

Я. М. ПАУШКИН и А. К. ЖОМОВ

**ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА И ИЗОПЕНТАНА
ЦИКЛОГЕКСЕНОМ С ОБРАЗОВАНИЕМ АЛКИЛНАФТЕНОВ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 III 1953)

Известно, что по реакции алкилирования изопарафинов олефинами с целым рядом катализаторов могут быть получены парафины с большим молекулярным весом, чем исходные углеводороды. Алкилированием олефинами нафтен, содержащих третичные атомы углерода, могут быть получены алкилнафтен. Еще легче протекает реакция алкилирования бензола олефинами с образованием алкилбензолов.

В настоящем сообщении рассматривается неописанная реакция алкилирования изопарафинов циклогексеном с образованием алкилнафтен.

От олефинов с открытой цепью циклогексен отличается очень большой склонностью к полимеризации, и в этом отношении он занимает промежуточное положение между олефинами и диолефинами с сопряженной связью. Поэтому циклогексен с трудом алкилирует изопарафины, главным образом полимеризуясь. Реакцию алкилирования с приемлемым результатом нам удалось впервые осуществить только с помощью предложенного нами ⁽¹⁾ нового катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$.

Реакция алкилирования велась при энергичном перемешивании в приборе, куда предварительно помещался катализатор и алкилируемый углеводород изопентан или сконденсированный при -10 — -15° изобутан. Циклогексен к изопарафинам приливался постепенно по каплям.

В качестве катализаторов были взяты комплекс $H_3PO_4 \cdot BF_3$ с уд. весом d_4^{20} 1,90, серная кислота концентрацией 94,2% и технический хлористый алюминий.

Таблица 1

Алкилирование изопентана циклогексеном

№ опыта	Катализатор	Отношение $C_6H_{10} : i-C_5H_{12}$	Выход продуктов алкилата от термического	
			фракция 180—210° в % (мл)	изоамилциклогексен* 192—194° в % (мл)
1	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	1:1	12,8 (6,0)	9 (6)
2	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	1:2	37 (17,6)	35,8 (16,8)
3	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	1:2	42 (19,6)	37 (17,6)
4	$AlCl_3$	1:1	14,9 (7,0)	—
5	$AlCl_3$	1:2	9,8 (4,6)	—
6	$AlCl_3$	1:4	2 (1,0)	2
7	H_2SO_4	1:1—1:4	нет	нет

* В опытах 4, 5 изоамилциклогексен не выделен.

Циклогексен получался дегидратацией циклогексанола и имел d_4^{20} 0,8102, n_D^{20} 1,4450, т. кип. 159—161°; изопентан был взят с характеристиками d_4^{20} 0,6197, n_D^{20} 1,354 и т. кип. 27,8°; бензол: d_4^{20} 0,879, n_D^{20} 1,501 и т. кип. 80,2°.

Алкилирование проводилось при различных молекулярных отношениях реагентов и с различными катализаторами.

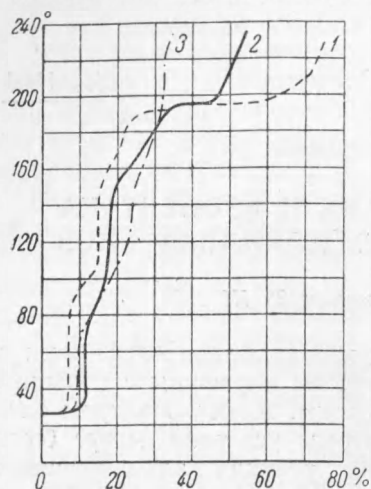


Рис. 1. Кривые разгонок алкилата, полученного алкилированием изопентана циклогексеном. Катализаторы: 1— $H_3PO_4 \cdot BF_3$; 2— $AlCl_3$; 3— H_2SO_4

При молекулярном отношении $C_6H_{10} : C_5H_{12} = 1 : 2$ в реакцию было взято 58 мл изопентана и 25 мл циклогексена; катализаторы $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и H_2SO_4 брались по 30 мл, хлористый алюминий в количестве 20 г. Циклогексен приливался к реакционной массе в течение 2 час. После сливания компонентов проводилось перемешивание еще в течение 30 мин., затем углеводородный слой отделялся от кислотного. После реакции кислотный слой заметно увеличивался в объеме (с 30 до 40 мл), повидимому, за счет растворения в нем циклогексена. Углеводородный слой промывался и разгонялся на колонке, эквивалентной по погоноразделительной способности 25 теоретическим тарелкам. Так как для химически чистого изоамилциклогексена (2-циклогексил-2-метилбутана) т. кип. 194°, то целевой продукт собирался при 192—196° и более широкая функция — при 180—210°.

В табл. 1 приведены результаты реакции алкилирования с тремя различными катализаторами при различном отношении компонентов.

Данные табл. 1 и кривые разгонок опытов (см. рис. 1 и 2), проведенных с тремя катализаторами при молярном отношении $C_6H_{10} : C_3H_{12} = 1 : 2$, показывают, что серная кислота не способствует алкилированию изопентана циклогексеном, а образуются высококипящие продукты полимеризации. При алкилировании с $AlCl_3$ образуется алкилат, кипящий в пределах 180—210°, однако четко кипящей фракции изоамилциклогексана 192—196° не получается. Только при алкилировании с комплексным катализатором $H_3PO_4 \cdot BF_3$ получается значительный выход четко кипящей фракции в пределах изоамилциклогексана. Повторное алкилирование с одной и той же порцией катализатора дало также положительные результаты (табл. 1, опыт 3).

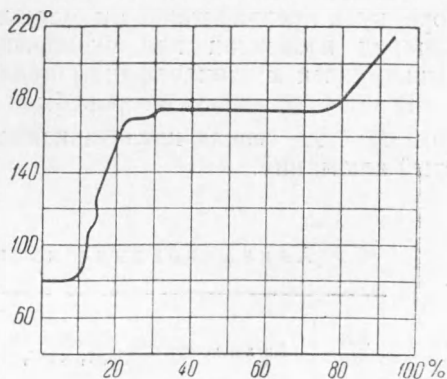


Рис. 2. Кривая разгонки алкилата, полученного алкилированием изобутана циклогексеном

Аналогичные опыты алкилирования были проведены с изобутаном. Реактором в этом случае служила широкая пробирка, помещенная в сосуд Дюара, в котором находился жидкий изобутан при -15° и катализатор. При энергичном перемешивании в реакционную смесь по каплям подавался циклогексен. В реакцию было взято 0,49 моля изобутана, 0,18 моля циклогексена и 20 мл катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$; получен выход изо-

бутилциклогексана 20%. Кривая разгонки бутилциклогексана приводится на рис. 2.

Как при алкилировании изобутана, так и при алкилировании изопентана с катализатором $H_3PO_4 \cdot BF_3$ каждый алкилат состоял, главным образом, из одного продукта: изобутилциклогексана и изоамилциклогексана. Других продуктов при циклоалкилировании, не получалось, в то время как при обычном алкилировании изобутана олефинами образуется разнообразная смесь изопарафинов, неожиданых по уравнению реакции. Так, при алкилировании изобутана изобутиленом, наряду с изооктаном C_8H_{18} до 30—35% образуется изопарафинов C_6H_{14} , C_7H_{16} и C_9H_{20} .

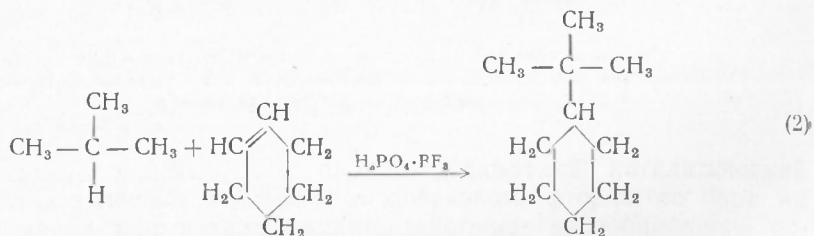
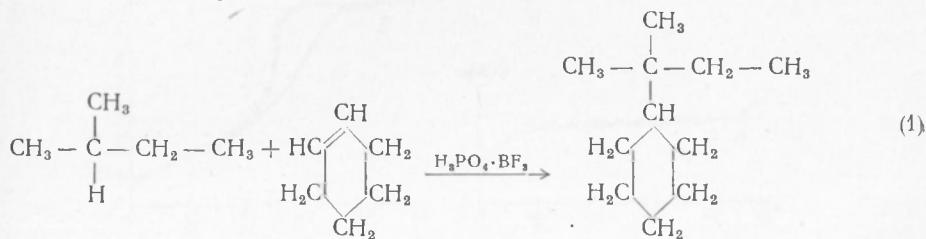
В данной реакции образуется устойчивое алкилированное ядро циклогексана, которое не может изомеризоваться в мягких условиях, поэтому получают ожидаемые продукты. Следовательно, образование разнообразных продуктов при алкилировании изопарафинов олефинами связано с последующей изомеризацией и деструкцией углеводородов, которые первоначально получают по обычным правилам присоединения. Физические свойства продуктов реакции приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства синтезированных углеводородов с катализатором $H_3PO_4 \cdot BF_3$

Продукция		Т. кип. в °	d_4^{20}	n_D^{20}	Мол. вес	Мол. ре- фрактил	Анали- точка	Бромное число	С, %	Н, %
Изоамилци- логексан	Найдено	194—196	0,8251	1,4513	158,6	12,31	83	0	85,14	13,89
	Лит. дан. (3)	194	0,8212	1,4510	154	12,14	—	—	85,8	14,2
Изобутил- циклогексан	Найдено	170—174	0,8183	1,4481	144,4	11,4	70	0	86,2	13,52
	Лит. дан. (3)	170,6	0,8114	1,4478	140	11,2	—	—	85,8	14,2

Физические константы и элементарный состав указывают, что при реакции циклоалкилирования (циклогексеном) изопарафинов (изобутана и изопентана) получают в основном следующие углеводороды:



Поступило
28 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Усп. хим., **16**, 664 (1947). А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, С. В. Завгородний, Усп. хим., **21**, 422 (1952).
³ Р. Д. Оболенцев, Физические константы компонентов легких моторных топлив, 1943.