

В. Л. ВАЙСЕР

АЛКИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ АЦЕТИЛЕНОМ С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ФТОРИСТОГО БОРА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 1 XII 1949)

В течение последних лет в лаборатории акад. А. В. Топчиева широко применяются в качестве катализатора соединения фтористого бора в реакциях алкилирования, конденсации и полимеризации. В ряде исследований (^{1,2}) А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин показали, что смесь фтористого бора и ортофосфорной кислоты не является простой смесью, а образует молекулярное соединение. Ими изучены физико-химические свойства этого соединения и его каталитическая активность, значительно превосходящая другие известные катализаторы в ряде реакций.

Учитывая положительные результаты исследований А. В. Топчиева и Я. М. Паушкина по алкилированию некоторых органических соединений олефинами со многими соединениями фтористого бора, а также имея в виду возросший интерес к органическому синтезу на базе ацетилена, мы приступили к исследованию некоторых реакций алкилирования ацетиленом с катализатором $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$, который применялся для алкилирования изопарафиновых и ароматических углеводородов этиленом и другими олефинами (^{2,3}).

Экспериментальная часть

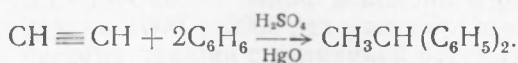
Исходные продукты. Ортофосфорная кислота получена из водной 80% ортофосфорной кислоты путем выпаривания последней при нагревании в вакууме до достижения постоянного удельного веса $d_4^{20} = 1,8800$. Фтористый бор получался нагреванием борного ангидрида и фтористого кальция в присутствии крепкой серной кислоты (олеум). Ацетилен, полученный из карбида кальция и воды в колбе с отводной трубкой, собирался в газометре.

Опыты по алкилированию ароматических соединений проводились на соответствующей установке (рис. 1).

В реактор 1 из стекла наливается 20 мл фосфорной кислоты, насыщенной фтористым бором $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$, 1 г окиси ртути и 100 мл высушенного и очищенного ароматического соединения.

Ацетилен из газометра 2 проходит через склянку 3 с серной кислотой для очистки, через счетчик газа 4, через хлоркальциевую трубку 5 и затем в реактор. Последний снабжен мешалкой 6, приводимой в движение мотором 7. Не вошедший в реакцию ацетилен поступает в газометр 8.

Алкилирование бензола. Ацетилен непосредственно с бензолом не реагирует. В присутствии же серной кислоты и соли ртути происходит образование дифенилэтана согласно уравнению:



Мы проводили эту реакцию, как указано выше, с помощью катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Реакция проходила с выделением тепла. Температура в растворе в течение первого часа доходит до $30-40^\circ$, затем падает.

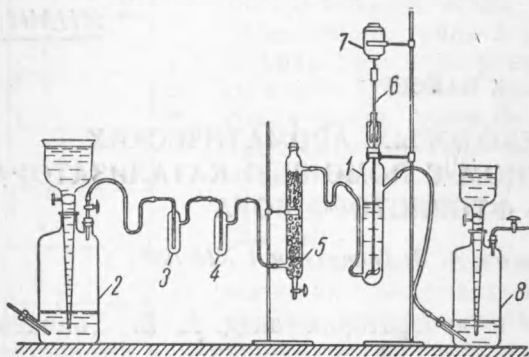


Рис. 1

Ацетилен поглощается со скоростью 1—1,5 л в час. После поглощения 12 л ацетилена содержимое в реакторе подвергалось обработке, углеводородный слой отделялся от нерастворимого в углеводородах катализатора, промывался 20% щелочью, затем водой, экстрагировался эфиром, сушился сульфатом натрия. Полученный алкилат разгонялся. После

отгона эфира и непрореагировавшего бензола получаем следующие фракции (табл. 1).

Таблица 1

Т-ра в $^\circ\text{C}$	Колич. в мл	d_4^{20}	n_D^{20}
240—245	1	0,9701	1,5560
245—260	3	0,9847	1,5718
268—275	10	0,9855	1,5746
290—337	2	1,0127	1,5955
> 337	Черный густой осадок		

Молекулярный вес фракции $268-275^\circ$, определенный криоскопически 184, что соответствует молекулярному весу дифенилэтана $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (182).

Навеска 0,1448 г; CO_2 0,4898 г; H_2O 0,1114 г

Найдено %: С 92,5; Н 8,5

Вычислено %: С 92,3; Н 7,7

Найдено MR 61,5, вычислено MR 59,6. Бромное число равно нулю.

Очевидно, алкилирование не останавливается на стадии образования стирола, который является, по всей вероятности, промежуточным продуктом реакции.

Проводя реакцию при совершенно аналогичных условиях, только применяя вместо $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ крепкую серную кислоту, получаем только 11 мл алкилата, в том числе фракцию $268-275^\circ$, соответствующую дифенилэтану, только 3 мл.

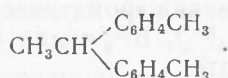
Алкилирование толуола. Толуол при этих условиях (100 мл толуола, 20 мл $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ и 1 г HgO) реагирует с ацетиленом гораздо энергичнее бензола.

После поглощения 12 л ацетилена и соответствующей обработки получаем при разгонке следующие фракции (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Т-ра п °С	Колич. в мл	d_4^{20}	n_D^{20}
145—165	4	0,9876	1,4871
290—305	30	0,9878	1,5617
305—310	8	0,9801	1,5652
310—390	4	1,0110	1,5812
> 390	Густая смола янтарного цвета		

Основная фракция 290—305° соответствует дитолилэтану:



Молекулярный вес $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ 210; молекулярный вес, определенный криоскопически 208. Найдено MR 68,99, вычислено MR 69,57. Бромное число равно нулю.

Выход дитолилэтана по количеству расходуемого толуола 40%.

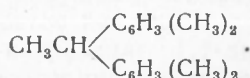
Проводя реакцию алкилирования толуола ацетиленом в совершенно аналогичных условиях, только применяя вместо $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ серную кислоту, получаем алкилата 25 мл, в том числе фракцию, соответствующую дитолилэтану, 15 мл.

Алкилирование ксилола. В реактор помещаем: 100 мл ксилола (т. кип. 136°), 20 мл $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$, 1 г HgO . После поглощения 12 л ацетилена и соответствующей обработки получаем 32 мл алкилата и при разгонке следующие фракции (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Т-ра в °С	Колич. в мл	d_4^{20}	n_D^{20}
260—305	10	0,9834	1,5661
305—325	14	0,9849	1,5698
325—330	8	0,9945	1,5770
> 330	С м о л а		

Основной продукт (фракция 305—325°) — диксилилэтан



Молекулярный вес $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ 238; молекулярный вес, определенный криоскопическим методом, 236. Найдено MR 79,1, вычислено MR 78,1.

Полученный алкилат представляет собой масло с температурой застывания -18° и индексом вязкости 325.

Реакция с помощью серной кислоты дает алкилата 26 см³ и диксилилэтана 3 мл.

Результаты реакции алкилирования бензола, толуола, ксилола сопоставлены в табл. 4.

Таблица 4

Ароматич. соединение	Катализатор	Колич. алкилата в мл	Колич. диарил-этана в мл
Бензол	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	16	10
»	H_2SO_4	11	3
Толуол	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	46	30
»	H_2SO_4	25	15
Ксилол	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	32	14
»	H_2SO_4	26	3

Мы видим, что в реакциях алкилирования ацетиленом, так же как и в реакциях алкилирования ароматических соединений олефинами, комплексное соединение $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ является более активным катализатором, чем серная кислота.

Поступило
3 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Тр. Моск. нефт. ин-та им. И. М. Губкина (1947); Нефт. хоз., 6, 54 (1947); ДАН, 58, № 6 (1947); Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 813 (1947). ² А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакции алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949. ³ Англ. патент 545441, 27 V 1942 г.; Амер. патент 2412595 17 XII 1946 г.; Амер. патент 2404887 30 VII 1946 г.