

К. ЛАВРОВСКИЙ, А. МИХНОВСКАЯ и Л. ОЛЕНЬЧЕНКО

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА *n*-БУТЕНОМ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 24 XI 1948)

Ароматические углеводороды, как это было показано ранее нами ⁽¹⁾ и рядом других авторов ⁽²⁾, легко конденсируются с олефинами под влиянием синтетических алюмосиликатов.

Реакция алкилирования производных ароматических углеводородов непредельными углеводородами в присутствии синтетических алюмосиликатных катализаторов не была изучена. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования реакции алкилирования анилина *n*-бутеном.

В качестве катализатора мы пользовались синтетическим контактом, содержащим только окись кремния и окись алюминия. Гидрогели окисей готовились отдельно, смешивались и активировались обычным способом.

Опыты проводились на лабораторной установке проточного типа. Анилин из мерника насосом прокачивался через подогреватель в реакционную камеру, погруженную в свинцовую баню. Поток жидкого бутена из мерника, в котором поддерживалось постоянное давление, включался в струю анилина перед подогревателем. Продукты реакции, пройдя холодильник, поступали в сборник. Условия опытов следующие: анилин и *n*-бутен брались в соотношении моль на моль, в реакционной зоне температура 397°C, давление 14,6 атм.; производительность 1,5 объема анилина на 1 объем катализатора в час; длительность цикла 45 мин., после чего производилась регенерация катализатора обычным способом.

Выход катализата на анилин 97 вес. %. Катализат разгонялся на ректификационной колонке в 10 теоретических тарелок. При ректификации отходит 43 вес. % анилиновой фракции (150—186°). Следующая фракция (186—200°) закристаллизовалась. При перекристаллизации из горячей воды были получены пластинчатые кристаллы с т. пл. 42,5—43°. Анализ дал следующий элементарный состав: С 78,36%, Н 8,46%, N 13,18%; теоретический для толуидина: С 78,5%, Н 8,41%, N 13,09%.

Элементарный состав и температура плавления выделенного продукта соответствуют *n*-толуидину. Выход *n*-толуидина составляет 40 вес. % на алкилат.

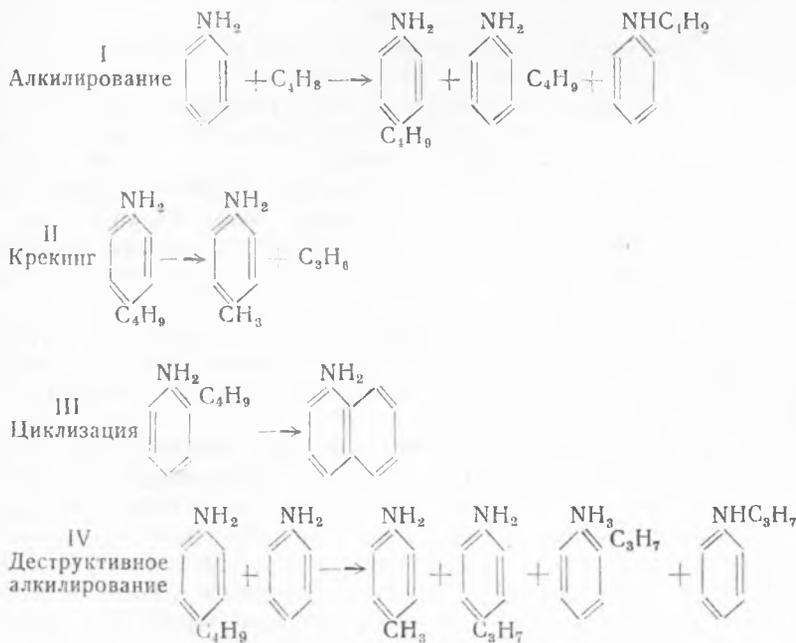
Следующие фракции по температуре кипения соответствуют различным производным анилина с замещенной группой как у атома азота, так и в бензольном ядре. Во фракциях 220—228° и 228—235°, соответствующих бутил-замещенным анилина, содержание первичных аминов составляет 27%. Не перегоняющийся на колонке остаток был

перегнан под вакуумом. Начало кипения при остаточном давлении в 10 мм 111°, конец 255° (420° при 760 мм по номограмме Вильсона). Основная часть перегонялась при 350° (760 мм). Для этой фракции $n_D^{20} = 1,6151$; элементарный состав: С 83,87%, Н 8,53%, N 7,7%.

Тяжелая фракция, очевидно, содержит аминопроизводные конденсированных ядер типа нафтиламина и его алкилпроизводных.

Полученные результаты показывают, что даже при кратковременном контакте анилина и *n*-бутена с алюмосиликатом при повышенном давлении около 57% анилина вступает в реакцию конденсации с бутеном. Реакция алкилирования сопровождается вторичными процессами: крекинг, деструктивным алкилированием и циклизацией. Наиболее характерным при этом является образование в качестве главного продукта превращения *p*-толуидина.

Эти основные направления процесса можно представить следующей схемой:



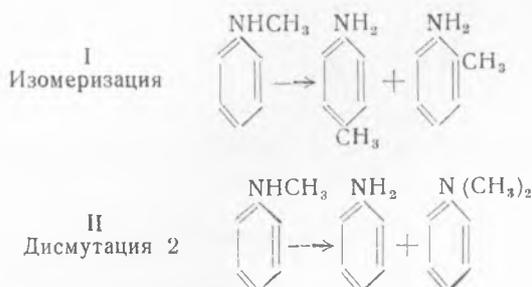
Контактная изомеризация метиланилина. Известна способность атомов и атомных групп, связанных с азотом, перегруппировываться к атому углерода. Такие изомерные превращения происходят под влиянием минеральных кислот и различных других катализаторов. С целью определения влияния синтетического алюмосиликата на такого рода перегруппировку замещенных ароматических аминов было исследовано поведение метиланилина в описанных ранее условиях алкилирования анилина. Краткое указание на переход радикала от азота к углероду ядра под влиянием кислых японских глин имеется у Иноуэ (3). Проведенные нами опыты показали, что метиланилин под влиянием синтетического алюмосиликата в значительной мере изомеризуется в первичный амин, претерпевая гофмановскую перегруппировку.

Катализат, полученный при пропускании метиланилина над алюмосиликатным катализатором при 400° и 15 атм. со скоростью 1,5 объема метиланилина на 1 объем катализатора в час, содержал 50% неизменного метиланилина и 35% фракции, выкипающей в интервале 197—227°.

Анализ этой фракции по методу Щитининой дал следующие результаты: первичных аминов 52,5%; вторичных аминов 32,20%; третичных аминов 15,30%.

В небольшом количестве из катализата был выделен кристаллический *n*-толуидин.

Превращение метиланилина под влиянием алюмосиликата можно представить следующей схемой:



Способность алюмосиликатных контактов вызывать дисмутацию гомологов бензола была отмечена также в работе Г. Натансона и И. Кагана при каталитическом алкилировании бензола этиленом (²).

Образование аминов с замещенной группой в ядре при алкилировании анилина в присутствии алюмосиликатов может происходить, таким образом, частично вследствие перехода замещающей группы от азота к углеродному атому бензольного кольца.

Выводы. 1. Синтетические алюмосиликаты, применяемые для каталитического крекинга, являются активными катализаторами в реакции алкилирования ароматических аминов.

2. При алкилировании анилина *n*-бутенем образуются преимущественно амины с замещающей группой в ядре. Алкилирование сопровождается крекингом, деструктивным алкилированием и циклизацией с образованием в качестве главного продукта реакции *n*-толуидина.

3. Синтетические алюмосиликаты, подобно минеральным кислотам, вызывают гофмановскую перегруппировку замещенных ароматических аминов.

Поступило
24 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Лавровский и А. А. Михновская, Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1589 (1946). ² Г. Натансон и И. Каган, ЖФХ, 17, 5—6, 38 (1943); А. И. Доладугин, Ю. Л. Хмельницкий и А. В. Гусева, Нефт. хоз., 10 (1945); 3—4 (1936); Ю. Л. Хмельницкий, А. И. Доладугин, А. В. Гусева и М. В. Кропачева, там же № 5, 42 (1947); Ю. Г. Мамедалиев, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 458 (1946). ³ Н. Јпоие, Bull. Chem. Soc. Japan, 1, 157 (1926).