

В. Л. ВАЙСЕР и А. М. ПОЛИКАРПОВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА АЦЕТИЛЕНОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 IV 1952)

Алкилирование этилбензола ацетиленом проходит аналогично алкилированию других алкилбензолов (^{1,2}).

В реактор, в который во всех опытах предварительно налито 100 мл (87 г) этилбензола (т. кип. 134—135°), катализатор $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и HgO , подается ацетилен из баллона. Реактор окружен масляной или водяной баней, снабжен ртутным затвором и механической мешалкой. После окончания опыта реакционная смесь отстаивается и верхний слой декантируется. В нижнем слое остается густая смолистая масса. Верхний слой промывается несколько раз водой до нейтральной реакции, отстаивается в делительной воронке и после отделения воды подвергается перегонке. После отгона этилбензола (до 160°) остаток перегоняется под вакуумом. Получается фракция 165—200° при 10 мм рт. ст. Вторичная разгонка дает узкую фракцию 165—170° при 8 мм рт. ст. Выход как широкой, так и узкой фракции в зависимости от количества катализатора, температуры и продолжительности реакции дается в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что выход алкилата как широкой, так и узкой фракции в температурном интервале 15—65° почти не изменяется (опыты №№ 164, 165, 169, 174, 176, 179). Увеличение температуры до 100—115° уменьшает выход алкилата примерно на 20% (к взятому для реакции этилбензолу). По отношению к израсходованному в реакции этилбензолу увеличение температуры от 20 до 100° и выше не изменяет процента выхода.

Уменьшение количества катализатора с 10 до 5 мл незначительно уменьшает выход алкилата в процентах к взятому этилбензолу. Процент к израсходованному этилбензолу не изменяется (опыт № 167). Увеличение продолжительности реакции с 3,5 до 5—7 час. также не увеличивает или увеличивает крайне незначительно процент выхода алкилата (опыты №№ 166, 179). Катализатор, употребленный второй раз в реакции, уменьшает свою активность: выход алкилата по отношению к взятому для реакции этилбензолу уменьшается больше, чем втрое, а по отношению к вошедшему в реакцию этилбензолу уменьшается на 8—10% (опыты №№ 174—175).

Маслянистая жидкость — фракция 165—170° при 8 мм рт. ст. — идентифицирована нами как углеводород $C_{18}H_{22}$, имеющий следующие физико-химические константы: d_{20}^{20} 0,9646; n_D^{20} 1,5510; т. кип. 314—316° при 760 мм рт. ст. Мол. вес, определенный криоскопически, 238, 240, вычисленный мол. вес. 238.

Найдено %: С 89, 6, 90, 11; H₂ 9, 14, 9, 17
Вычислено %: С 90, 75; H₂ 9, 24
Мол. рефракция найдено 78, 40, вычислено 78, 12

Таблица 1

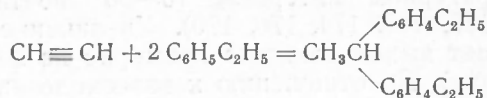
№№ опытов	Коллч. катализатора в мл	Продолжит. реакции в часах	Т-ра реакции в °	Коллч. этил-бензола в г		Выход алкилата					
						фракция 165—200°, 10 мм рт. ст.			фракция 15—170°, 8 мм рт. ст.		
				не вошедш. в реакцию	вошедш. в реак- цию	всего в г	в % к взятому в реакцию этил- бензолу	в % к вошедш. в реакцию этил- бензолу	всего в г	в % к взятому в реакцию этил- бензолу	в % к вошедш. в реакцию этил- бензолу
164	10	3,5	60—65	25	62	32	37	52	28	32	45
165	10	3,5	60—65	16	71	37	42	52	33	38	46
166	10	5,0	60—65	—	—	37	42	—	33	38	—
167	5	3,5	60—65	29	58	30	34	52	26	30	45
169	10	3,5	30—35	28	59	33	38	56	29	33	50
174	10	3,5	60	20	67	39	45	58	34	39	51
175	—	3,5	60	62	25	12	14	48	11	13	44
176	10	3,5	15—20	26	61	31	36	51	27	31	44
177	10	3,5	105—115	58	29	16	18	55	14	16	48
178	10	3,5	100—105	50	37	23	26	62	20	23	54
179	10	7	60	15	72	39	45	54	34	39	47

Примечания. 1. Во всех опытах к катализатору $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ прибавлялось по 1 г HgO .

2. Подогревание реактора проводилось в водяной или масляной бане в течение всего времени реакции. Реакции без подогрева проходили при комнатной температуре; температура повышалась тогда за счет тепла самой реакции в течение первых 2 час. до 60°, затем падала до комнатной температуры.

3. Опыт № 175 проводился с оставшимся от опыта № 174 катализатором и новой порцией этилбензола.

Таким образом, мы можем установить, что алкилирование этилбензола ацетиленом при указанных выше условиях проходит, так же как и алкилирование бензола, толуола, ксилола (1), изопропилбензола (2), согласно уравнению



и позволяет идентифицировать углеводород $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ как этилидендиэтилбензол.

В литературе (3) имеется упоминание об этилиден-бис-этилбензоле как о флуоресцирующем веществе, кипящем без разложения, но физико-химические константы не указаны.

Что касается продуктов, полученных в виде осадка в нижнем слое после окончания опыта, а также и остатков после разгонки под вакуумом фракции 165—200°, то они представляют собой, по всей вероятности, поликонденсаты, образованные полимеризацией винилпроизводных $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$, и требуют дополнительного исследования.

Поступило
25 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Вайсер, ДАН, 70, № 4 (1950). ² В. Л. Вайсер, ДАН, 84, № 1 (1952). ³ J. S. Reichert and J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 45, 12, 3090 (1923).