

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. ЕГОРОВА и Р. С. АЙЗИНСОН

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЦИКЛИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ
В ПРИСУТСТВИИ $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$

Ранее было показано ⁽¹⁾, что алкилирование бензола алифатическими спиртами протекает гладко и эффективно в присутствии молекулярного соединения ортофосфорной кислоты с фтористым бором ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$). Ниже приведены данные о влиянии этого соединения на реакцию алкилирования бензола циклическими спиртами: бензиловым спиртом и β -декалолом.

Опыты проводились в трехгорлой круглодонной колбе, в боковые отверстия которой помещались термометр, погружаемый в жидкость, и капельная воронка. Среднее горло колбы снабжалось двурогим форштоссом для введения ртутного затвора механической мешалки и обратного холодильника.

Молекулярное соединение $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$, приготовленное насыщением ортофосфорной кислоты фтористым бором уд. веса 1,88, содержало 47% BF_3 . Осущенный и перегнанный над натрием бензол выкипал при 80—80,5° и имел $n_D^{20} = 1,5013$. Свежеперегнанный бензиловый спирт имел т. кип. 130°/35 мм и $n_D^{20} = 1,5372$. Цис- β -декалол-1, выбранный для опытов, имел т. пл. 103,5°. Он был выделен из продуктов гидрогенизации β -нафтола фильтрованием и отделен от смеси изомеров трехкратной перекристаллизацией из бензина.

Опыты с бензиловым спиртом (совместно с В. Н. Васильевой). В колбу вводили бензол (1 г-моль) и $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ (0,5 г-моля); бензиловый спирт (0,5 г-моля) добавлялся из капельной воронки при непрерывном перемешивании (бурная реакция!) в одном опыте (1) в течение $2\frac{1}{2}$ часов и во втором (2) — в течение $\frac{1}{2}$ часа. В процессе добавления спирта происходило изменение окраски жидкости в колбе от желто-зеленого до лилово-красного оттенка.

По прекращении добавления спирта смесь нагревалась в опыте 1 в течение 5 часов и в опыте 2 в течение 3 часов при температуре, не превышающей 100°, и при энергичном перемешивании. По окончании опыта отделяли верхний слой жидкости и промывали его до нейтральной реакции. При промывке образовывались стойкие эмульсии, которые приходилось разрушать нагреванием и обработкой поваренной солью.

Алкилаты выкипали выше 145°/17 мм, их повторно перегоняли в вакууме. В обоих случаях были получены близкие по свойствам фракции, характеристика которых дана в табл. 1.

Первая фракция представляет собой довольно чистый бензилбензол, а вторая, очевидно, дibenзилбензол с примесью монопродукта. Выход бензилбензола составил в первом опыте 32,1%, а во втором 29,8% теории. Известно, что при работе с чистым BF_3 ⁽²⁾ этот выход на 5—7% меньше.

Таблица 1

Продукты алкилирования бензола бензиловым спиртом
в присутствии $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$

№№ фрак- ций	Фракция	Т. кип. при 17 мм в $^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл. в $^{\circ}\text{C}$	Мол. вес	
						найд. криоско- пич.	вычисл. для чист. вещества
1	Бензилбензола . .	142	1,5770	0,9934	23,5	173,4	168
2	Дибензилбензола .	161—257	1,6025	1,0382	77,0	222,1	258
3	Высших продук- тов		Остаток — масло	желтого	цвета		

Опыты с β -декалолом. В опыте 1 в колбу вносили одновременно 0,25 г-моля декалола (38,5 г), 0,75 г-моля бензола (58,5 г) и 0,25 г-моля $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ (41,5 г). Смесь нагревали на водяной бане до 96° и при этой температуре перемешивали ее в течение 3 часов. Цвет продукта изменялся от оранжевого до красно-коричневого.

По окончании опыта и охлаждении смеси разделяли образовавшиеся два слоя жидкости. Вес верхнего слоя был 88 г, нижнего 47 г, потери опыта составили 3,5 г. Верхний слой промывали до нейтральной реакции, обезвоживали и после отгонки её вступившего в реакцию бензола (40,5 г) подвергали перегонке в вакууме.

Результаты перегонки и анализа продуктов даны в табл. 2.

Таблица 2

Продукты алкилирования бензола β -декалолом в присутствии $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$

№№ фрак- ций	Пределы выкипания при 12 мм в $^{\circ}\text{C}$	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес (криоско- пич.)	% ненасы- щен. угле- водородов по 80% H_2SO_4	Анилиновая точка (1:1)	Примеч- ание
1	Загрузка 67—85	36,5 6,5	1,4935 —	0,909 —	119 —	34 —	+20 —	
2	100—160	0,5	1,4938	—	—	—	—	
3	160—180	11,0	1,5358	0,985	211,6	8,4	>—45	
4	180—220	2,0	1,5377	—	—	—	—	
5	220—255	8,5	1,5458	1,022	268	—	+46	
6	Остаток	7,0	1,5419	—	410,1	—	—	
	Потери	0,5						Крист. т. пл. 72°

Данные табл. 2 позволяют предположить, что основными продуктами реакции являются: а) изомерные окталины (фракция 1), образовавшиеся в результате дегидратации декалола, б) фенилдекалин (фракция 3) и в) полимеры окталина: димеры (фракция 5) и тримеры (остаток), возможно, с некоторой примесью высших продуктов алкилирования бензола.

Поставив повторные опыты и накопив продукты реакции, мы вторично перегнали и исследовали первую и третью фракции. Первая фракция при перегонке в колбе с елочным дефлегматором выкипела при 190—196°/758 мм. Ее константы: $n_D^{20} = 1,4935$, мол. вес 119, анилиновая точка (1:1) + 1,2°. При обработке фракции тремя объемами 80% H_2SO_4 в течение полчаса 34% ее перешло в раствор кислоты. При обработке остатка 96% кислотой дополнительно растворилось 43%. Остальное бурно с саморазогреванием и осмолением растворилось в смеси Катвинкиля. Показатели преломления фракции изменя-

лись после каждой обработки незначительно (1,4935—1,4922—1,4911), что указывает на присутствие в продукте однотипных соединений, очевидно, изомеров. Подобными свойствами характеризуется синтетический окталин, получаемый дегидратацией β -декалола в присутствии серной кислоты.

Третья фракция при повторной перегонке выкипела на 97% при 165—166°/11 мм. Ее константы: $n_D^{20} = 1,5389$, $d_4^{20} = 0,984$, мол. вес 214,1 MR 68,1, анилиновая точка (1:1) ниже — 15°. С 80% H_2SO_4 не реагирует. Молекулярный вес продукта и молекулярная рефракция практически совпадали с таковыми для фенилдекалина (M 214, MR 68,087). Для определения положения фенильной группы в ядре декалина 5 г фенилдекалина в растворе равного объема бензола было подвергнуто каталитической дегидрогенизации над платиной при 332—341°. После дегидрогенизации и отгонки бензола было выделено 4 г твердого продукта. Из этого продукта после перекристаллизации из спирта были получены белые кристаллы с т. пл. 98°, что соответствует β -фенилнафталину (т. пл. чистого продукта 101°).

Можно считать, что алкилирование бензола декалолом в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$ идет через промежуточное образование окталина, подобно тому как идет алкилирование бензола циклогексанолом через промежуточное образование циклогексена (3). Кроме того, несомненно, что в данных условиях $H_3PO_4 \cdot BF_3$ не оказывает изомеризующего действия в смысле перемещения двойной связи в ядре окталина, а способствует образованию из β -декалола только β -производных.

О влиянии на реакцию алкилирования бензола декалолом различных факторов опыта дает представление табл. 3.

Таблица 3

Влияние условий опыта на реакцию алкилирования бензола декалолом в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$

№№ опытов	Взято в г-молях			Т-ра опыта в °C	Время опыта в часах	Выход продуктов реакции в % теории			
	C_6H_6	$C_{10}H_{17}OH$	$H_3PO_4 \cdot BF_3$			окталин	алкилат	димер	тример
1	2	1	0,5	93	3	75,2	3,8	10,7	5,1
2	2	1	0,75	93	3	34,1	26,2	18,4	11,8
3	2	—	1,0	91	3	25,6	21,4	19,0	14,3
4	3	1	0,75	89	3	43,4	27,9	11,2	10,3
5	3	1	1,0	96	3	23,1	22,5	28,6	22,0
6	3	1	0,75	89	6	28,5	37,2	14,5	16,2

Сопоставление опытов 1, 2 и 3 позволяет охарактеризовать влияние количества $H_3PO_4 \cdot BF_3$ на ход реакции и состав продуктов. Первые порции $H_3PO_4 \cdot BF_3$ (0,5 г-моля), расходуются, главным образом, на образование и частичную полимеризацию окталина. При увеличении количества $H_3PO_4 \cdot BF_3$ от 0,5 до 0,75 г-моля уже отчетливо сказывается его каталитическое действие на реакцию алкилирования — выход алкилата увеличивается почти в 7 раз. Дальнейшее введение в реакцию катализатора (1 г-моль) увеличивает реакцию полимеризации за счет алкилирования.

Сравнивая опыты 2 и 4, а затем 3 и 5, можно видеть, что при изученных соотношениях увеличение количества введенного в реакцию бензола мало отражается на выходе алкилата. При меньших количествах $H_3PO_4 \cdot BF_3$ увеличение количества бензола может до известной степени препятствовать реакции полимеризации, чего нельзя уже наблюдать при больших его количествах.

Изменение температуры в пределах 89—96° заметного влияния на реакцию не оказывает. Увеличение времени нагревания (опыты 4 и 6) увеличивает выход алкилата и полимеров и снижает выход окталина.

Механизм алкилирования бензола декалолом через промежуточное образование циклоолефина наглядно демонстрируется данными табл. 3; он подтверждается также опытом алкилирования бензола окталином, полученным дегидратацией β -декалола в присутствии 80% H_2SO_4 . Этот опыт алкилирования отличался от предыдущих тем, что в колбу сначала вливали бензол (3 г-моля) и $H_3PO_4 \cdot BF_3$ (0,5 г-моля), а затем при охлаждении смеси по каплям прибавляли окталин (1 г-моль) в течение 2 часов. Затем смесь в продолжение часа нагревали от 15 до 83°. В результате опыта было получено (в процентах теории): окталина 40, алкилата 33,7, фракции димера окталина 5,5, фракции тримера 9,6. Таким образом, алкилирование бензола окталином приводит не только к тому же качественному составу продуктов, что и реакция с декалолом, но еще позволяет получать больший выход целевых продуктов в более мягких условиях.

Дальнейшие опыты были проведены для выявления влияния на реакцию алкилирования бензола декалолом отдельно фосфорной кислоты и фтористого бора.

Опыт с безводной ортофосфорной кислотой при соотношении $C_6H_6 : C_{10}H_{17}OH : H_3PO_4 = 2 : 1 : 1$ и времени реакции 3 часа при 85° не дал результата — весь взятый в реакцию декалол был получен обратно. При большом избытке кислоты (5 г-моляй на 1 моль декалола) в результате опыта был получен окталин с выходом 51,2% теории.

Опыт алкилирования бензола декалолом при насыщении их газообразным BF_3 в процессе нагревания и перемешивания приведен в табл. 4.

Таблица 4

Алкилирование бензола декалолом в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и BF_3
(продолжительность опыта 3 часа)

Взято в г-молях			Катализатор	Макс. т-ра реакции в °C	Выход продуктов в % теории			
C_6H_6	$C_{10}H_{17}OH$	катализатор			окталин	алкилат	димер	тример
3	1	1	BF_3	87	23,2	29,6	21,8	24,0
3	1	1	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	96	23,4	22,5	28,6	22,0

Данные табл. 4 показывают, что результаты опытов практически одинаковы и чистый фтористый бор содействует даже большему выходу алкилата за счет полимеров. Соединение $H_3PO_4 \cdot BF_3$ не имеет здесь преимуществ перед BF_3 в смысле избирательности действия и повышения выхода продуктов. Преимущества $H_3PO_4 \cdot BF_3$ для алифатических спиртов (1), несомненно, связаны с легкостью образования ими эфиров минеральных кислот, являющихся там промежуточными продуктами реакции алкилирования. Однако и для изученных циклических спиртов (бензилового и β -декалола) $H_3PO_4 \cdot BF_3$ является весьма эффективным агентом алкилирования. Вышеприведенная реакция между бензолом и β -декалолом дает простой и быстрый способ получения β -производных декалина.

Поступило
18 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. В. Топчиев, Г. М. Егорова и В. Н. Васильева, *ДАН*, 67, № 3 (1949). 2 М. Кеппа and F. G. Sowa, *Joogr. Am. Chem. Soc.*, 59, 470 (1937).
3 И. П. Чукерваник, *ЖХХ*, 7, 633.