

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. ЕГОРОВА и В. Н. ВАСИЛЬЕВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО БОРА С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Систематическое изучение реакций алкилирования ароматических и парафиновых углеводородов олефинами в присутствии соединений фтористого бора показало, что одним из наиболее активных катализаторов этих реакций является молекулярное соединение $H_3PO_4 \cdot BF_3$ (1).

Мы поставили себе задачу изучить поведение этого соединения при алкилировании ароматических углеводородов, и в частности бензола, спиртами.

В реакциях алкилирования ароматических углеводородов спиртами наряду с другими веществами применяются фтористый бор и фосфорная кислота. При алкилировании в присутствии фтористого бора в реакцию с бензолом легко вступают только вторичные и третичные спирты, образуя вторичные и третичные алкилбензолы с выходом 40—50%. При этом наряду с моноалкилпродуктами образуются значительные количества полиалкилзамещенных (2). Однако, если реакцию алкилирования с фтористым бором вести с добавлением таких дегидратирующих агентов, как фосфорный ангидрид, серная кислота или бензолсульфокислота, то можно значительно увеличить реакционную способность первичных спиртов и снизить количество полиалкилзамещенных продуктов. Так, Тауссент и Хеннион (3) при алкилировании бензола *n*-пропиловым спиртом в присутствии фтористого бора с добавкой фосфорного ангидрида получили 71,5% алкилата, в котором 58,5% приходилось на долю кумола.

Алкилирование бензола в присутствии фосфорной кислоты уд. веса 1,85—1,87 по данным И. П. Цукерваника (4) дает низкие выходы алкилата — от 0 до 30% теории. Плохие результаты получаются также с нормальными и первичными спиртами. Конденсации же с толуолом, с третичным бутиловым и изопропиловым спиртами проходят очень гладко и дают до 80% монозамещенных.

Предпринимая изучение реакции алкилирования бензола спиртами в присутствии молекулярного соединения $H_3PO_4 \cdot BF_3$, мы считали вероятным сочетание в этом соединении положительных качеств обоих веществ — высокой эффективности фтористого бора и избирательности действия фосфорной кислоты.

Для изучения нами были выбраны бензол и изопропиловый спирт, с которыми особенность влияния $H_3PO_4 \cdot BF_3$ могла быть выявлена наиболее наглядно. Сравнительные опыты были также поставлены с *n*-пропиловым и изобутиловым спиртами.

Спирт и бензол обезвоживали и перегоняли, отбирая фракции с константами, близкими к константам химически чистых веществ. Для опытов алкилирования употребляли трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, термометром, погружаемым в жидкость, и обратным холодильником. В опытах с $H_3PO_4 \cdot BF_3$ всю реакционную смесь вносили в колбу, медленно доводили до температуры кипения и затем выдерживали при этой температуре определенное время. По окончании опыта верхний слой продукта отделяли от нижнего, промывали до нейтральной реакции, сушили и

дважды перегоняли с елочным дефлегматором, высотой 24—27 см. Для полученных фракций определяли показатели преломления. При алкилировании бензола изопропиловым и пропиловым спиртами за моноалкилпродукт принимали фракцию 145—190°, а в случае изобутилового — фракцию 162—190°, исследование которых показало, что они не содержат диалкилпродуктов. Для исследования алкилаты от нескольких однородных опытов соединялись вместе и перегонялись в колонке на 12 теоретических тарелок. Для выделенных фракций определяли показатели преломления, уд. веса, иодные числа и производили идентификацию ароматических углеводородов путем окисления азотной кислотой или KMnO_4 . Остаток после отгонки моноалкилпродукта принимали за диалкилпродукт, если он выкипал не выше 215° в случае пропиловых спиртов и не выше 245° в случае изобутилового спирта. Идентификация углеводородов также производилась методом окисления.

Таблица 1

Алкилирование бензола изопропиловым спиртом
с $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ (Соотношение спирт : бензол : $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 = 0,5 : 1,0 : 0,5$)

Время опыта в часах		Макс. т-ра реакции в °С	Выход алкилата в % от теории		
без нагр.	с нагр.		моно-	ди-	сумма
—	2	97	73,3	4,9	78,2
—	2	97	75,0	7,3	82,3
—	3	90	76,6	4,9	81,5
—	3	95	72,0	4,2	76,2
—	4	97	69,7	4,4	74,1
4	2	90	77,5	4,9	82,4

Предварительно было предпринято несколько опытов алкилирования бензола изопропиловым спиртом с введением в реакцию фтористого бора, затем фтористого бора с добавлением P_2O_5 и, наконец, одной фосфорной кислоты. Условия опытов примерно соответствовали условиям, описанным в цитированных работах.

Эти опыты позволили уточнить некоторые вопросы, недостаточно отнесенные в работах авторов, работавших с фтористым бором. Так, алкилирование бензола изопропиловым спиртом с чистым BF_3 при отсутствии нагревания протекает слабо (выход 12,4% теории), и МакКенна и Сова, получившие выход алкилата 47,3% теории, очевидно, нагревали и поддерживали реакционную смесь при температуре кипения продолжительное время. Наши опыты подтверждают положительное влияние на ход реакции смеси $\text{BF}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$; выходы алкилата, полученные Тауссент и Хеннион (57—58% теории), могут быть повышены до 68%, даже при меньшем расходе фтористого бора.

Опыты алкилирования бензола в присутствии фосфорной кислоты подтверждают заключение И. П. Цукерваника. При алкилировании бензола изопропиловым спиртом в присутствии H_3PO_4 уд. веса 1,89 4 мол/1 мол спирта получен 30% выход кумола. В опытах при эквимолекулярных отношениях кислоты и спирта реакция совсем не прошла.

Наши основные эксперименты были поставлены первоначально при молярных отношениях спирт : бензол : $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 = 0,5 : 1 : 0,5$; переменной величиной была продолжительность опыта (табл. 1).

Данные табл. 1 и 2 позволяют заключить, что при хорошем перемешивании смеси и нагревании ее до 90—97° можно получить максимальные выходы алкилата за 2—3 часа. При этом моноалкилпродукт может быть получен в количестве 70—77,5% теории, что значительно превышает результат вышеупомянутых авторов.

Далее, было изучено влияние количественных соотношений реагентов на состав и выход продуктов реакции. Опыты показали, что

Таблица 2

Перегонка продуктов алкилирования бензола изопропиловым спиртом в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$

С елочным дефлегматором, загрузка 40 г, давление при перегонке 758 мм				С колонкой, загрузка 79 г, давление при перегонке 748 мм					
№ фракц.	пределы кипения в °	% по весу	n_D^{20}	№ фракц.	пределы кипения в °	% по весу	n_D^{20}	иодное число	продукты идентификации
1	145—151	10,0	1,4924	1	≤140	14,5	1,4919	0,5	Бензойная к-та с т. пл. 121° Диметилловый эфир терефталевой к-ты с т. пл. 140° и фталевый ангидрид с т. пл. 128°
2	151—155	50,0	1,4924	2	149	76,0	1,4919	0,5	
3	155—157	20,0	1,4924						
4	157—165	10,0	1,4924			6,0	1,4916	—	
5	165—185	2,5	1,4924		Остаток	1,5			
6	185—200	5,0	1,4918		Потери				
Остаток		2,5	—						

отношение спирт:бензол отчетливо сказывается на химическом составе алкилата: при соотношении 1:1 увеличивается выход диалкилзамещенных за счет моноалкилпродукта (табл. 3).

Таблица 3

Влияние соотношения количеств реагентов на реакцию алкилирования бензола изопропиловым спиртом в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$

Взято в г-молях			Время опыта в часах		Макс. температура опыта в °С	Выход продуктов в % теории			
спирта	C_6H_6	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	без нагр.	с нагр.		моно-	ди-	ост.	сумма
0,5	0,5	0,5	4	2	95	48,3	22,1	2,9	73,3
0,5	1,0	0,5	4	2	90	77,5	4,9	—	82,4
0,5	2,0	0,5	4	2	86	76,6	4,9	—	81,5

На общий выход алкилата наибольшее влияние оказывает количество $H_3PO_4 \cdot BF_3$ (табл. 4). При снижении количества $H_3PO_4 \cdot BF_3$ от 0,5 до 0,25 г-моля на 0,5 г-моля спирта выход продуктов реакции уменьшается от 76,2—81,5% до 27,8—39,5%.

Как общий вывод должно быть отмечено, что максимальный выход алкилата может быть достигнут при соотношении реагентов спирт: бензол: $H_3PO_4 \cdot BF_3$ — 0,5:1:0,5 г-моля 2—3-часовым нагреванием реакционной смеси до температуры 90—95° при эффективном механическом перемешивании.

Сохранив выбранные соотношения реагирующих веществ, мы в дальнейшем провели сравнительные опыты алкилирования бензола первичными пропиловым и изобутиловым спиртами. При шестичасовой продолжительности опыта реакция с *n*-пропиловым спиртом прошла подобно реакции с изопропиловым. Общий выход алкилата составил 82,5% от теории, кумола 73% и высших продуктов алкилирования 7,5%. Фракция с т. кип. 140—190° имела $n_D^{20} = 1,4910$. При повторной перегонке 90% ее выкипело при 149—155°/759 мм.

В опыте с изобутиловым спиртом при высоком общем выходе алкилата (71,5%) наряду с моноалкилпродуктом (фракция с т. кип. 162—190° и $n_D^{20} = 1,4919$, составившая 38,9% теории) было получено

Таблица 4

Влияние количеств $H_3PO_4 \cdot BF_3$ на реакцию алкилирования бензола изопропиловым спиртом

Взято в г-молях			Время опыта в часах	Макс. т-ра реакции в °С	Выходы алкилата в % теории		
$i C_3H_7OH$	C_6H_6	$H_3PO_4 \cdot BF_3$			моно-	ди-	сумма
0,5	1,0	0,25	3	90	38,3	1,2	39,5
0,5	1,0	0,25	3	86	26,6	1,2	27,8
0,5	1,0	0,36	3	95	66,6	1,2	67,8
0,5	1,0	0,50	3	95	75,0	1,2	76,2
0,5	1,0	0,50	3	95	72,0	4,2	76,2
0,5	1,0	0,50	3	90	76,6	4,9	81,5

значительное количество полиалкилбензолов. Вторая фракция с т. кип. 190—243° составила 27,8% и имела $n_D^{20} = 1,4890$. Остаток после отгонки этой фракции составил 4,8%. Очевидно, в этом опыте не были достигнуты оптимальные условия алкилирования бензола изобутиловым спиртом. Однако и здесь соединение $H_3PO_4 \cdot BF_3$ оказалось весьма эффективным агентом алкилирования.

Особенности алкилирования бензола алифатическими спиртами в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$ вряд ли можно объяснить только дополнительным дегидратирующим эффектом фосфорной кислоты. Очевидно, имеются особенности в самом механизме реакции. При алкилировании углеводов алифатическими спиртами в присутствии фтористого бора алкилирующим агентом могут являться олефины, получающиеся при распаде фторборных соединений спиртов. При этом не столько избыточный фтористый бор, сколько продукты его превращения — фторборные алкоголяты и дигидрат фтористого бора — оказывают каталитическое влияние на скорость реакции алкилирования. Алкилирование углеводов спиртами в присутствии фосфорной кислоты, как это показал И. П. Цукерваник⁽⁵⁾, может происходить через посредство кислых эфиров фосфорной кислоты или олефинов, выделяющихся из этих эфиров.

Кажется вполне вероятным, что в условиях наших опытов кислые эфиры фосфорной кислоты и являются теми промежуточными продуктами реакции, которые определяют направление процесса алкилирования. Эфиры могут образовываться от реакции со спиртами или от взаимодействия с олефинами, выделяющимися от распада фторборных соединений спиртов. При алкилировании бензола эфирами реакция должна проходить более однозначно, чем в случае олефинов.

Если алкилирование производит олефинами, освобождающимися из сложных эфиров, то последние и в этом случае регулируют число алкильных групп, вступающих в ароматическое ядро. Преимущественное образование моноалкилпродукта зависит от условий превращения сложного эфира в олефин, которые должны быть умеренными, чтобы не допустить чрезмерного избытка олефина в реакции. Реакция должна проводиться при невысокой температуре и при достаточном избытке бензола. На скорость реакции, несомненно, оказывают каталитическое действие вышеупомянутые продукты превращения фтористого бора.

Поступило
4 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Усп. хим., 16, 664 (1947). ² J. F. McKenna and F. J. Sowa, Journ. Am. Chem. Soc., 59, 470 (1937). ³ N. F. Toussaint and G. F. Hennion, *ibid.*, 62, 1145 (1940). ⁴ И. П. Цукерваник, ЖОХ, 15, в. 7—8, 699 (1945). ⁵ И. П. Цукерваник, ЖОХ, 15, в. 9—10, 820 (1945).