

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Н. Ф. БОГОМОЛОВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА СПИРТАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Алкилирование ароматических углеводородов пропиленом и бутиленами в присутствии комплекса BF_3 с фосфорной кислотой (1) или со спиртами, например алкилирование бензола пропиленом, катализируемое комплексом BF_3 с метиловым спиртом (2), легко проходит при комнатной температуре и атмосферном давлении. В присутствии BF_3 ароматические углеводороды могут алкилироваться спиртами (3).

Четырехфтористый кремний является более слабым катализатором, чем фтористый бор, но он легко гидролизует и может отнимать элементы воды, содержащиеся в органических веществах. Поэтому мы предполагали, что при действии на смесь спирта и ароматического углеводорода SiF_4 будет служить в качестве дегидратирующего средства, а выделяющаяся при его гидролизе фтористоводородная кислота будет служить катализатором алкилирования ароматического углеводорода образовавшимся из спирта олефином. Было изучено действие комплексов спиртов с SiF_4 на бензол при различных температурах и давлениях.

1. При интенсивном перемешивании комплексов метилового, этилового, изопропилового, изобутилового и изоамилового спиртов с бензолом в течение 2 часов при комнатной температуре и атмосферном давлении взятые компоненты остались без изменения.

2. При нагревании комплекса метилового спирта с бензолом во вращающемся автоклаве при температуре 150° и давлении до 50 атм. комплекс полностью разрушился с гидролизом SiF_4 до SiO_2 ; больше половины взятого бензола разложилось до кокса, оставшаяся жидкая фракция выкипала в пределах $68\text{--}83^\circ$, продуктов алкилирования не было. Комплекс изопропилового спирта с SiF_4 в таких же условиях частично разрушился. Оставшиеся жидкие продукты кипели в пределах температур кипения изопропилового спирта и бензола, твердый остаток состоял из SiO_2 и кокса.

3. В опытах при температурах $200\text{--}320^\circ$ и давлении $2000\text{--}2700$ атм. в реакцию брали 20 мл бензола и 20 мл комплекса метилового, этилового, изопропилового или изобутилового спирта с SiF_4 ; начальное давление создавали посредством сжатого азота и нагревали в течение 3—4 час. Разгрузку автоклава производили на следующий день, так что

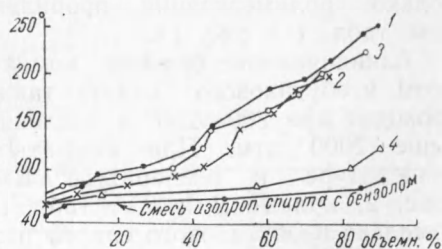


Рис. 1

жидкие продукты реакции успевали сконденсироваться и охладиться.

В этих условиях комплекс метилового спирта полностью разрушился с гидролизом SiF_4 до SiO_2 , также разрушился почти весь взятый бензол (получено жидкой фракции всего 1,5 мл, т. кип. $78-80^\circ$); на стенках автоклава образовался черный осадок, состоящий из SiO_2 и кокса.

Таблица 1

№ опыта	Температура в $^\circ$		Давление в атм.	
	средн.	максим.	начальн.	максим.

Комплекс изопропилового спирта + бензол

1	200	320	2200	2500
2	140	310	2200	2700
3	200	310	2100	2760
4	220	290	600	900

Комплекс изобутилового спирта + бензол

1	200	250	1900	2625
2	комн.	комн.	1500	1500
3	100	100	2050	2535

Комплекс изобутилового спирта + трихлорэтилен

4	200	200	2100	2675
---	-----	-----	------	------

фракции равнялся: фр. $67-110^\circ$ 1,4840, фр. $120-143^\circ$ 1,4900, фр. $143-255^\circ$ 1,4920; уд. вес фр. $143-155^\circ$ 0,8599; бромные числа дистиллатов 16—20). При начальном давлении азота 600 атм. и максимальном 900 атм. и температуре 290° прошла только полимеризация пропилена (см. табл. 1 и рис. 1).

Алкилирование бензола комплексом изобутилового спирта также проходит при $200-250^\circ$ и давлении выше 2000 атм. При комнатной температуре и температуре 100° (рис. 2, кривые 2 и 3, и табл. 1) комплекс изобутилового спирта разложился только частично и образовавшийся изобутилен полимеризовался. Когда комплекс изобутилового спирта нагревали с трихлорэтиленом вместо бензола при температуре 200° и давлении 2675 атм. имела место только полимеризация изобутилена.

Во всех случаях, когда имело место полное разложение комплекса, при перегонке продуктов реакции до $200-250^\circ$ при атмосферном давлении получался остаток — 7—8% темного масла.

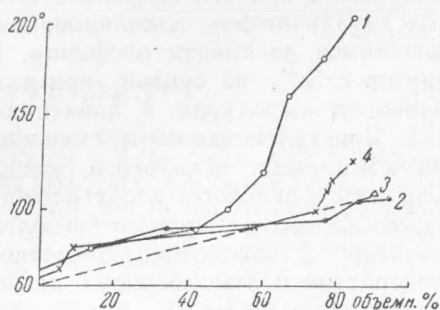


Рис. 2

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора, как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949. ² Ам. патент 2425839; Chem. Abstr., 353 h (1948). ³ J. F. McKenna, F. J. Sowa, J. Am. Chem. Soc., 58, 470 (1937).