

Академик А. А. БАЛАНДИН и Г. М. МАРУКЯН

О ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ, НАБЛЮДАЕМЫХ ПРИ ЭТИХ РЕАКЦИЯХ

Следует обратить внимание на широкие возможности практического использования арилолефинов. Подобно первому члену ряда, стиrolу, теперь получаемому в больших масштабах для целей синтеза каучука (1), они способны к реакциям полимеризации и кополимеризации.

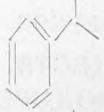
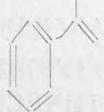
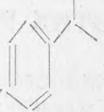
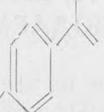
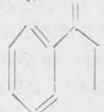
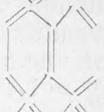
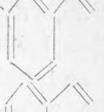
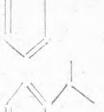
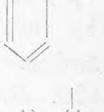
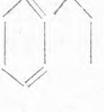
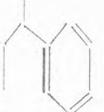
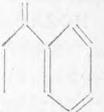
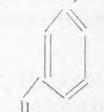
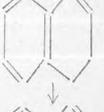
Ниже приводятся некоторые итоги наших работ по получению арилолефинов дегидрогенизацией жирно-ароматических углеводородов (2-10), а также результаты новых опытов. Данная область (исключая стиrol) прежде не была затронута в научной литературе. Работы проведены с легко регенерируемым медно-хромовым катализатором, очень активным для превращения этилбензола в стиrol (2).

В реакцию брались следующие вещества, в большинстве своем синтезированные нами для этой цели: 1) этан; 2) этилбензол, т. кип. 135,5—136,5°, $d_4^{20} = 0,8696$, $n_D^{20} = 1,4960$; 3) изопропилбензол (кумол), т. кип. 150—152°, $d_4^{20} = 0,8626$, $n_D^{20} = 1,4936$; 4) *p*-цимол, т. кип. 175,5—176,5°, $d_4^{20} = 0,8585$, $n_D^{20} = 1,4903$; 5) втор. бутилбензол, т. кип. 171,5—172,5°, $d_4^{20} = 0,8629$, $n_D^{20} = 1,4924$; 6) *o*-диэтилбензол, т. кип. 183—184,5°, $d_4^{20} = 0,8653$, $n_D^{20} = 1,4989$; 7) *m*-диэтилбензол, т. кип. 179—180,3°, $d_4^{20} = 0,8650$, $n_D^{20} = 1,4956$; 8) *p*-диэтилбензол, т. кип. 182—183°, $d_4^{20} = 0,8645$, $n_D^{20} = 1,4976$; 9) *p*-диизопропилбензол, т. кип. 207—208°, $d_4^{20} = 0,8599$, $n_D^{20} = 1,4901$; 10) *p*-дивтор. бутилбензол, т. кип. 235—237°, $d_4^{20} = 0,8613$, $n_D^{20} = 1,4895$; 11) несимм. дифенилэтан, т. кип. 269°, $d_4^{16} = 0,9985$, $n_D^{16} = 1,5756$; 12) дибензил; 13) тетралин т. кип. 206,1—207,1°, $d_4^{20} = 0,9682$, $n_D^{20} = 1,5420$. Литературные данные см. (11).

Список осуществленных нами реакций помещен в таблице. Выходы приведены к одинаковой активности катализатора и отнесены к выходу стиrolа при дегидрогенизации этилбензола, ($\times 100$). Помимо бромометрического определения содержания в конденсате непредельных продуктов реакции, последние в большинстве случаев выделялись и идентифицировались, иногда — через их производные (2-10). Исходные и образующиеся вещества кипят близко, но могут быть разделены точной разгонкой, обычно в вакууме и с прибавлением антиокислителей. Легкая полимеризуемость арилолефинов затрудняет их исследование.

Таблица показывает, что выходы других арилолефинов не уступают, а часто и значительно превосходят выход стиrolа при дегидрогенизации этилбензола и поэтому имеют практическое значение. Найдено, что α -метилстиrol обладает рядом преимуществ перед стиrolом для синтеза каучука (3). Существует оптимум объемной скорости и температуры (вблизи условий опыта таблицы) вследствие того, что продукты дегидрогенизации над катализатором разлагаются далее. Побочных

Дегидрогенизация этана и жирно-ароматических углеводородов $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, 625°C , 450 мл (жидк.) / л / ч, разбавление CO_2 1:2 (мол.)
 № Исходное вещество Образующееся вещество на пропущенное, Y , в % Литер.

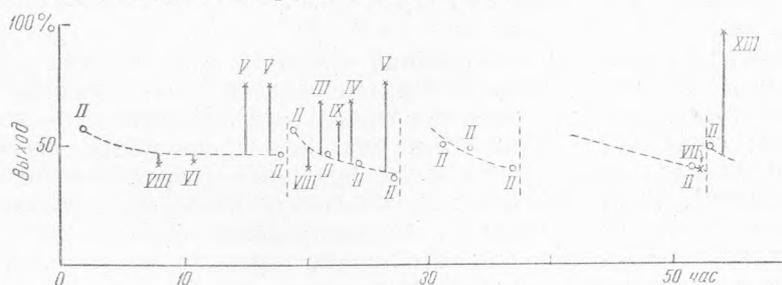
| I. |  | \rightarrow |  | 16 (C_2H_6 при 670° к $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ при 650°) | (7) |
|-------|---|---------------|---|---|--------------|
| II. |  | \rightarrow |  | 100 | (2-5) |
| III. |  | \rightarrow |  | 141 | (3, 8, 9) |
| IV. |  | \rightarrow |  | 159 | (7) |
| V. |  | \rightarrow |  | 178 | (8) |
| | | | меньше | | |
| VI. |  | \rightarrow |  | 97 | (7) |
| VII. |  | \rightarrow |  | 100 | (7) |
| VIII. |  | \rightarrow |  | 90 | (7) |
| IX. |  | \rightarrow |  | 132 | Наст. работа |
| X. |  | \rightarrow |  | 169 | (8) |
| XI. |  | \rightarrow |  | 186 (при 600°) | (10) |
| XII. |  | \rightarrow |  | Реакция идет, выход не определялся. | (19) |
| XIII. |  | \rightarrow |  | 24 | Наст. работа |
| | | |  | 191 | " |

веществ в этих условиях образуется не более 15%. Термодинамические данные имеются в настоящее время только для этилбензола (12) и для этана (13); для этих веществ в рассматриваемых условиях дегидрогенизация не доходит до равновесия.

Реакционная способность дегидрируемых углеводородов зависит от их строения; при этом наблюдаются следующие закономерности.

1. Скорость дегидрогенизации и выход повышаются с удлинением боковой цепи в алкилбензоле. Пример: этилбензол — стирол (II), кумол — α -метилстирол (III), втор. бутилбензол — втор. бутенилбензол (V) (см. таблицу). Вместе с тем, более длинная цепь легче разрывается, например, из втор. бутилбензола образуется также немного сти-рола.

2. Скорость дегидрогенизации и выход повышаются, если в этане последовательно замещать атомы водорода на ароматические заместители. Пример: этан — этилен (I), этилбензол — стирол (II), несимм. дифенилэтан — несимм. дифенилэтилен (XI).



3. Для бензолов с одним алкильным заместителем, содержащим не менее двух атомов углерода в цепи, и с двумя такими же заместителями скорости превращения исходных молекул при дегидрогенизации одинаковы (с точностью до $\pm 5\%$). При этом в одинаковые промежутки времени из двузамещенных бензолов выделяется вдвое больше водорода, чем из однозамещенных. Примеры: этилбензол — стирол (II), *o*-, *m*- и *p*-диэтилбензолы — *o*-, *m*- и *p*-дивинилбензолы (VI—VIII); кумол — α -метилстирол (III), *p*-диизопропилбензол — *p*-диизопропенилбензол (IX); втор. бутилбензол — втор. бутенилбензол (V), *p*-дивтор. бутилбензол — *p*-дивтор. бутенилбензол (X).

Над Cr_2O_3 двойная связь способна мигрировать (14) и потому должна занимать положение, сопряженное с бензольным ядром, устойчивое благодаря квантово-механическому резонансу.

Пиролиз алкилбензолов похож на дегидрогенизационный катализ (5,10), но идет медленнее; менее гладко и иначе зависит от характера замещения (например, этан и этилбензол дегидрируются с близкими скоростями (17)).

Экспериментальная часть

Ниже приводятся новые результаты, использованные в таблице.

Для установления строения втор. бутенилбензола (реакция V) подвергнута озонированию фракция катализата от проведения втор. бутилбензола при 625° и 425 мл/л/ч. Фракция кипела при $56-76^\circ/7$ мм и содержала 74% непредельных при расчете на бутенилбензол. Озонид был разложен 10%-й перекисью водорода; полученный кетон выделен из смеси с втор. бутенилбензолом в виде семикарбазона, т. пл. 180° (после перекристаллизации из спирта).

2,900 мг веш.; 0,595 мл азота (22° , 730 мм).
 3,255 мг веш.; 0,666 мл азота (22° , 733 мм).
 Найдено % N 22,80; 22,83.
 Вычислено % N 22,00.
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{NNHCONH}_2$

Температура плавления и содержание азота показывают, что образовался семикарбазон пропиофенона (т. пл. 182°); небольшой избыток азота следует объяснить примесью семикарбазона ацетофенона. За преимущественное образование пропиофенона говорит и то, что при разложении озонида в водном слое найдено 77,5% муравьиной кислоты (каломельный метод). На этом основании дана формулировка реакции V, приведенная в таблице. Втор. бутенилбензол строения (C₆H₅) (CH₃) СН. СН:СН₂ здесь мало вероятен, как несопряженная система.

В предыдущих работах (2-10) катализаторы и условия опытов не всегда были одинаковы. Поэтому, чтобы получить сравнимые данные для различных веществ, последние в настоящей работе проводились последовательно над одним и тем же образцом катализатора в одинаковых условиях при 625° и ~425 мл/л/ч. Результаты — см. рисунок, где выход соответствующих арилолефинов за один проход отложен против времени с начала действия катализатора (за вычетом времени двухчасовых регенераций). Первая точка (II) отвечает этилбензолу, проводившемуся в интервале от 0 до 2 час., следующая точка (VIII) — *p*-диэтилбензолу в интервале от 2 до 8 час. и т. д. (нумерация исходных веществ на рисунке и в таблице одна и та же). За один раз пропусклось до 50 г вещества. Точки для этилбензола соединены пунктирной линией (линия активности катализатора). Активность — высокая и вначале составляла 55%; затем она падала, но почти полностью восстанавливалась после регенерации воздухом (вертикальные пунктирные линии). Точки опытов с этилбензолом после регенерации располагаются почти горизонтально. Относительные выходы веществ *Y* определялись графически как отношение ординат соответствующих им точек к ординатам точек на пунктирных линиях при тех же временах ($\times 100$). Опыты достаточно воспроизводимы, как это видно из рисунка. Характер этих данных — такой же, как и прежде.

Как продолжение тех же опытов, над тем же катализатором проведен тетралин (8,000 г). Выходной конец заполнился влажными кристаллами. Конденсат тщательно переведен в бензольный раствор. Анализ раствора дал 0,817 г непредельных при расчете на дигидронафталин; выделено 6,5 г нафталина, т. пл. 80°. Активность катализатора по этилбензолу в это время 44%.

В таблице помещены относительные выходы, найденные из результатов, приведенных на рисунке, а также (для этана (7), *p*-дивтор. бутилбензола (8) и дифенилэтанов (10)) найденные в предыдущих работах, но приведенные к той же активности по этилбензолу.

В проведении опытов участвовала ст. лаборант Р. Г. Сеймович.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
15 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Mitchell, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 42, 293 (1946). ² А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян и О. К. Богданова, ЖПХ, 14, 161 (1941). ³ А. А. Баландин и Г. М. Марукян, ЖПХ, 19, 207 (1945). ⁴ А. А. Баландин, ЖФХ, 14, 1378 (1940). ⁵ Он же, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 21 (1942). ⁶ А. А. Баландин, Г. М. Марукян и Р. Г. Сеймович, ДАН, 41, 71 (1943). ⁷ Он же, ОХН АН СССР, Н.-и. работы за 1941—43 гг., Изд. АН СССР, 1945, стр. 121—123. ⁸ Он же, Рефер. ОХН АН СССР за 1944 г., Изд. АН СССР, 1945, стр. 102. ⁹ А. А. Баландин и Г. М. Марукян, ДАН, 48, 509 (1945). ¹⁰ А. А. Баландин, Г. Р. Лурье и Г. М. Марукян, ДАН, 53, 131 (1946). ¹¹ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, III, N. Y., 1946; Р. Д. Оболенцев, Физ. константы компан. легк. мот. топлив, М., 1943. ¹² L. Gutman, E. F. Westrem and K. S. Pitzer, JACS, 65, 1246 (1943). ¹³ А. В. Фрост, ЖОХ, 4, 124 (1934). ¹⁴ А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, ЖПХ, 15, 121 (1942). ¹⁵ R. N. Pease and J. M. Morton, JACS, 55, 3190 (1940).