

С. Р. РАФИКОВ и Б. В. СУВОРОВ

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-ЦИМОЛА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 21 XI 1951)

Каталитическое описание *n*-цимола в паровой фазе изучено весьма слабо. В литературе имеется лишь одна работа (1), в которой указано, что окисление *n*-цимола над пятиокисью ванадия, ванадатом олова или двуокисью марганца приводит к образованию *n*-толуиловой кислоты (с выходом до 17% от теории) и небольших количеств терефталевой кислоты (до 1,5% от теории). Кроме того, авторы указывают, что ими «по запаху» установлено наличие *n*-толуилового и куминового альдегидов. Каких-либо указаний о механизме процесса как в этой работе, так и в различных обзорных статьях по каталитическому окислению не имеется.

Между тем, механизм этой реакции представляет большой теоретический интерес для выяснения поведения неравноценных алкильных заместителей ароматического ядра в условиях высокотемпературного окислительного катализа.

С целью получения общих представлений о последовательных стадиях превращения *n*-цимола нами проводились опыты по его окислению в паровой фазе над пятиокисью ванадия, который, как известно, является типичным катализатором «мягкого» окисления (2).

Опыты показали, что основными продуктами окисления являются: *n*-толуиловая кислота, терефталевая кислота, углекислый газ и вода. Кроме того, из продуктов окисления были идентифицированы *n*-толилметилкетон, куминовый альдегид, *n*-хинон и формальдегид, а также установлено наличие бензальдегида, бензойной кислоты, уксусной кислоты, гидрохинона и *n*-крезола. Выход отдельных компонентов сильно колеблется в зависимости от условий опытов.

n-толуиловая кислота была выделена в чистом виде с т. пл. 178—179°; смешанная проба с чистой *n*-толуиловой кислотой депрессии не показывала; эквивалент ее нейтрализации 136. Терефталевая кислота также выделена в чистом виде; эквивалент нейтрализации 83; диметилловый эфир плавится при 139°. Куминовый альдегид идентифицировался окислением его на воздухе до куминовой кислоты; т. пл. 116°; эквивалент нейтрализации 164. *n*-толилметилкетон дал семикарбазон с т. пл. 205°, при взаимодействии с иодом и щелочью образовывал иодоформ с т. пл. 119°. *n*-хинон при взаимодействии с гидрохиноном образовывал хингидрон с т. пл. 170°, смешанная проба с чистым хингидроном депрессии не давала. Кроме того, количество образующегося хинона определялось количественно иодометрическим методом ((3), стр. 226).

Формальдегид выделен в виде 1,4-динитрофенилгидрозола с т. пл. 153°. Смешанная проба с 1,4-динитрофенилгидрозоном чистого формальдегида депрессии не показывала. В большинстве опытов присутст-

вие формальдегида устанавливалось характерной качественной реакцией Дениже (3). Бензальдегид определен качественной реакцией с β -нафтолом ((3), стр. 491), гидрохинон — реакцией с сульфомолибденовой кислотой ((2), стр. 255). Наличие следов *n*-крезола доказано реакцией Дениже ((3), стр. 192) и с помощью реактива Миллона. Уксусная кислота определялась превращением ее в этилацетат. Бензойная кислота обнаружена по интенсивному фиолетовому окрашиванию при реакции с перекисью водорода и хлорным железом ((4), стр. 311).

В продуктах реакции не были обнаружены куминовая кислота и *n*-толуиловый альдегид. Малеиновый ангидрид, а также щавелевая и муравьиная кислоты, которые, как известно (5), образуются при окислении *n*-хинона (или бензола), нами не идентифицировались. Попытки выделить из продуктов реакции соединения типа перекисей не привели к успеху, что, по видимому, объясняется малой стойкостью перекисей при высоких температурах.

Выделение и идентификация из продуктов реакции сравнительно большого числа соединений, являющихся промежуточными стадиями окисления *n*-цимола до углекислого газа и воды, показывает, что процесс протекает весьма сложно. Не исключена возможность одновременного протекания реакции во многих направлениях как в начальной, так и в промежуточных стадиях. Однако полученные результаты позволяют составить общую схему главных направлений реакции (см. схему). Предлагаемая схема основана на перекисной теории Баха (6), предусматривающей промежуточное образование перекисей и гидроперекисей вследствие присоединения активированных молекул кислорода к окисляемому соединению.

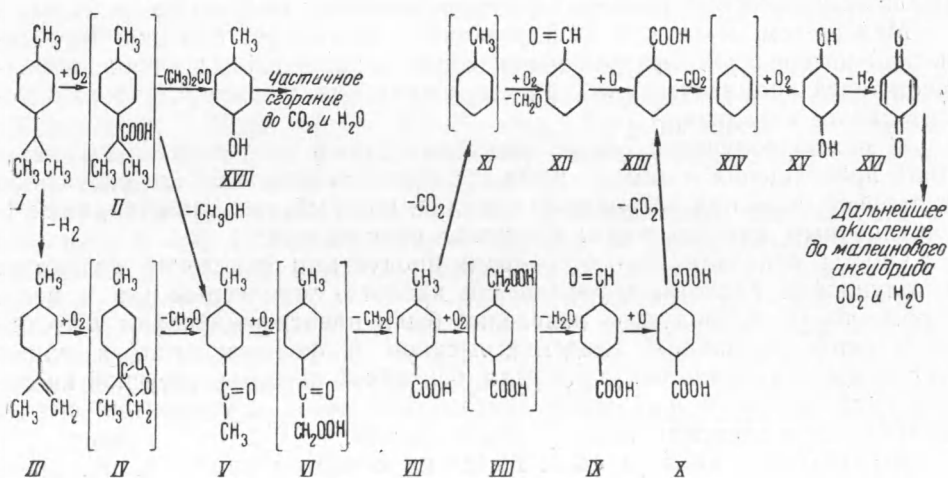


Схема реакции окисления *n*-цимола в паровой фазе


Согласно предлагаемой схеме, образование выделенного нами *n*-толуилметилкетона V можно объяснить как распадом гидроперекиси *n*-цимола II, так и распадом перекиси *n*-метилизопропенилбензола IV. Нам не удалось выделить из продуктов реакции непрореагировавший *n*-метилизопропенилбензол, однако возможность его образования под влиянием окисных катализаторов подтверждается литературными данными по дегидрогенизации алкилбензолов (7). Распад перекиси *n*-цимола II может протекать также с отщеплением ацетона и *n*-крезола XVII, схема дальнейшего окисления которого не имеет существенного значения. Ацетон не мог быть выделен ввиду его легкой окисляемости до

уксусной кислоты, которая действительно присутствовала в продуктах реакции.

Дальнейшее окисление *n*-толилметилкетона должно привести к образованию гидроперекиси VI, распад которой даст *n*-толуиловую кислоту, минуя стадию *n*-толуилового альдегида. Действительно, образование *n*-толуиловой кислоты является преобладающим процессом, а *n*-толуиловый альдегид нами не обнаружен, несмотря на тщательные поиски. Литературные указания (1) по этому вопросу ошибочны.

Окисление *n*-толуиловой кислоты идет за счет метильной группы и приводит к терефталевой кислоте X, пройдя через стадии гидроперекиси VIII и *n*-альдегидобензойной кислоты IX. Не исключена также возможность частичной декарбоксилизации *n*-толуиловой кислоты до толуола XI, чем можно объяснить присутствие в продуктах окисления бензальдегида XII бензойной кислоты XII, гидрохинона XV и *n*-хинона. Бензойная кислота (следовательно, и продукты ее дальнейших превращений, указанные в схеме) могла также образоваться за счет декарбоксилизации мало летучей терефталевой кислоты. Это подтвердилось в специальных опытах, в которых принудительное удаление терефталевой кислоты из сферы реакции приводило к уменьшению выхода *n*-хинона. Заметное образование *n*-хинона имеет место лишь при высоких температурах, что свидетельствует о том, что он является продуктом более глубокой степени окисления, чем другие из выделенных промежуточных продуктов. Как было показано Г. И. Киприяновым и Ф. Т. Шостак (5), при окислении бензола *n*-хинон образуется в значительных количествах.

Приведенные данные показывают, что при каталитическом парофазном окислении *n*-цимола реакция начинается преимущественно с изопропильной группы, в отличие от жидкофазного окисления кислородом при низких температурах (8), когда окисление *n*-цимола при 85° приводит к образованию куминового альдегида и куминовой кислоты.

Как было показано К. И. Ивановым (9), при аутооксидации *n*-цимола образуется гидроперекись *n*-цимола, имеющая строение CH_3  CH_2OON , распад которой должен привести к образованию куминового альдегида.

Нами из продуктов окисления *n*-цимола было выделено лишь очень небольшое количество куминового альдегида. Обнаружить следы куминовой кислоты не удалось. Это указывает на то, что удельный вес такого направления реакции по сравнению с основным направлением, идущим через *n*-толилметилкетон и толуиловую кислоту, очень небольшой.

Большая реакционность изопропильной группы при высоких температурах объясняется, по видимому, стерическими факторами, которые легче преодолеваются при повышении общей кинетической энергии молекулы.

Институт химических наук
Академии наук КазССР

Поступило
27 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Е. Senseman and J. J. Stubbs, Ind. Eng. Chem., 23, 1129 (1931).
² Л. Я. Марголис, Усп. хим., 20, 176 (1951). ³ Я. Б. Ашкинази, Исходные материалы производства пластмасс, 1938. ⁴ Г. Мейер, Анализ и распределение строения органических веществ, 2, 1936. ⁵ Г. И. Киприянов и Ф. Т. Шостак, ЖПХ, 11, 471 (1938). ⁶ А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373 (1897). ⁷ Н. Д. Зелинский с сотр., ЖПХ, 14, 161 (1941). ⁸ С. Е. Senseman and J. J. Stubbs, Ind. Eng. Chem., 24, 1184 (1932). ⁹ К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции аутоокисления углеводородов, 1949, стр. 87.