

В. Л. ВАЙСЕР

**АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОМ ТОЛУОЛА
И ДИИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 11 IX 1952)

В работах (1,2) были даны результаты алкилирования этилбензола и изопропилбензола ацетиленом в зависимости от температуры реакции, количества катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и продолжительности реакции.

Аналогично исследовалось алкилирование толуола и диизопропилбензола.

1. Алкилирование толуола. В реактор, в который предварительно наливался катализатор — фосфорная кислота, насыщенная фтористым бором, и затем свежеперегнаный толуол, пропускался ацетилен из баллона (или из колбы с карбидом кальция); ацетилен очищался серной кислотой и затем хлористым кальцием.

Полученный в результате алкилирования продукт (углеводородный слой) в некоторых опытах обрабатывался 20% щелочью, затем водой, экстрагировался эфиром и сушился гипосульфитом натрия, или после декантаций промывался водой и высушивался гипосульфитом натрия. После отгона непрореагировавшего толуола остаток разгонялся при атмосферном давлении или под вакуумом 150—156°/8 мм.

Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

№№ опытов	Толуол в г	Катализатор в мл	Продолжит. реакции в час.	Т-ра реакции °	Толуол в г		Алкилат в г	Выход алкилата в %		
					не вошедший в реакцию	израсходов. в реакции		к взятому для реакции толуолу	к израсходов. толуолу	к теоретику
189	86	10	3,5	65—70	31	55	31	36	56	50
128	86	5	10	65—70	33	53	32	37	60	53
127	86	5	4	65—70	37	49	29	34	59	53
190	86	10	3,5	15—20	31	55	26	30	47	42
122 (a)	86	20	0,5	65—70	—	—	4	4	—	—
122 (b)	86	20	1,0	85—90	—	—	17	18	—	—
122 (c)	86	20	2,0	80—85	—	—	23	23	—	—
123	86	20	4,5	60—65	—	—	42	43	—	—
124	86	10	4,5	60—70	—	—	35	36	—	—
125	344	40	4,5	60—65	—	—	96	24	—	—
126	344	40	8,0	60—65	—	—	145	36	—	—
191	69	8	0,5	—	—	—	8	10	—	—

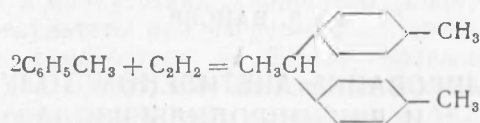
Примечания. 1. Во всех опытах к фосфорной кислоте, насыщенной фтористым бором, прибавлялось по 1 г окиси ртути.

2. Температура в 60—80° устанавливалась в процессе самой реакции. Повышение или понижение температуры проводилось при помощи масляной или водяной бани.

3. Опыт № 191 проводился в автоклаве под давлением 25 ат.

Из табл. 1 видно, что увеличение количества катализатора с 5 до 10 или 20 мл на 100 мл толуола (86 г) увеличивает выход лишь на 3—7% (опыты №№ 123 и 124). Увеличение продолжительности реакции с 4 до 10 час. почти не изменяет выхода алкилата (опыты №№ 128 и 127). Что касается температуры реакции, то снижение температуры дает некоторое снижение выходов (опыты №№ 189 и 190).

Полученный алкилат представляет собой маслянистую жидкость, идентифицированную нами ⁽³⁾ как этилидендитолил, получающийся в результате реакции:



Криоскопическое определение молекулярного веса дает $M = 211$, для $C_{16}H_{18}$, вычислено $M = 210$. Т. кип. $296-299^\circ/760$ мм или $150-152^\circ/8$ мм рт. ст. Т. заст. -45° .

Найдено %: С 91,7; Н₂ 8,78
Вычислено %: С 91,43; Н₂ 8,57

II. Алкилирование диизопропилбензола. Диизопропилбензол, получающийся из кубового остатка после крекинга (т. кип. $204-206^\circ$), подвергался алкилированию ацетиленом в аналогичных предыдущим условиях.

Результаты алкилирования представлены в табл. 2.

Таблица 2

№№ опытов	Диизопропилбензол в г	Катализатор в мл	Продолжит. реакции в час.	Т-ра реакции в °	Диизопропилбензол в г		Алкилат в г	Выход алкилата в %		
					не вошедший в реакцию	израсходов. в реакции		к выходу для реакции диизопропилбензолу	к израсходов. диизопропилбензолу	к теории
182	86	10	3,5	65—70	47	39	18	21	46	43
183	86	5	3,5	65—70	61	25	5	6	20	18
184	86	10	3,5	100—105	50	36	8	9	22	21
185	86	15	3,5	65—70	40	46	21	24	45	42
186	86	10	3,5	15—20	44	42	18	21	43	40
187	86	10	7,0	65—70	44	42	17	20	40	37
197	430	50	10,0	65—70	221	209	87	20	41	39
204	430	50	10,0	65—70	—	—	78	18	—	—
211	86	10	3,5	65—70	42	44	18	20	40	38
212	86	20	3,5	65—70	26	60	31	36	52	48
213	86	25	3,5	65—70	21	65	28	32	43	40
214	86	10	2,0	65—70	47	39	18	21	46	43

Примечания. 1. Во всех опытах к 100 мл (86 г) диизопропилбензола и к фосфорной кислоте, насыщенной фтористым бором, прибавлялось по 1 г окиси ртути; соответственно к 500 мл (430 г) диизопропилбензола прибавлялось 5 г окиси ртути.

2. Все опыты, за исключением №№ 184, 186, проводились без подогрева. Температура $65-70^\circ$ устанавливалась в процессе самой реакции. Опыт № 184 проводился при нагревании на масляной бане; опыт № 186 — при охлаждении водой.

Как видно из табл. 2, оптимальные количества в данных условиях — это 10 мл катализатора на 100 мл (86 г) диизопропилбензола. Уменьшение этого количества до 5 мл уменьшает выход больше, чем вдвое (опыты №№ 182 и 183); увеличение до 20 мл дает незначи-

тельное увеличение выходов (опыты №№ 182 и 212), а до 25 мл — даже несколько снижает выход алкилата (опыты №№ 182 и 213).

Что касается продолжительности реакции, то оптимальной является 2 часа. Увеличение этого времени до 3, 5, 7, 10 час. не дает существенных изменений (опыты №№ 182, 187, 197, 214).

Наибольшие выходы получаются, когда реакция проходит без подогрева и без охлаждения. Охлаждение до комнатной температуры приводит к незначительному уменьшению выходов, а нагревание до 100° и выше значительно снижает выход алкилата (опыты №№ 182, 184, 186).

Полученный от нескольких опытов продукт (№№ 204, 211, 212, 213,

214) разгонялся под вакуумом и дал следующие фракции (см. табл. 3).

В табл. 4 приведены результаты разгонки продукта опыта № 203.

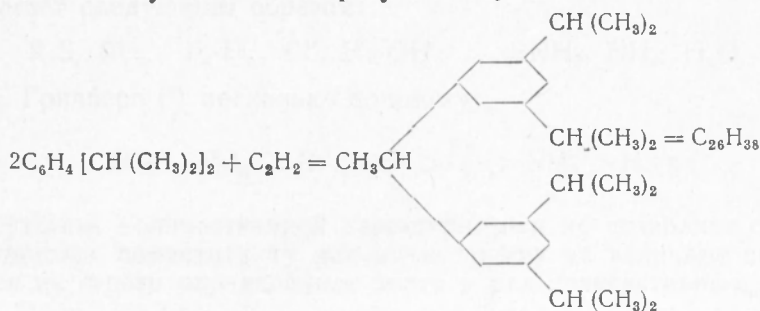
Таблица 3

Т-ра в ° и давление в мм	Колич. в г	Мол. вес (опред. криоскопически)
193—197/6	20	322
197—203/6	67	328; 339
203—208/6	46	347; 352

Таблица 4

Т-ра в ° и давление в мм	Колич. в г	n_D^{20}	Мол. вес	С, %	Н, %
193—197/6	39	1,5385	313; 318	89,78	10,41
197—203/6	65	1,5395	326; 330	89,52	10,52
203—208/6	30	1,5398	346; 349	89,15	10,10

Судя по молекулярному весу и элементарному анализу, мы можем идентифицировать фракцию 203—208°/6 мм как этилиден-бис-диизо-пропилбензол, получающийся в результате реакции:



Найдено %: С 89,15; Н 10,10
Вычислено %: С 89,15; Н 10,85

Найден мол. вес 347; 352; 346; 349. Вычислен мол. вес 350.

Что касается двух других фракций, то для их определения необходимы дополнительные исследования.

Этилиден-бис-диизопропилбензол — густая маслянистая жидкость с низкой температурой застывания, при температуре 400° и 760 мм разлагается.

В литературе ни физико-химических констант, ни упоминания об этом продукте нет.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
11 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 85, № 1 (1952). ² В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 84, № 1 (1952). ³ В. Л. Вайсер, ДАН, 70, № 4 (1950).