

УДК 541.64:547(561+288.15)

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ АЛКИЛФЕНОЛОВ  
С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ**

**Костюченко В. М., Кирюхина Г. А., Мордвинова Г. И.,  
Лапин А. С.**

Показано, что при реакции 4-метил-2-трит-бутилфенола, о-крезола и о-трит-бутилфенола с гексаметиленитетрамином в качестве первичных продуктов реакции образуются 3,4-дигидро-N-(оксибензил)-1,3,2-Н-бензоксазины. При избытке гексаметиленитетрамина, температуре 403—448 К и продолжительности опытов 0,25—5,0 ч бензоксазины являются основными конечными продуктами реакции. При избытке 4-метил-2-трит-бутилфенола наряду с бензоксазинами выделены заметные количества три-(2-окси-3-трит-бутил-5-метилензил)амина и ди-(2-окси-3-трит-бутил-5-метилензил)метана. В небольших количествах обнаружен 2-окси-3-трит-бутил-5-метилензиламины. Выделенные вещества имеют одинаковые константы с продуктами, полученными встречным синтезом. Механизм реакции объясняется распадом комплекса фенолов с гексаметиленитетрамином на трех- и однозаряженные ионы. Последние образуют еще один трехзаряженный ион с выделением двух молекул аммиака. Получающиеся трифениловые эфиры триметилоламина перегруппированы в бензоксазины.

Изучение химизма и продуктов, образующихся при отверждении фенолов, имеет большое значение в использовании потенциальных возможностей освоенного отечественной промышленностью крупномасштабного процесса получения высокомолекулярных алкилфеноламинных смол (октофор-Н) как в плане выбора оптимальных параметров процесса, так и в плане получения малодоступных в настоящее время азотсодержащих компонентов этой конденсации.

В литературе практически отсутствуют данные по составу продуктов, образующихся при конденсации фенолов с гексаметиленитетрамином (ГМТА). Общепринятыми считаются выводы исследователей немецкой школы Цинке с соавторами [1] и Хульча [2] о первоначальном образовании ди(оксибензил)аминов, переходящих при нагревании в присутствии фенолов в три(оксибензил)амины. Цинке объяснял механизм реакции последовательным присоединением фенолов к ГМТА. Хульч считал, что ГМТА распадается на двух- и трехзаряженные ионы —  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2^+$  и  $\text{N}(\text{CH}_2)_3^+$ , дающие при присоединении фенолов соответственно ди- и три(оксибензил)амины. Имеющиеся обзоры [3—5] основаны на положениях указанных авторов.

Другие исследователи также считали, что основными продуктами реакции фенолов с ГМТА являются ди(оксибензил)амины. Однако Игонин с соавторами [6, 7] и Ларионов с Архиповым [8, 9] полагали, что образование аминов проходит через свободные радикалы. Конф и Вагнер [10] на основании спектров ЯМР предположили, что на первой стадии получаются дигидробензоксазины. По механизму реакции они поддерживали положения Хульча.

Производные бензоксазинов были ранее идентифицированы в аммиачных резолах [11]. Получение их объясняли реакцией первоначально образующихся ди(оксибензил)аминов с формальдегидом.

В настоящем сообщении на примере модельного монореактивного 4-метил-2-трит-бутилфенола (МБФ), а также о-крезола и о-трит-бутилфенола приведены результаты изучения образующихся продуктов и химизма реакции отверждения фенолов и новолаков.

Таблица 1

Конденсация 4-метил-2-*трет*-бутилфенола с гексаметиленететрамином

Опыт, №	T, K	Продолжительность, ч	Выход в расчете на загруженный 4,2-МБФ, вес. %			Конверсия реагентов, вес. % от исходных продуктов	
			I	II	VII	4,2-МБФ	ГМТА

Мольное отношение 4,2-МБФ : ГМТА = 1 : 0,3

1	403	2,0	48,5	12,2	—	65,7	40,8
2	403	5,0	103,2	—	—	100,0	72,6
3	423	0,25	19,3	13,5	—	25,0	24,8
4	423	5,0	108,9	—	—	100,0	87,7
5	448	0,25	106,6	—	—	100,0	85,0
6	448	5,0	97,86	—	—	100,0	94,5

Мольное отношение 4,2-МБФ : ГМТА = 1 : 0,085

7	403	2,0	29,3	13,9	—	52,9	98,8
8	403	5,0	23,6	22,9	—	57,6	99,4
9	423	0,25	17,5	19,0	—	49,2	99,1
10	423	5,0	20,1	19,8	—	58,7	99,7
11	448	0,25	28,3	19,0	—	50,0	99,6
12	448	5,0	—	0,1	37,6	82,8	99,9

Примечание. В опытах 1—6 использовали по 200 г 4,2-МБФ и 51,2 г ГМТА, а в опытах 7—12 — по 230 г 4,2-МБФ и 16,7 г ГМТА.

По ГЖХ 4,2-МБФ, *o*-крезол и *o*-*трет*-бутилфенол содержали 99,6, 100 и 97,4% основного вещества; ГМТА применяли 98,5%-ной чистоты.

Условия реакции 4,2-МБФ с ГМТА и полученные результаты приведены в табл. 1. Опыты проводили при перемешивании в колбе с мешалкой. В начале при 333 К растворяли ГМТА, затем реакционную массу быстро нагревали до температуры реакции и выдерживали при этих условиях до конца опыта. От продуктов реакции в растворе в бензole отмывали водой свободный ГМТА. Остатки после отгонки бензола перекристаллизовывали из петролейного эфира. Из фильтратов далее осаждали соли 15%-ным раствором соляной кислоты. От нейтрализованных амиаком остатков, полученных после первоначального выделения аминов и солей, отгоняли непрореагировавший 4,2-МБФ и снова выделяли амины и соли.

Соли кипячением в бензole разделяли на растворимый хлоргидрат 3,4-дигидро-6-метил-8-*трет*-бутил-N-(2'-окси-5'-метил-3'-*трет*-бутилбензил)-1,3,2-Н-бензоксазина (I) и не растворимый в бензole хлоргидрат три-(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилбензил)амина (II). Солянокислую соль 2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилбензиламина (III) получали упариванием солянокислого слоя, полученного после обработки продуктов реакции соляной кислотой. Амины I—II выделяли из солей обработкой их раствором соды. Порядок выделения индивидуальных продуктов из реакционной массы показан в табл. 2.

Конденсацию *o*-*трет*-бутилфенола и *o*-крезола проводили при равномольном отношении фенолы : ГМТА, 2 ч при 423 K (для *o*-*трет*-бутилфенола) и 1 ч при 403 K (для *o*-крезола).

3,4-Дигидро-8-*трет*-бутил-N-(2'-окси-3'-*трет*-бутилбензил)-1,3,2-Н-бензоксазин (IV) выделили перекристаллизацией из петролейного эфира продуктов конденсации *o*-*трет*-бутилфенола с ГМТА. Реакционную массу из *o*-крезола после отмычки ГМТА растворяли в спирте и отделяли при охлаждении до комнатной температуры выпавший смелообразный остаток. При стоянии из спиртового фильтрата выпадал осадок 3,4-дигидро-8-метил-N(2'-окси-3'-метилбензил)-1,3,2-Н-бензоксазин (V).

Из 66,8 г *o*-крезола и 104,2 г *o*-*трет*-бутилфенола получили соответственно 78,9 и 113,8 г отмытой от ГМТА реакционной массы, 18,3 и 83,4 г перекристаллизованных бензоксазинов V и IV, 60,6 и 30,4 г остатков.

Предполагаемые в соответствии с литературными данными амины II, III и ди-(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилбензил)амин (VI), бензоксазин I и ди-(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил)метан (VII) синтезировали встречным синтезом.

Бензоксазин I получали по Бурке [12—16] конденсацией 4,2-МБФ с формальдегидом и амином III при мольном отношении 1 : 2 : 1 соответственно. Конденсацию проводили в кипящем бензole. Бензоксазин осаждали петролейным эфиром и промывали спиртом.

Амин II получали обработкой амиаком при 393 K резола из 4,2-МБФ, синтезированного при мольном отношении 4,2-МБФ : CH<sub>2</sub>O : NaOH = 1 : 3 : 1. Соль амина II осаждала из реакционной массы 15%-ным раствором соляной кислоты.

Амин III получали кипячением в спирте растертого с цинковой пылью 2-окси-5-

Таблица 2

**Выделение индивидуальных веществ из продуктов отверждения  
4-метил-2-*трет*-бутилфенола гексаметиленететрамином**

Опыт, №	из отмытой от ГМТА реакционной массы		из остатка после отгонки непрореагировавшего 4,2-МБФ	
	вес. % от общего количества выделенных веществ			
	осаждением петролейным эфирем	в виде соли осаждением соляной кислотой	осаждением петролейным эфирем	в виде соли осаждением соляной кислотой
Мольное отношение 4,2-МБФ:ГМТА=1:0,3				
1	—	80,4	—	19,6
2	80,3	18,3	—	1,4
3	—	—	—	100,0
4	56,6	42,8	—	0,3
5	68,5	30,7	—	0,5
6	—	97,6	—	2,4
Мольное отношение 4,2-МБФ:ГМТА=1:0,085				
7	—	—	—	100,0
8	—	—	—	100,0
9	—	—	—	100,0
10	—	—	—	100,0
11	—	—	—	100,0
12	74,2	—	22,5	3,3

метил-3-*трет*-бутилбензальдоксима (VIII) с уксусной кислотой. Реакционную массу разбавляли водой, продукты реакции извлекали бензолом и перекристаллизовывали из петролейного эфира.

Амин VI получали обработкой продуктов хлорметилирования 4,2-МБФ водным аммиаком при 333–343 К. Продукт выпадал при стоянии из раствора реакционной массы в петролейном эфире.

Соединение VII синтезировали конденсацией при 333 К 4,2-МБФ с формальдегидом в присутствии соляной кислоты; мольное отношение 4,2-МБФ : CH<sub>2</sub>O = 2 : 1. Продукт выделяли перекристаллизацией из петролейного эфира.

В табл. 3 представлены характеристики полученных продуктов.

Все полученные соединения проявлялись при тонкослойной бумажной хроматографии (TCX) одним пятном. 0,5%-ные растворы исследуемых продуктов в CCl<sub>4</sub> хроматографировали на пластинках «Силуфол» (подвижная фаза — *n*-гептан, *n*-пропиоловый спирт и метилэтилкетон в отношении 9 : 1 : 1 по массе), хроматограмму проявляли парами иода.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Продукты конденсации 4,2-МБФ с ГМТА, полученные при мольном отношении 1 : 0,3 (избыток ГМТА) и 403 К, разделились на бензоксазин I и непрореагировавший 4,2-МБФ. При 423 и 448 К идентифицировали также амины II и III и диоксидифенилметан VII. При мольном отношении реагентов 1 : 0,085 (избыток 4,2-МБФ) образование II, III и VII наблюдается на более ранних стадиях и в более мягких условиях (табл. 4).

Основным продуктом реакции, выделенным из реакционной массы, полученной при избытке ГМТА, является бензоксазин I (табл. 1). В опытах с невысоким превращением 4,2-МБФ выделен амин II. Из продуктов реакции, полученных при избытке 4,2-МБФ, выделены бензоксазин I и третичный амин II в примерном соотношении 1 : 1–0,5 вес. ч, а при 448 К через 5 ч образуется в основном диоксидифенилметан VII. Во всех опытах выделен ~1 вес. % (на прореагировавший 4,2-МБФ) первичного амина III, но не обнаружен амин VI, который, согласно литературным данным, должен быть основным продуктом реакции.

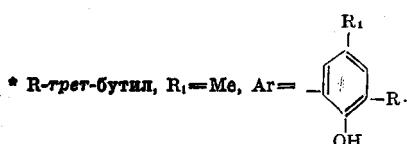
Бензоксазин I, амины II и III, а также диоксидифенилметан VII имели одинаковые с продуктами, полученными встречным синтезом, физико-химические константы, ИК-спектры и TCX.

Смолообразные остатки, полученные после выделения индивидуальных веществ, содержали 0,8–1,1% азота, а в остатке опыта 12 азот практически отсутствовал. Остатки с помощью TCX разделились на соединение I, II, III, VII и 4,2-МБФ.

Таблица 3

Некоторые характеристики полученных соединений

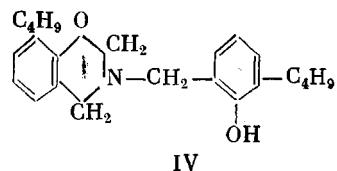
Соединение	Структурная формула *	Брутто-формула	Выход, %	Т. пл. К	$M^{**}$	$N, \%^{**}$	$R_f$
I		$C_{25}H_{35}O_2N$	92,0	410,5–411,0	<u>380</u> 381,6	<u>3,64</u> 3,67	0,64
II	$(ArCH_2)_3N$	$C_{36}H_{51}O_3N$	25,0	455–456	<u>540</u> 545,8	<u>2,67</u> 2,57	0,54
III	$ArCH_2NH_2$	$C_{12}H_{19}ON$	87,0	373–374	<u>197</u> 183,3	<u>6,81</u> 7,24	0,25
VI	$(Ar—CH_2)_2NH$	$C_{24}H_{35}O_2N$	15,0	493–494	<u>360</u> 369,5	<u>3,64</u> 3,79	0,68
VII	$ArCH_2Ar$	$C_{23}H_{32}O_2$	87,0	401–402 ***	<u>338</u> 340,5	—	0,39
VIII	$ArCH=NOH$	$C_{12}H_{17}O_2N$	—	383–387	<u>210</u> 207	<u>6,81</u> 6,75	0,49



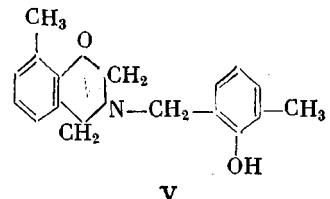
\*\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

\*\*\* Т. пл. 398–401 [3].

Бензоксазины IV и V, выделенные из продуктов конденсации *o*-*трет*-бутилфенола и *o*-крезола, на ТСХ проявлялись одним пятном. Их ИК-спектры практически одинаковы с ИК-спектрами бензоксазина I. Полученные константы близки к расчетным. Для



т. пл. 391–392 К,  $R_f=0,62$ ,  $M=357$  (вычислено 353,5),  $[N]=4,02\%$  (вычислено 3,96%), для



т. пл. 365–366 К,  $R_f=0,44$ ,  $M=267$  (вычислено 269,3),  $[N]=5,25\%$  (вычислено 5,20%).

Остатки реакционной массы из *o*-*трет*-бутилфенола и *o*-крезола после выделения соединений IV и V имели  $M=337$  и 356 и содержали азота 3,80 и 5,80% соответственно. На ТСХ они разделились на исходный фенол, соответствующий бензоксазину и неидентифицированный продукт.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что при реакции 4,2-МБФ, *o*-*трет*-бутилфенола и *o*-крезола в качестве основного продукта реакции образуются производные N-оксибензилдигидробензоксазина. При избытке фенолов наряду с бензоксазинами получаются три (ок-

Таблица 4

Результаты тонкослойной хроматографии продуктов конденсации 4,2-МБФ с ГМТА

Соединение	Наличие (+) или отсутствие (-) пятен на ТСХ					
	403 К		423 К		448 К	
	0,5 ч	5 ч	0,25 ч	5 ч	0,25 ч	5 ч

Мольное отношение 4,2-МБФ : ГМТА = 1 : 0,3

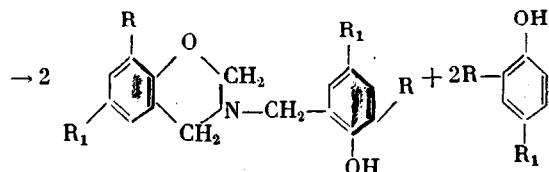
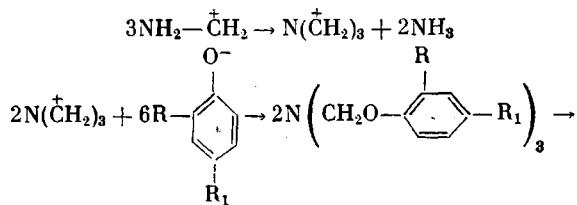
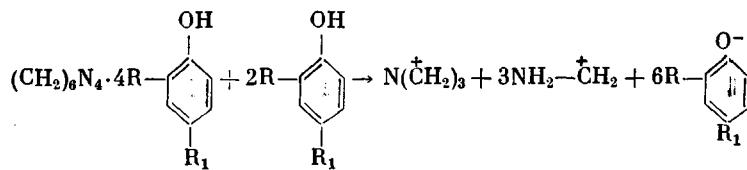
I	+	+	+	+	+	+
II	-	-	+	+	+	+
III	-	-	+	+	+	+
VII	-	-	+	+	+	+
4,2-МБФ	+	+	+	+	+	+

Мольное отношение 4,2-МБФ : ГМТА = 1 : 0,085

I	+	+	+	+	+	+
II	+	+	+	+	+	+
III	-	+	+	+	+	+
VII	-	+	+	+	+	+
4,2-МБФ	+	+	+	+	+	+

сибензил)амины, а при избытке фенолов, 448 К и большой продолжительности опыта — производные диоксидифенилметанов. Образование три(оксибензил)аминов и диоксидифенилметанов, так же как и оксибензиламина, можно объяснить протеканием вторичных реакций между бензоксазином и избытком фенола.

Химизм образования бензоксазинов связан с распадом при нагревании молекулярного комплекса ГМТА с фенолом на трех- и однозаряженные ионы: Однозаряженные ионы переходят в трехзаряженные с выделением аммиака. Получающийся трифениловый эфир trimетилоламина перегруппировывается в производные дигидробензоксазина



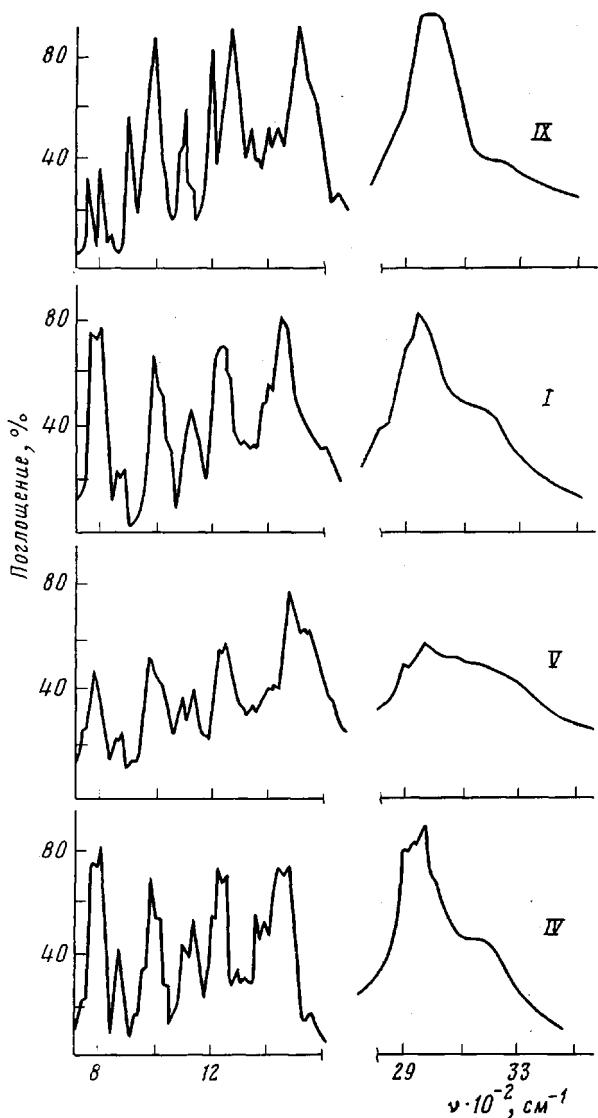
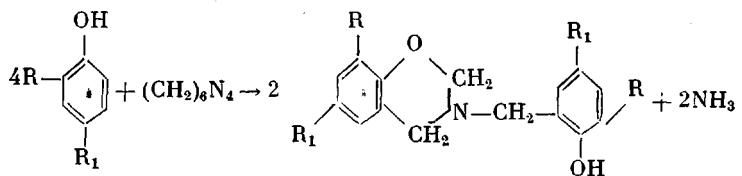


Рис. 1. ИК-спектры бензоксазинов I, IV, V и IX

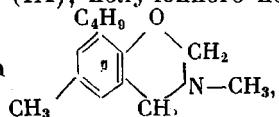
Общее уравнение реакции при этом принимает следующий вид:



В опытах на одну молекулу прореагировавшего 4,2-МБФ выделялось ~0,5 молей аммиака, что подтверждает указанный химизм реакции.

ИК-спектры бензоксазинов I, IV, V и 3,4-дигидро-N-метил-6-метил-8-*тет*-бутил-1,3,2-Н-бензоксазина (IX), полученного по Бурке [12] из 4,2-

МБФ, формалина и метиламина



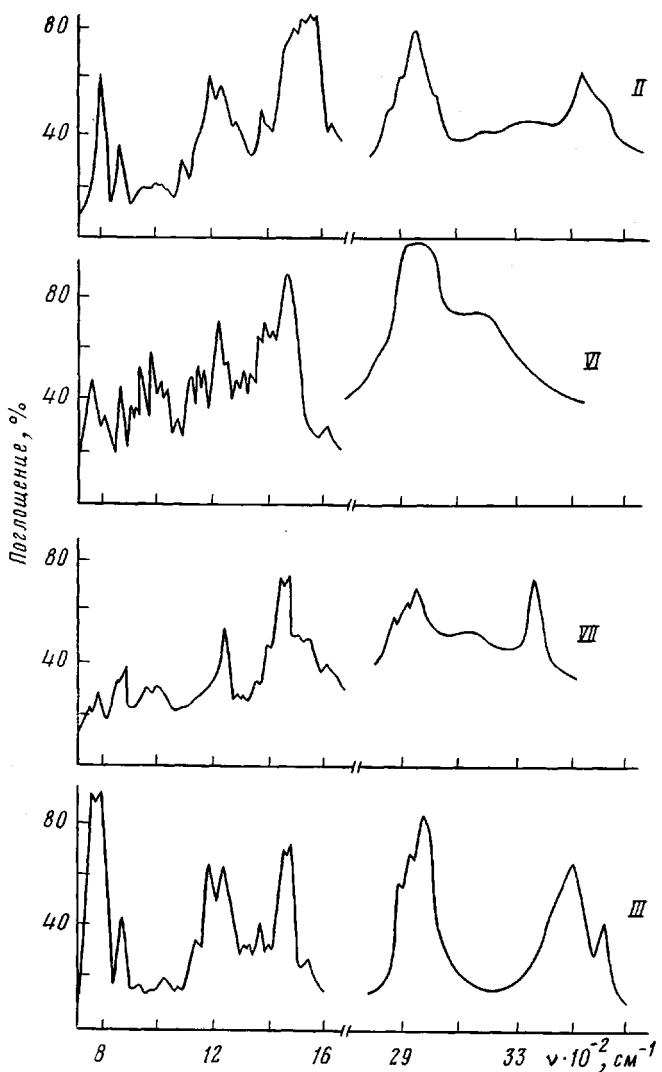
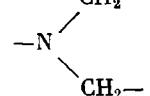


Рис. 2. ИК-спектры оксибензиламинов II, III, VI и диокси-дифенилметана VII

ковы (рис. 1). Они характеризуются наличием полосы 860–870 (четырехзамещенный бензол) и 1200–1300 см<sup>-1</sup> (простая эфирная связь в бензокказинах) [13, 14]. Отличительными полосами бензокказинов является

дуплет в области 980–1000 см<sup>-1</sup>, видимо, относящийся к связи

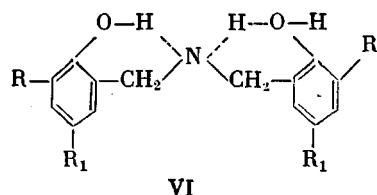


в этих соединениях. По сравнению с симметричными валентными колебаниями связей C–N в ГМТА и его молекулярном комплексе (1009 и 1000–1010 см<sup>-1</sup> [17]) полосы эти сдвинуты в более длинноволновую область. На ИК-спектрах бензокказинов отсутствуют полосы деформационных (1190 см<sup>-1</sup>) и валентных колебаний – (3540 см<sup>-1</sup>) гидроксильных групп, характерных для исходного 4,2-МБФ. Имеющаяся в бензокказинах одна гидроксильная группа связана водородной связью с атомом азота. Ей, очевидно, соответствует широкая полоса в области 3150 см<sup>-1</sup>.

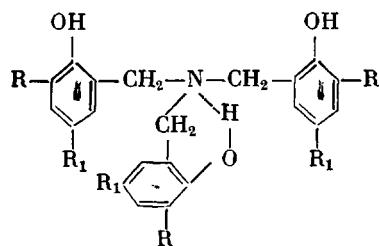
ИК-спектры соединений II, III, VI, а также диокси-дифенилметана VII отличаются от ИК-спектров бензокказинов отсутствием дуплета полос в области 980–1000 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Для спектров всех аминов характерна раз-

мытая полоса в области  $3150 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая, как и у бензоксазинов, водородной связи азота с гидроксилом.

Наиболее отчетливо она выражена у ди(оксибензил)амина

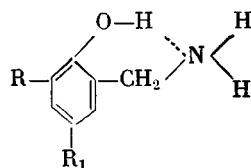


На ИК-спектре три(оксибензил)амина II, имеющего одну ассоциированную с азотом гидроксильную группу и две свободных, наряду с полосой  $3150 \text{ см}^{-1}$  имеются полосы деформационных и валентных колебаний — ( $1185$  и  $3540 \text{ см}^{-1}$ ) неассоциированных гидроксильных групп, как у исходного 4,2-МБФ



Эти же полосы характерны и для ИК-спектров диоксидифенилметана VII, имеющего свободные гидроксильные группы.

На ИК-спектрах оксибензиламина III наряду с указанными полосами аминов наблюдаются полосы  $3280$  и  $3390 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие связям  $>\text{N}-\text{H}$  у первичных аминов



## ЛИТЕРАТУРА

1. Zinke A., Pucher St. Monatsh. Chem., 1948, B. 79, № 1, S. 26.
2. Hultzsch K. Chem. Ber., 1949, B. 82, № 1, S. 16.
3. Мартин Р. Химия фенольных смол. М.: НИИПМ, 1956, с. 97.
4. Megson N. J. L. Phenolic Resin Chemistry. L.: Butterworth. Sci. Publ., 1958, p. 133.
5. Силинг М. И. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 11, с. 119.
6. Игонин Л. А., Красулина Н. А., Каргин В. А. Коллоидн. ж., 1955, т. 17, № 4, с. 295.
7. Игонин Л. А., Глинцберг Э. Г., Красулина Н. А., Басов С. И., Каргин В. А. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, № 2, с. 287.
8. Ларионов А. И., Архипов М. И. Лакокрасочные материалы и их применение. 1965. № 1, с. 12.
9. Ларионов А. И., Архипов М. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1966. № 2, с. 14.
10. Kopf P. W., Wagner E. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 939.
11. РЖХим, 1969, 16C139, с. 24.
12. Burke W. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 2, p. 609.
13. Burke W. J., Weatherbee C. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 10, p. 4691.

14. Burke W. J., Richard P. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 3, p. 602.  
 15. Burke W. J., Stephens C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 6, p. 1518.  
 16. Burke W. J., Kolbezen M. J., Stephens W. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 14,  
     p. 3601.  
 17. Пшеницына В. П., Котрелев М. В. Высокомолек. соед., 1969, т. 11, № 4, с. 733.

Всесоюзный научно-исследовательский  
 и конструкторско-технологический институт  
 оборудования нефтеперерабатывающей  
 и нефтехимической промышленности

Поступила в редакцию  
 4.VIII.1982

## STUDY OF PRODUCTS OF CONDENSATION OF ALKYL PHENOLS WITH HEXAMETHYLENE TETRAAMINE

*Kostyuchenko V. M., Kiryukhina G. A., Mordvinova G. I.,  
Lapin A. S.*

### Summary

The formation of 3,4-dihydro-N-(oxybenzyl)-4,3,2-H-benzoxazines as primary products of the reaction of 4-methyl-2-*tert*-butyl phenol, *o*-cresol and *o*-*tert*-butyl phenol with hexamethylene tetraamine has been shown. At excess of hexamethylene tetraamine, 403-448 K and 0.25-5.0 h duration of the reaction benzoxazines are the main end products. In the case of excess of 4-methyl-2-*tert*-butyl phenol the sufficient amounts of tri(2-oxy-3-*tert*-butyl-5-methylbenzyl)amine and di(2-oxy-3-*tert*-butyl-5-methylphenyl)-methane have been isolated. The small amount of 2-oxy-3-*tert*-butyl-5-methylbenzylamine has been found also. All these compounds have identical constants with the products of counter-synthesis. The mechanism of the reaction is explained by the decay of the complex of phenols with hexamethylene tetraamine up to three- and one-charged ions. The last ones form one more three-charged ion with evolving of two molecules of ammonia. The resulting triphenyl esters of trimethylol amine are rearranged into benzoxazines.