



II

Нитродиолы с *o*- или *n*-замещенными фенолами дают смолы линейного строения, а с фенолом в зависимости от условий проведения процесса — смолы линейной или трехмерной структуры. Поликонденсация нитротриолов с фенолами приводит к образованию полимеров пространственного строения.

В настоящей работе рассмотрен механизм реакции поликонденсации нитрозамещенных полиолов с фенолами. Эта реакция по своей сущности близка к реакции поликонденсации фенолов с формальдегидом; это наглядно видно при сопоставлении ее с процессом поликонденсации ди(оксиметил)фенолов с фенолами

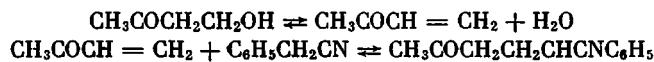


Поэтому механизмы реакций (1) и фенолформальдегидной конденсации должны иметь много общего.

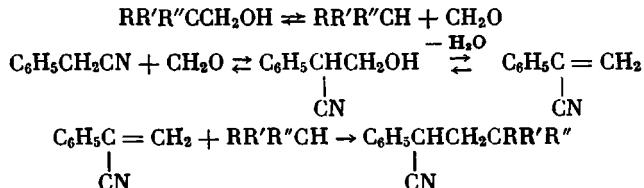
Хотя реакции фенолов с альдегидами посвящено большое количество работ [2—5], до сих пор механизм ее до конца не установлен. В настоящее время большинство исследователей считают, что фенолформальдегидная поликонденсация протекает в присутствии как основных, так и кислых катализаторов через образование оксибензилиловых спиртов в качестве промежуточных продуктов. Но дальнейший путь превращения оксибензиловых спиртов в смолы остается невыясненным. Наиболее достоверной является схема конденсации с промежуточным образованием метиленхинонов, предложенная Гульчем [4].

Другим важным вопросом в механизме рассматриваемой реакции является направление превращения исходных нитродиолов. Лангрей, Дрекс и Делапине [6, 7]

изучили конденсацию цианистого бензила с метилольными производными, полученными взаимодействием формальдегида с соединениями, содержащими подвижный водородный атом при углероде. Ими было установлено, что если метилольное соединение содержит подвижный водород при β -углеродном атоме, связанном с электроноакцепторной группой, то реакция идет через образование соответствующего олефина с последующим присоединением второго ацидокомпонента

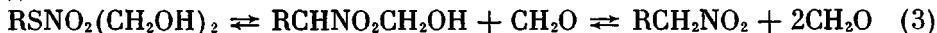


Оксиметильные соединения типа $\text{RR}'\text{R}''\text{CCH}_2\text{OH}$, не способные к образованию олефинов, не реагируют с ацидосоединениями, имеющими подвижный атом Н при третичном углероде. Однако такие метилольные соединения реагируют в присутствии оснований с соединениями, содержащими подвижный водород при вторичном углеродном атоме, за счет распада исходного оксиметильного соединения и образования метилольного производного второго ацидокомпонента с последующей его дегидратацией.



Распад оксиметилпроизводных в реакции конденсации наблюдали в [8] при взаимодействии оксиметилфосфиновых кислот с фенолом; выделяющийся при этом формальдегид реагирует с фенолом с образованием фенолформальдегидных смол.

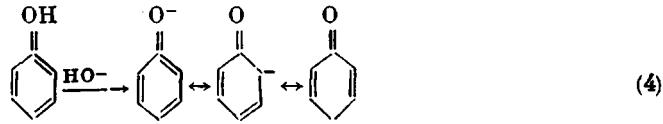
На основании вышеизложенного можно считать, что первоначальной стадией реакции поликонденсации нитрозамещенных полиолов с фенолами является распад нитродиола или нитротриола на нитропарафин и альдегид



Эта реакция в случае 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола и 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиола начинает протекать с заметной скоростью при нагревании свыше 120°. Добавка оснований ускоряет реакцию ретроальдольизации нитродиолов и нитротриолов.

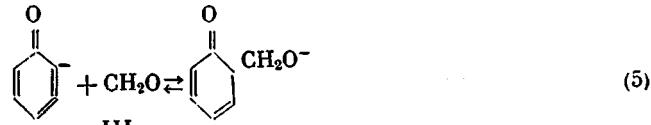
Выделяющийся формальдегид вступает в реакцию с фенолом. К настоящему времени установлено [9, 10], что фенолы реагируют с электрофильтыми реагентами в виде хинолидных (циклогександиенооновых) структур, причем для большинства одноатомных фенолов образование таких форм происходит лишь в момент реакции.

В присутствии оснований фенол находится в виде амбидентных анионов



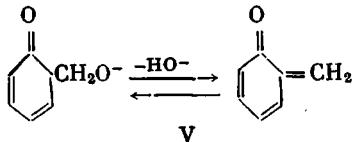
(4)

С-анионы, обладающие нуклеофильными свойствами, реагируют с формальдегидом, имеющим электрофильтный характер, с образованием О-анионов III или IV



IV

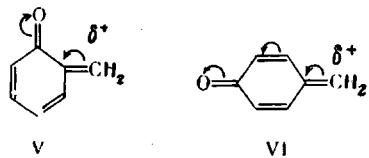
которые превращаются в метиленхиноны



Возможность образования олефинов при взаимодействии альдегидов с нуклеофильными соединениями в условиях основного катализа была показана на ряде примеров; в частности, она характерна для конденсации ароматических альдегидов с соединениями, содержащими два водородных атома; в этом случае двойная связь образующихся олефинов стабилизирована сопряжением с бензольным кольцом [11].

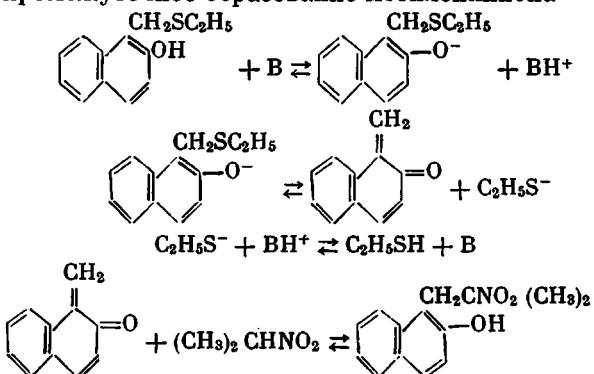
Метиленхиноны являются высоко реакционноспособными соединениями. Метиленхиноны, полученные из простых фенолов, существуют только при низких температурах или в виде растворов. Например, α -метиленхинон уже при -20° превращается в трехмерный полимер [12].

Метиленхиноны представляют собой типичный α,β -непредельный кетон, двойная углерод-углеродная связь которых вследствие сопряжения с карбонильной группой обладает электронофильным характером



и способна реагировать с нуклеофильными реагентами по реакции Михаэля [13]. В [14, 15] описан целый ряд примеров по присоединению нитро-парапифинов к α,β -непредельным кетонам с получением γ -нитрокетонов; эта реакция успешно осуществляется в присутствии оснований как катализаторов.

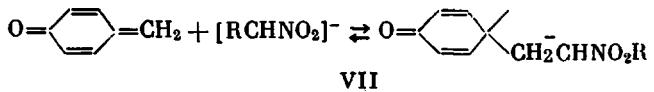
Попельдорф и Холт [16] с 56%-ным выходом получили 1-(α -метил- β -нитропропил)-2-нафтол при взаимодействии 1-этилтиометил-2-нафтола с 2-нитропропаном в присутствии KOH. Авторы считают, что реакция проходит через промежуточное образование метиленхинона



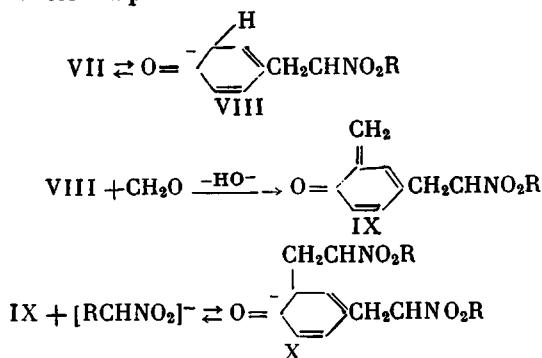
В случае конденсации нитродиолов с фенолами образующийся в результате ретроальдольизации нитроалкан в присутствии оснований находится в виде аниона



который присоединяется к метиленхинону V или VI



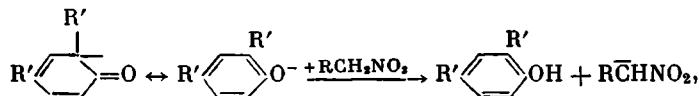
Анион VII путем перемещения двойных связей изомеризуется в ион VIII, который реагирует с формальдегидом с образованием нового хинометида, присоединяющего затем нитроалкильный анион.



До сих пор остается неизученным механизм изомеризации хинолидных структур в фенольную форму [10]. Как известно, анионы кетонов представляют собой амбидентные ионы, граничными структурами которых являются



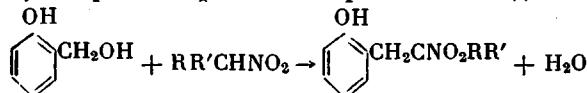
Поэтому анионы VIII и X легко переходят в О-анионы, которые протонизируются нитроалканом в фенольную форму



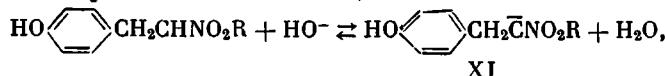
где $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CHNO}_2\text{R}$.

В результате легкой передачи по π -связям электронных эффектов аналогичными свойствами обладают и анионы *n*-хинолидной структуры (VII).

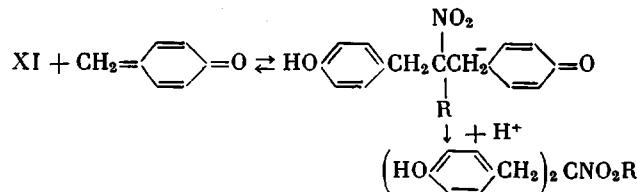
Возможность протекания реакции по такому направлению нами подтверждена экспериментально. При взаимодействии *o*- или *n*-оксибензиловых спиртов со вторичными нитропарафинами в присутствии оснований были получены β -нитроалкилфенолы с хорошими выходами



В случае реакции оксибензиловых спиртов с первичными нитропарафинами или нитрометаном получаются β -нитроалкилфенолы, имеющие подвижные водородные атомы при углероде, связанном с нитрогруппой; под влиянием основного катализатора происходит депротонизация таких соединений с образованием С-аниона,

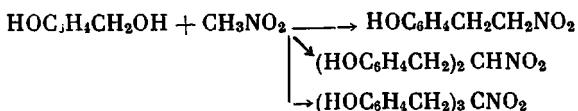


который вступает в реакцию нуклеофильного присоединения с метиленхиноном



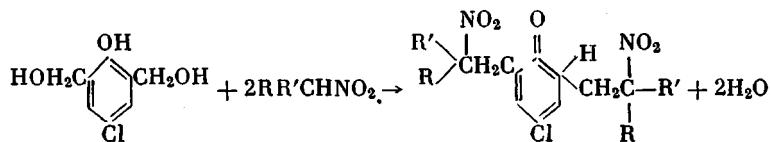
При этом способность нитроалкилфенолов вступать в реакцию с мети-

ленхинонами выше, чем у исходного нитропарафина. Это подтверждается тем, что при взаимодействии оксибензиловых спиртов с избытком нитрометана в присутствии оснований образуются три продукта

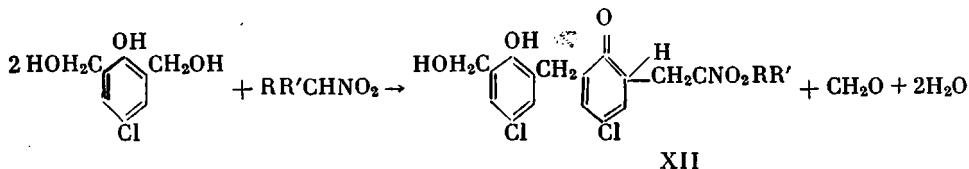


Дополнительным доказательством этого служит и тот факт, что при поликонденсации нитротриолов с *o*- или *n*-крезолами в присутствии оснований получаются полимеры трехмерного строения, в то время как при конденсации фенола с нитродиолами, также имеющими суммарную функциональность равную 5, можно получить смолы линейной или трехмерной структуры.

Стабилизации хинолидных структур благоприятствует введение в кольцо (в 2- и 4- положения к карбонилу) групп, обладающих значительным стерическим эффектом [10]. Поэтому была предпринята попытка получения соединений с циклогексадиеновой структурой взаимодействием 2,6-ди(оксиметил)-4-хлорфенола со вторичными нитропарафинами (2-нитропропаном, 2-нитробутаном и нитроциклогексаном)



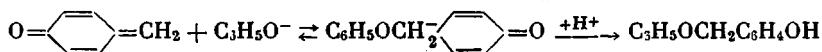
Однако при проведении этой реакции с избытком нитроалкана в присутствии щелочи было получено соединение типа XII



Строение XII подтверждено данными ИК- и УФ-спектров. ИК-спектр XII имеет отчетливую полосу при 1665 cm^{-1} , относящуюся к карбонильной группе, а УФ-спектр содержит полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}} 360 \text{ мкм}$, характерную для циклогександиен-2,4-онов [17]. Эти данные свидетельствуют о протекании реакции конденсации оксибензиловых спиртов с нитропарафинами через промежуточное образование метиленхинонов.

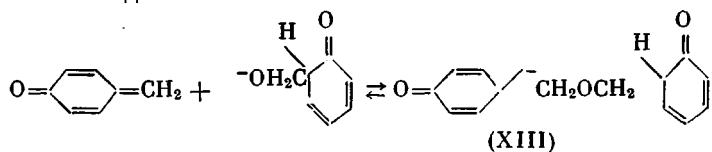
Исследование фенолформальдегидонитропарафиновых смол, полученных при поликонденсации нитродиолов с фенолами, имеющими в *o*- или *n*-положениях разветвленные группы (третбутил, кумил), а также с двухосновными фенолами показало, что ИК-спектр свежеполученных смол содержит слабую полосу, характерную для карбонильной группы, если смолы выделены и очищены без применения протонных растворителей. При хранении смол эта полоса постепенно исчезает, что характеризует переход имеющихся в смоле диеновых структур в фенольную форму.

Образующиеся в ходе поликонденсации нитродиолов с фенолами метиленхиноны могут реагировать не только с анионами нитроалканов, но и другими анионами, в частности с O-анионами фенола

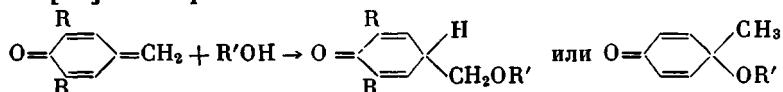


Имеющиеся литературные данные по фенолальдегидной конденсации показывают, что роль этой реакции в процессе поликонденсации незначительна. Это объясняется большими стерическими эффектами, в результате чего равновесие смещено влево.

Более благоприятные условия имеются для реакции метиленхинона с оксиметиленхинолидным ионом

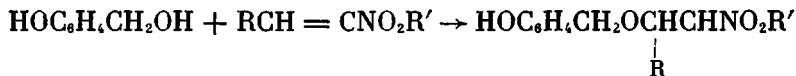


Образующийся ион XIII может подвергаться различным превращениям, описанным выше для нитроалкилхинолидных анионов. Такое направление реакции метиленхинонов было показано на примере взаимодействия 2,6-ди(третбутил)-4-метиленхинона [18] и 2,6-ди(третбутил)-4-изопропилиденхинона [19] со спиртами



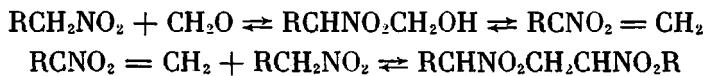
Действительно, в фенолформальдегидных смолах отмечено наличие связей C—O—C. Образование таких связей в нейтральных средах наблюдается при проведении реакции поликонденсации при температуре выше 130°.

Возможность протекания реакции оксибензиловых спиртов с электрофильными олефинами была показана нами на примере взаимодействия их с α-нитроолефинами в присутствии оснований с получением β-нитроалкооксиметиленфенолов:

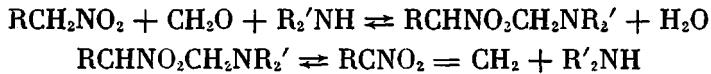


Такие соединения оказались неустойчивыми к воздействию водных растворов оснований и нагреванию. По аналогии группировки C—O—C в фенолальдегидных смолах также должны быть лабильными, что в действительности и проявляется при отверждении таких смол.

Имеется также возможность протекания реакции нитродиолов с фенолами через промежуточное образование α-нитроолефинов. Бахман и Атвуд [20] разработали метод синтеза γ-динитропарафинов конденсацией первичных нитропарафинов с формальдегидом. Реакцию можно проводить в присутствии третичных аминов и карбоната натрия, но лучшим катализатором являются вторичные амины. Авторы установили, что промежуточными продуктами этой реакции являются нитроолефины



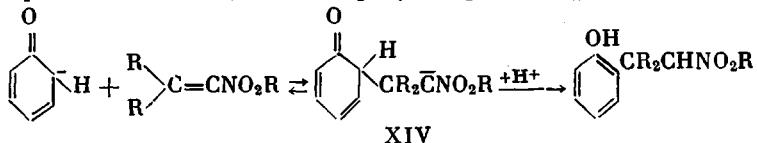
В случае использования вторичных аминов в качестве катализатора реакция протекает через основания Манниха, которые при распаде дают нитроолефины



Доказательством промежуточного образования нитроолефинов служит тот факт, что вторичные нитропарафины не вступают в эту реакцию, так как в этом случае невозможно образование нитроолефинов, и процесс заканчивается на стадии синтеза нитроспирта. При получении γ-нитроалканов можно использовать нитроспирты. При этом авторы установили, что и здесь может протекать реакция ретроальдольизации исходного нитроспирта. Так, при взаимодействии 1-нитробутана с 2-нитро-1-бутанолом получается 4,6-динитронан.

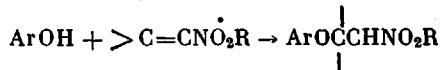
Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о подчиненной роли нитроолеиновой схемы в реакции поликонденсации нитродиолов и нитротриолов с фенолами. Так, выше уже было указано, что оксибензиловые спирты реагируют в присутствии оснований со вторичными нитропарафинами с образованием β -нитроалкилфенолов. Вторичные нитропарафины не могут образовывать нитроолеинов при конденсации с формальдегидом и, следовательно, в этом случае реакция конденсации может протекать через промежуточное образование метиленхинонов.

При поликонденсации 2-нитро-2-алкил-1,3-пропандиолов с фенолами в качестве промежуточных продуктов образуются структуры, нитроалкильная часть которых имеет строение вторичного нитропарафина. Поэтому при нитроолеиновой схеме реакция поликонденсации должна остановиться на стадии образования моно-, ди- или три- β -нитроалкилфенолов

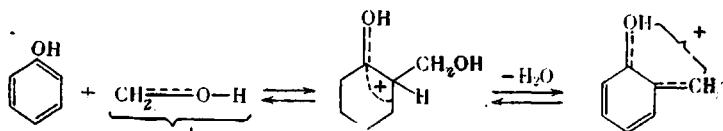
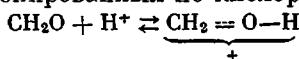


Анион XIV может дальше реагировать с новыми молекулами нитроолефина, но образующийся продукт будет иметь строение $\text{HO}_c\text{H}_4(\text{CR}_2\text{CNO}_2\text{R})_x\text{H}$, и он не соответствует действительному составу смол типа (1), получаемым при поликонденсации нитродиолов с фенолами.

Кроме того, ранее было показано [21], что при взаимодействии фенолов с нитроолеинами в присутствии основных катализаторов главными продуктами реакции являются β -арилоксинитроалканы



В случае кислотного катализа реакция поликонденсации нитрозамещенных полиолов с фенолами протекает через промежуточное образование карбониевых ионов или протонированных по кислороду метиленхинонов



Известно, что добавка кислот оказывает различный эффект на скорость нуклеофильного присоединения к электрофильным олефинам. Если олеиновая связь активирована электроноакцепторными заместителями, способными к енолизации, то скорость реакции их с нуклеофильными реагентами может возрастать по сравнению со скоростью процесса в отсутствие катализатора. В случае с метиленхиноном роль кислотного катализатора заключается в протонизации карбонильной группы, что увеличивает ее поляризацию и тем самым электрофильность C—C-связи.



В результате способность протонированных непредельных кетонов вступать в реакцию с нуклеофильными реагентами повышается. Скорость такой реакции зависит от нуклеофильности реагента. При проведении поликонденсации нитродиолов с фенолами в присутствии кислых катализаторов образующиеся в результате ретроальдольизации нитродиолов нитроалканы находятся в молекулярном состоянии. Нуклеофильные свойства монони-

троалканов ниже таких же свойств фенола, в результате чего происходит преимущественное взаимодействие протонированного метиленхинона с образованием смол смешанного типа II. Анализ таких смол показывает, что соотношение количества присоединившихся молекул фенола и нитроалкана к хинометиду составляет 2-3 : 1.

Добавка кислот уменьшает скорость реакции присоединения нуклеофильных реагентов к электрофильным олефинам, двойная связь которых активирована электроноакцепторными заместителями, не способными к енолизации (например, нитрогруппой). В силу этого α -нитроолефины не реагируют с фенолами в присутствии добавок кислот [21]. Поэтому роль нитроолефиновой схемы реакции в процессе поликонденсации нитрозамещенных полиолов с фенолами в условиях кислотного катализа не может быть сколько-нибудь значительной.

Выводы

1. Рассмотрены возможные механизмы реакции поликонденсации нитрополиолов с фенолами в присутствии оснований. Предложен хинометидный механизм фенолформальдегидонитропарафиновой поликонденсации.

2. Показано, что в процессе поликонденсации нитрозамещенных полиолов с фенолами в условиях основного и кислотного катализа механизм с промежуточным образованием нитроолефинов играет подчиненную роль.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
7 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Бурмистров, Э. В. Чиркунов, Высокомолек. соед., **A10**, 2389, 1968; **A11**, 507, 1969.
2. R. W. Martin, *The Chemistry of Phenolic Resins*, New York, 1956.
3. N. I. Megson, *Phenolic Resin Chemistry*, London, 1958.
4. K. Hultzsch, *Chemie der Phenolharze*, Berlin, 1950.
5. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1966, стр. 426.
6. R. Langeray, J. Dreux, M. Delerine, Compt. rend., **256**, 439, 1963.
7. R. Langeray, J. Dreux, Bull. Soc. chim. France, 1964, 2849.
8. Б. Е. Иванов, Л. П. Валитова, Ж. прикл. химии, **37**, 2500, 1964.
9. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Г. Н. Богданов, Успехи химии, **22**, 154, 1963.
10. В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, Успехи химии, **35**, 1953, 1966.
11. T. L. Crowell, *The chemistry of alkenes*, Interscience Press, 1964, p. 241.
12. S. Cavitt, H. Sarrafizadeh, P. Gardner, J. Organ. Chem., **27**, 1211, 1962.
13. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, 1952.
14. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, изд-во Казанского хим.-технол. ин-та, 1960, стр. 66.
15. С. С. Новиков, И. С. Корсакова, К. К. Бабиевский, Успехи химии, **26**, 1109, 1957.
16. F. Poppeldorf, S. Holt, J. Chem. Soc., 1954, 4094.
17. L. Denivelle, R. Fort, Compt. rend., **238**, 1132, 1954.
18. T. Fujisaki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., **77**, 727, 869, 1956.
19. C. Cook, B. Norcross, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3797, 1956.
20. G. B. Bachman, M. T. Atwood, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 484, 1956.
21. В. И. Бурмистров, Л. Е. Рябова, Т. А. Рогожина, Л. М. Козлов, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, **35**, 515, 1967.

ON THE MECHANISM OF POLYCONDENSATION OF NITROPOLYOLES WITH PHENOL *V. I. Burmistrov, E. V. Chirkunov*

Summary

Possible mechanism of polycondensation of nitrodioles and nitrotrioles with phenol in presence of bases have been considered. The most probable is the scheme with intermediate rising of methylenequinones. The latter add anions of nitroparafines formed as the result of retroaldolization of nitrodioles giving rise to nitroalkylquinones. The polymer chains are formed due to deprotonation of nitroalkylphenoles with hydrogen atom bound to carbon with nitrogroup.