

Б. В. СУВОРОВ, С. Р. РАФИКОВ и И. Г. АНУЧИНА

**О МЕХАНИЗМЕ ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОЛУОЛА,  
БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА И БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ  
ОКИСЛОВ ВАНАДИЯ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 30 IV 1952)

Парофазному окислению толуола и его производных в присутствии катализаторов посвящено значительное число исследований. При этом отмечается, что при проведении процесса на обычных окисных катализаторах «мягкого» окисления реакция задерживается на стадии образования бензальдегида, бензойная же кислота среди продуктов окисления присутствует в незначительных количествах (1, 2). Так например, М. И. Кузнецов и М. А. Степаненко (3) нашли, что при окислении толуола на окислах ванадия, кобальта и молибдена при 400—500° главным продуктом реакции является бензальдегид, выход которого в отдельных случаях достигал 50%. Выход бензойной кислоты при этом был невелик. П. П. Шорыгин (4), изучая парофазное окисление толуола, установил, что в присутствии пятиоксида ванадия на пемзе при 400° он окисляется, в основном, с образованием продуктов полного окисления, а выход бензальдегида и бензойной кислоты не превышает 3—4%. В таких же условиях из бензилового спирта получается до 51% бензальдегида. Несколько отличные результаты получены при использовании в качестве катализатора ванадата олова. М. И. Кузнецов и М. А. Степаненко (3) получили на этом катализаторе из толуола бензойную кислоту с выходом 25% от теоретического. Мэкстед (5) при окислении толуола и бензилового спирта на ванадате олова (при 250—290°) получил бензойную кислоту с выходом 57 и 51%. Бензальдегид среди продуктов реакции отсутствовал. Окисление бензальдегида в тех же условиях дало около 45% бензойной кислоты. Необходимо отметить, что почти во всех работах по окислению толуола и его производных основное внимание исследователей было направлено на получение высоких выходов целевых продуктов. Механизм реакции до сих пор остается неясным.

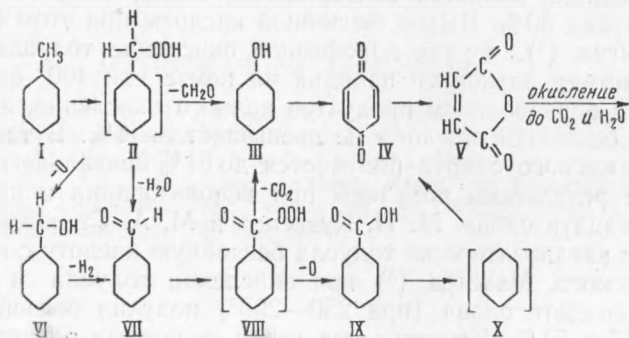
С целью пополнения данных о механизме этой реакции нами проводилось изучение количественного и качественного состава продуктов парофазного окисления толуола, бензилового спирта и бензальдегида на окислах ванадия. В случае окисления толуола основными продуктами реакции были углекислый газ, вода, бензальдегид, бензойная кислота, хинон, малеиновый ангидрид и антрахинон. Кроме того, было обнаружено присутствие фенола и формальдегида. Бензальдегид был выделен в чистом виде с т. кип 56—57° при 8 мм,  $n_D^{20}$  1,5460. Семикарбазон его плавился при 219°, смешанная проба с семикарбазоном чистого бензальдегида плавилась при 218°. Бензойная кислота выделена также в чистом виде; после перекристаллизации из воды и возгонки т. пл. ее была 119—120°; смешанная проба с чистой бензойной кислотой депрессии не по-

казала. Малейновый ангидрид был идентифицирован переводом его в малейновую кислоту и переводом последней на солнечном свете в присутствии следов брома или азотистой кислоты в фумаровую кислоту с т. пл. 286°; смешанная проба с чистой фумаровой кислотой плавилась при 285—286°. Малейновый ангидрид определялся количественно, титрованием промывных вод едким кали в присутствии фенолфталеина после отделения выпавшей бензойной кислоты и с внесением поправки на бензойную кислоту, оставшуюся в растворе (2,58 г в 100 г воды при 15°). Методика отдельного определения бензойной кислоты и малейнового ангидрида была тщательно проверена на чистых смесях. Антрахинон выделен в чистом виде с т. пл. 286°; смешанная проба с чистым антрахиноном депрессии не показывала.

Найдено %: С 80,63; 80,66; Н 3,93; 3,84

$C_{14}H_8O_2$ . Вычислено %: С 80,76; Н 3,87

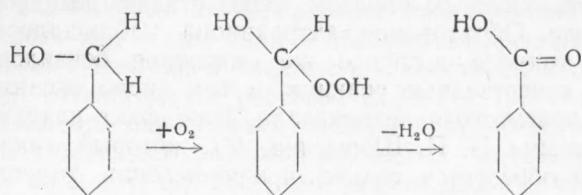
Присутствие фенола установлено при помощи характерной индофенольной реакции ((6), стр. 229) и реактива Миллона ((6), стр. 230). Методика идентификации и количественного определения хинона, формальдегида, воды и углекислого газа в продуктах парофазного окисления алкилбензолов была описана нами ранее (7). При окислении бензильового спирта основными продуктами реакции являются бензальдегид, бензойная кислота, хинон, малейновый ангидрид, углекислый газ и вода. Были также обнаружены фенол и формальдегид. Окисление бензальдегида дает бензойную кислоту, хинон, малейновый ангидрид, углекислый газ, воду, фенол и формальдегид. Полученные результаты показывают, что окисление толуола, а также бензильового спирта и бензальдегида является весьма сложным многостадийным процессом, который может быть выражен следующей общей схемой, базирующейся на перекисной теории А. Н. Баха.



В первой стадии окисления толуола должна образоваться неустойчивая при высоких температурах гидроперекись (II), распад которой, согласно общим представлениям перекисной теории (8), может протекать в различных направлениях: с отщеплением формальдегида и образованием фенола (III), с отщеплением воды и образованием бензальдегида (VII), а также с передачей или выделением атомарного кислорода, что должно привести к образованию бензильового спирта (VI). Бензальдегид, вода, формальдегид и фенол в продуктах реакции присутствовали, бензильового же спирта, несмотря на тщательные поиски, обнаружить нам не удалось. Дальнейшее окисление фенола идет через стадию хинона (IV) и малейнового ангидрида (V), также выделенных нами. Окисление бензальдегида приводит к образованию бензойной кислоты (IX). Этот процесс также должен проходить через стадию неустойчивой гидроперекиси (VIII), которая может распадаться как с выделением или передачей атомарного кислорода, так и с потерей углекислого газа, переходя в фенол (III). Дальнейшее превращение бензойной



Это дает основание полагать, что образование бензойной кислоты может протекать не только через бензальдегид, но также непосредственно из бензилового спирта, через соответствующую гидроперекись:



Как и в случае бензальдегида, окисление бензилового спирта в присутствии паров воды значительно повышает выход продуктов неполного окисления (рис. 4) при сохранении последовательности в расположении максимумов выходов основных продуктов.

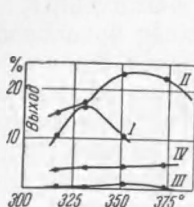


Рис. 3. Окисление бензилового спирта при различных температурах без паров воды. I — бензальдегид, II — бензойная кислота, III — хинон, IV — малеиновый ангидрид

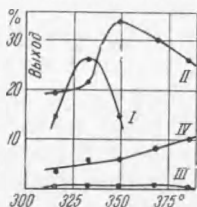


Рис. 4. Окисление бензилового спирта при различных температурах в присутствии паров воды. Обозначения те же, что на рис. 3

Таким образом, парофазное окисление толуола, бензилового спирта и бензальдегида на окислах ванадия имеет общий механизм. Образование продуктов полного окисления ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) идет через определенные промежуточные продукты неполного окисления, а не является параллельно идущим процессом, как предполагают некоторые исследователи

(1, 11, 12). Количественный выход каждого из промежуточных продуктов реакции окисления толуола, бензилового спирта и бензальдегида в значительной степени зависит от условий ведения процесса и определяется как скоростью и направлением предыдущих стадий реакции, так и химической и термической устойчивостью образовавшихся соединений при данных условиях.

Институт химических наук  
Академии наук Каз.ССР

Поступило  
29 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Я. Марголис, Усп. хим., 20, 176 (1950). <sup>2</sup> Л. Ф. Марек, Л. А. Ган, Каталитическое окисление органических соединений, 1936, стр. 467—481. <sup>3</sup> М. И. Кузнецов, М. А. Степаненко, Укр. хим. журн., 4, 153 (1929). <sup>4</sup> П. П. Шорыгин, И. Кизберг, Е. Смольянинова, ЖПХ, 2, 149 (1929). <sup>5</sup> E. V. Maxted, J. Soc. Chem. Ind., 47, 101 (1928). <sup>6</sup> Г. Мейер, Анализ и определение органических соединений, 2, 1937. <sup>7</sup> С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, ДАН, 82, стр. 61, 265, 415 (1952). <sup>8</sup> К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949. <sup>9</sup> Ю. С. Залькинд, С. Золотарев, ЖПХ, 6, 681 (1933); Г. И. Киприянов, Ф. Т. Шостак, ЖПХ, 11, 471 (1938). <sup>10</sup> W. J. Mattox, A. V. Grosse, Ам. пат. 2180814, 1940; Chem. Abstr., 34, 1690 (1940). <sup>11</sup> C. E. Sensemen, R. S. Nelson, Ind. Eng. Chem., 14, 956 (1922); 15, 521 (1923); 16, 1185 (1924). <sup>12</sup> Л. Я. Марголис, О. М. Тодес, Проблемы кинетики и катализа, изд. АН СССР, 1949, стр. 281. <sup>13</sup> G. Charlot, C. R., 194, 374 (1934); 196, 1224 (1933); Bull. Soc. Chim., 51, 1007 (1932); 53, 572, 577 (1933); Ann. Chim., (XI), 2, 414 (1934).