

В. Л. ВАЙСЕР

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА, КСИЛОЛА И БУТИЛБЕНЗОЛА АЦЕТИЛЕНОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 21 V 1953)

В реактор, в который предварительно наливался катализатор — фосфорная кислота, насыщенная фтористым бором, и затем свежеперегнанные продукты (бензол, или ксилол, или бутилбензол), пропускался ацетилен из баллона. Полученные продукты (алкилаты) обрабатывались так же, как и в предыдущих работах (1-3). Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что увеличение продолжительности реакции с 3 до 5 час. резко снижает выход жидкого алкилата (с 20 до 7%), а выход твердого алкилата несколько увеличивается (см. опыты №№ 251, 252). Уменьшение количества катализатора с 10 до 5 мл уменьшает выход жидкого алкилата в 2—3 раза (см. опыты № 254, 257, 258, 259).

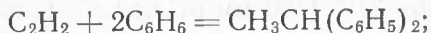
Катализатор из предыдущего опыта, использованный для последующей реакции, увеличивает выход жидкого алкилата в 2—3 раза и снижает выход твердых продуктов (см. опыты №№ 256, 256а и 258, 258а, 258б).

Снижение температуры реакции с 50 до 25° увеличивает выход жидкого алкилата (см. опыты №№ 252, 253).

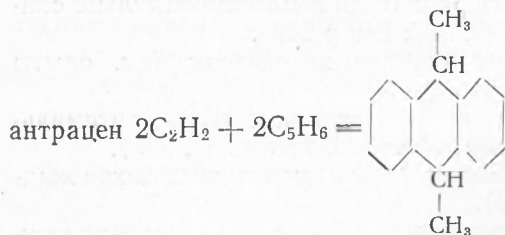
Увеличение вдвое концентрации бензола увеличивает вдвое выход жидких продуктов (см. опыты №№ 250 и 271).

Увеличение скорости пропуска ацетилена с 1,5 до 3 л/час снижает процент выхода жидкого алкилата вдвое (см. опыты №№ 271 и 251).

Полученный алкилат состоит из двух частей: 1) маслянистая жидкость, т. кип. 92—95° (1 мм рт. ст.) или 269—273° (760 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 0,9882, n_D^{20} 1,5602, идентифицированная нами (3) как этилидендифенил, получающийся в результате реакции



2) резиноподобная масса желтовато-зеленого цвета, получающаяся после отделения маслянистого слоя. Продукт этот, по всей вероятности, полимер стирола: $nC_2H_2 + nC_6H_6 = (CH_2 = CH \cdot C_6H_5)_n$ или диметилдигидро-



Необходимы дополнительные исследования.

Алкилирование бензола

№№ опытов	Бензол, г	Катализатор, мл	Продолжительность реак-ции, час.	Т-ра реакции °	Скорость пропус-ка-ния ацетилен, л/час	Бензол, не вошедш. в реак-цию, г	Получено алкилата					
							жидкого			твердого		
							в г	в % на во-шедш. в реак-цию бензол	в % взятый для реак-ции бензол	в г	в % на во-шедш. в реак-цию бензол	в % на взятый для реак-ции бензол
130	87	5	3,5	45	—	30	8	15	8	—	—	—
131	87	10	4,5	35	—	23	15	20	15	—	—	—
133	348	40	5	—	—	210	54	33	13	—	—	—
193	87	10	3,5	20	—	—	6	—	6	—	—	—
194	87	10	3,5	60	—	11	6	7	6	—	—	—
195	87	10	2,5	40	—	11	4	5	4	—	—	—
200	87	10	1,5	40	—	23	9	12	9	—	—	—
201	87	5	1,5	40	—	14	3	4	3	—	—	—
251	87	10	3,0	40	1,5	40	11	20	11	51	82	44
252	87	10	5,0	50	1,5	12	6	7	6	92	93	80
253	87	10	5,0	25	1,0	45	13	26	13	42	77	37
254	87	10	1,7	45	3,0	31	11	17	11	56	76	49
255	87	10	1,7	45	3,0	28	10	15	10	70	90	61
256	87	10	1,7	45	3	31	10	15	10	70	95	61
256a	87	—	1,7	30	3	58	11	33	11	5	13	4
257	87	5	1,7	45	3	17	5	6	5	67	73	58
258	87	5	1,7	45	3	18	6	7	6	59	65	51
258a	87	—	1,7	20	3	62	6	21	6	1	3	1
258б	87	—	1,7	20	3	65	3	9	3	18	64	16
259	87	10	1,7	47	3	45	11	22	11	45	89	43
259a	87	—	1,7	42	3	49	10	21	10	20	39	17
259б	87	—	1,7	32	3	43	6	11	6	17	30	15
260	174	20	3,5	47	3	94	18	19	9	88	83	38
271	87	10	3	47	3	7	8	9	6	81	76	69

Примечания. 1. Во всех опытах к катализатору прибавлялось 1—2 г окиси ртути.

2. В опытах №№ 256а, 258а, 258б, 259б катализатор оставался от предыдущего опыта.

Алкилирование *о*- и *м*-ксилола (см. табл. 2). Полученный алкилат от *о*-ксилола: 1) маслянистая жидкость, т. кип. 168—169° (3 мм рт. ст.) или 329—330° (760 мм рт. ст.), d_{20}^{20} 0,9804; n_D^{20} 1,5675; 2) резиноподобный продукт, полимер, процент выхода которого вычислялся из уравнения $C_2H_2 + C_6H_4(CH_3)_2 = CH_2 = CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Алкилат от *м*-ксилола: 1) маслянистая жидкость, т. кип. 147—151° (2 мм рт. ст.) или 316—319° (760 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,5655; 2) резиноподобный продукт, полимер.

Из табл. 2 видно, что увеличение времени алкилирования с 1,7 до 3,5 часа снижает выход жидкого алкилата с 42 до 23% (см. опыты №№ 245, 247).

Уменьшение количества катализатора с 10 до 5 мл незначительно снижает процент выхода (опыты №№ 226, 227; 246 и 248).

Температура не оказывает резкого влияния на выходы (см. опыты №№ 261, 262 и 243, 244).

Скорость пропускания ацетилен также влияет на выходы, оптимальной скоростью являются 3 л/час (опыты №№ 226, 228 и 247, 249).

Увеличение концентрации ксилола значительно увеличивает выход жидкого алкилата (опыты №№ 245, 248).

Полученные жидкие алкилаты идентифицированы нами как этилидендихсилл: $C_2H_2 + 2C_6H_4(CH_3)_2 = CH_3CH[C_6H_3(CH_3)_2]_2$.

Алкилирование о- и м-ксилола

№№ опытов	Ксилол, г	Катализатор, мл	Продолж. реакц.и, час.	Т-ра реакции в °	Скорость пропускания а.с.т.и.е.на, л/час	Ксилол, не вошедш. в реакцию, г	Получено алкилата					
							жидкого			твердого (полимера)		
							в г	в % на но шедш. в реак-цию кси-лол	в % на взятый для реакции ксилол	в г	в % на вошедш. в реак-цию кси-лол	в % на взятый для реакции ксилол
о-ксилол, т. кип. 143°												
215	87	10	3,5	65—70	—	9	36	41	37	—	—	—
217	87	10	3,5	80	—	7	29	33	30	—	—	—
218	87	5	3,5	80	—	17	36	40	37	—	—	—
226	87	10	3,5	65	3	19	47	62	48	—	—	—
227	87	5	3,5	60	3	22	40	55	41	29	38	28
228	87	10	3,5	65	9	6	36	40	36	66	68	64
229	87	10	5,5	40	1,5	32	44	72	45	26	40	25
230	87	10	1,25	65	9	22	36	49	37	37	56	36
261	87	10	1,25	115	9	57	23	69	24	20	56	19
262	87	10	1,25	20	9	32	32	52	33	32	47	31
м-ксилол, т. кип. 135—137°												
243	87	10	1,25	75	9	29	26	40	27	43	61	41
244	87	10	1,25	65	9	31	25	40	27	44	66	42
245	44	5	3,5	65	3	4	10	23	20	—	—	—
246	87	10	3,5	65	3	26	31	46	32	41	56	40
247	44	5	1,7	65	3	14	14	42	28	20	56	38
248	87	5	3,5	60	3	26	27	40	28	29	40	28
249	44	5	1,7	65	1,5	24	8	36	17	21	89	40
250	44	—	1,7	—	1,5	28	5	28	10	2	10	4

Примечания. 1. Во всех опытах к катализатору прибавлялось 0,5—1 г окиси ртути.

2. Опыт № 250 проводился с оставшимся от предыдущего опыта катализатором.

Таблица 3

№№ опытов	Бутилбензол, г	Катализатор, мл	Продолжит. реакц.и, час.	Т-ра реакции в °	Бутилбензол, не вошедш. в реакцию, г	Получено алкилата		
						в г	в % на вошедш. в реакцию бутилбензол	в % на взят. для реакции бутилбензол
205	87	10	3,5	75	30	26	50	27
206	87	10	3,5	75	36	24	52	30
207	79	9	3,5	20	18	19	34	26

Алкилирование бутилбензола. Бутилбензол готовили по реакции Фриделя — Крафта из бромистого бутила и бензола. При алкилировании бутилбензола температура реакции поднималась до 75°. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Алкилат — густая маслянистая жидкость, т. кип. 198—206° (8 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,5421, d_{20}^{20} 0,9429.

Молекулярный вес, полученный криоскопическим методом, 290, 298. Молекулярный вес вычисленный 294.

Найдено %: С 89,5; Н 10,18
Вычислено %: С 89,8; Н 10,20

Полученный алкилат идентифицирован нами как этилидендибутилбензол: $C_2H_2 + 2C_6H_5C_4H_9 = CH_3CH(C_6H_4 \cdot C_4H_9)_2$.

Поступило
22 IV 1953

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).

Таблица 1

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
2	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
3	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
4	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
5	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
6	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
7	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
8	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105

Таблица 2

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
2	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
3	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
4	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
5	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
6	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
7	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
8	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105

Таблица 3

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
2	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
3	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
4	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
5	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
6	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
7	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
8	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105

Таблица 4