

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.




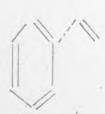
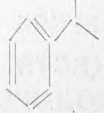
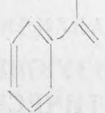
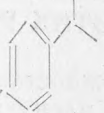
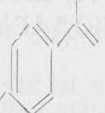
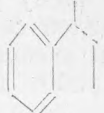
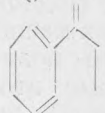

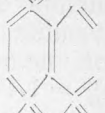
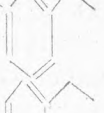

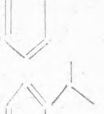
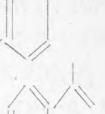


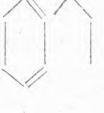
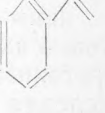
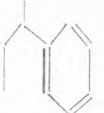
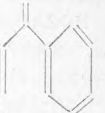
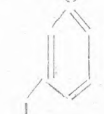
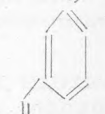

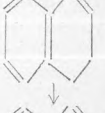

Ниже приводятся некоторые итоги наших работ по получению арилолефинов дегидрогенизацией жирно-ароматических углеводородов (2-10), а также результаты новых опытов. Данная область (исключая стиrol) прежде не была затронута в научной литературе. Работы проведены с легко регенерируемым медно-хромовым катализатором,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

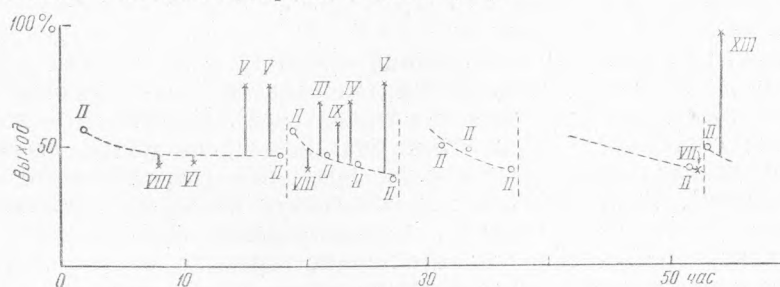
I.		\rightarrow		16 (C_2H_6 при 670° к $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ при 650°)	(7)
II.		\rightarrow		100	(2-5)
III.		\rightarrow		141	(8,9)
IV.		\rightarrow		159	(7)
V.		\rightarrow		178	(8)
			меньше		
VI.		\rightarrow		97	(7)
VII.		\rightarrow		100	(7)
VIII.		\rightarrow		90	(7)
IX.		\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 стирола.

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.-н. 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 compon. 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).