

Н. И. ШУЙКИН, А. Б. КУЧКАРЕВ и Н. А. ПОЗДНЯК

ПАРОФАЗНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА СПИРТАМИ
И ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ*(Представлено академиком А. В. Топчиевым 18 VII 1953)*

В то время как алкилированию бензола и других ароматических соединений спиртами, простыми и сложными эфирами в присутствии различных катализаторов и конденсирующих средств посвящены многочисленные работы (1), исследования в области парафазного алкилирования бензола крайне недостаточны; сравнительно недавно появилась работа (2) по каталитическому алкилированию бензола этиловым и изопропиловым спиртами на алюмосиликатном катализаторе при атмосферном давлении в проточной системе; при этом были получены в оптимальных условиях этилбензол и изопропилбензол с выходом, соответственно, 28 и 54% от теории при расчете на введенный в реакцию спирт. По другим данным (3), выход этилбензола при парафазном алкилировании бензола этиловым спиртом составляет 12—15% теории.

Мы изучили алкилирование бензола различными алифатическими спиртами (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2 и бутанол-1) и простыми эфирами (диэтиловый, диизопропиловый и дибутиловый) в контакте с хлористым цинком, адсорбированным окисью алюминия, при атмосферном давлении в проточной системе. Алкилирование бензола различными спиртами показало, что выходы алкилпроизводных зависят от строения алкилирующего вещества, температуры опыта, объемной скорости подачи реакционной смеси на катализатор и соотношения реагентов. При алкилировании бензола изопропиловым спиртом выход сырого изопропилбензола составил 50% на введенный в реакцию спирт. Нормальный пропиловый спирт и бензол дают также изопропилбензол, но с меньшим выходом (45% теории). Тoluол в этих условиях при алкилировании изопропиловым спиртом дает до 70% изопропилтолуолсв. Из бензола и *n*-бутилового спирта был получен вторичный бутилбензол с выходом до 38% от теоретического. Алкилирование бензола этиловым спиртом приводит к образованию этилбензола с выходом лишь 15—16% от теории (на спирт). Метиловый спирт взаимодействует с бензолом только в жестких условиях (300—350°) с образованием всего 8—10% толуола.

При исследовании реакции алкилирования бензола простыми эфирами было выяснено, что лучший результат дает диизопропиловый эфир. В этом случае выход изопропилбензола достигает до 48% от теории на взятый эфир. Из диэтилового, *n*-дибутилового эфиров и бензола были получены, соответственно, этилбензол (6%) и вторичный бутилбензол (30% от теории).

Нами проводились также опыты по алкилированию бензола метила-
лем; был получен толуол с выходом 6,5% от теории на введенный в
реакцию метилалль. При проведении реакции под давлением (20 атм.)
выход толуола возрастает до 12% от теоретического. Кроме того, в
этих условиях получается также кристаллический гексаметилбензол
(т. пл. 129—130°).

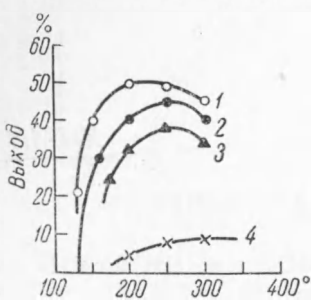


Рис. 1. Выход алкилобензолов в зависимости от температуры опыта.
1 — $C_6H_6 + n-C_3H_7OH$ (4:1), $V=0,15$; 2 — $C_6H_6 + n-C_3H_7OH$ (4:1), $V=0,15$; 3 — $C_6H_6 + n-C_4H_9OH$ (4:1), $V=0,15$; 4 — $C_6H_6 + C_2H_5OH$ (2:1), $V=0,15$

В качестве исходных веществ были взяты чистые свежеперегнанные спирты, эфиры и бензол. Реакция алкилирования проводилась пропуском смеси реагентов через кварцевую трубку, содержащую катализатор и помещенную в электропечь, снабженную терморегулятором. Опыты проводились при температурах 150—300°; катализатор собирался в приемник, хорошо охлаждаемый льдом. По отделении от водного слоя, жидкие продукты реакции сушились безводным Na_2SO_4 , после чего подвергались разгонке из колбы с высоким ($l=0,4$ м) елочным дефлегматором.

а) Алкилирование бензола спиртами. Из приводимых ниже графиков видно, что оптимальными условиями реакции алкилирования изопропиловым спиртом являются: температура 175—200°, соотношение бензола к спирту 4:1 и объемная скорость 0,15—0,2 л/час на 1 л катализатора; в этих условиях выход сырого изопропилбензола (т. кип. 145—155°) составил 50% (на введенный в реакцию изопропиловый спирт). По мере увеличения объемной скорости пропускания смеси реагентов и температуры опыта выходы изопропилбензола постепенно падают; так например, при объемной скорости 0,6 выход составлял лишь 30% от теоретического (рис. 1, 2).

С увеличением содержания бензола в смеси реагентов выходы изопропилбензола, наоборот, повышаются. При содержании 86% (мол.) бензола в смеси выход изопропилбензола возрастает до 54% теоретического (рис. 3).

Повторное использование фракции, выкипающей в температурном интервале 78—90°, повышает выход изопропилбензола на 10—15%. Фракции, выкипающие в пределах 85—170°, разгонялись на колонке

Реакция алкилирования бензола спиртами и простыми эфирами на чистой Al_2O_3 как при 170°, так и при 300° не идет. В этом случае получается много газообразных продуктов, состоящих на 98% из непредельных соединений.

При алкилировании бензола *n*-пропиловым и *n*-бутиловым спиртами были получены алкилбензолы изостроения. На этом основании можно предполагать, что реакция алкилирования спиртом проходит через стадию образования непредельных углеводов.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора. 200 мл предварительно высушенной при 200° окиси алюминия пропитывалось 80 мл 50% раствора хлористого цинка. После этого катализатор просушивался при 250° в течение 5 час.

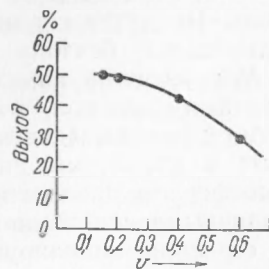


Рис. 2. Выход изопропилбензола в зависимости от объемной скорости. $t=200^\circ$, соотношение 4:1

эффективностью 25 теоретических тарелок; при этом было получено до 75% изопропилбензола (т. кип. 151—153°/750 мм; d_4^{20} 1,4926; n_D^{20} 0,8631); выход чистого продукта в оптимальных условиях составил 45% от теории при расчете на изопропиловый спирт (рис. 4).

Во всех случаях при алкилировании бензола изопропиловым спиртом образуется также смесь изомерных диизопропилбензолов (12—15% от теории). Для получения хорошего выхода изопропилбензола алкилированием бензола *n*-пропиловым спиртом требуется несколько более высокая температура, чем в реакции с изопропиловым спиртом (рис. 1).

В оптимальных условиях (температура 250°, объемная скорость 0,15; отношение бензол: спирт 4:1) из *n*-бутилового спирта и бензола был получен сырой бутилбензол с выходом 38% от теории. Из фракции 150—200° разгонкой был выделен вторичный бутилбензол (35%) с т. кип. 170—172°/750 мм; d_4^{20} 0,8606 и n_D^{20} 1,4901. Алкилирование бензола метиловым и этиловым спиртами проходит при более жестких температурных условиях и с меньшими выходами продуктов алкилирования. Так, для алки-

лирования бензола этиловым спиртом оптимальными условиями оказались: температура 300°, объемная скорость 0,15 и молярное соотношение реагентов 4:1 (рис. 1, 3). Выход этилбензола в этих условиях составил 16% от теории. В случае алкилирования метиловым спиртом (300°, объемная скорость 0,15, молярное соотношение бензола и метанола 4:1) было получено всего лишь до 10% толуола (т. кип. 109—110°/750 мм).

б) Алкилирование бензола простыми эфирами. Из взятых для алкилирования бензола простых эфиров наиболее активным оказался диизопропиловый эфир, давший более высокие выходы изопропилбензола. Так например, из диизопропилового эфира и бензола при 250°, объемной скорости 0,15 и молярном соотношении бензол:эфир 4:1 были получены изопропилбензол с выходом 48% теоретического и диизопропилбензолы с выходом около 20% от теории.

n-Дибутиловый эфир оказался менее активным алкилирующим агентом: при 250—300°, на объемной скорости 0,15 и при молярном соотношении бензол:*n*-дibuтиловый эфир 6:1 был получен бутилбензол с выходом 30% от теоретического. При снижении температуры опыта до 160° выход бутилбензола уменьшается до 14% от теории. При увеличении объемной скорости подачи смеси реагентов на катализатор до 0,6 синтез бутилбензола практически не идет.

Взаимодействие диэтилового эфира с бензолом (300°, объемная скорость 0,15 и молярное соотношение бензол:диэтиловый эфир 2:1) приводит к образованию этилбензола с выходом всего лишь 5,4% от теории. Из фракции 120—150° разгонкой был выделен чистый этилбензол с т. кип. 134—136°/750 мм; d_4^{20} 0,8720; n_D^{20} 1,4951.

Таким образом, при парофазном алкилировании бензола спиртами и простыми эфирами в контакте с $ZnCl_2$, отложенном на Al_2O_3 , выходы

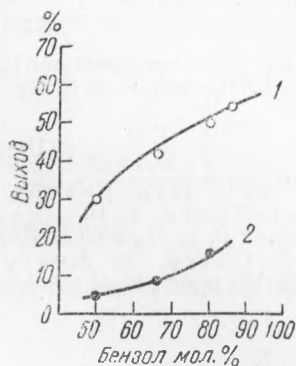


Рис. 3. Выход алкилбензолов в зависимости от содержания бензола в реакционной смеси. 1 — $C_6H_6 + n-C_3H_7OH$, $t=200^\circ$, $V=0,15$; 2 — $C_6H_6 + C_2H_5OH$, $t=300^\circ$, $V=0,15$

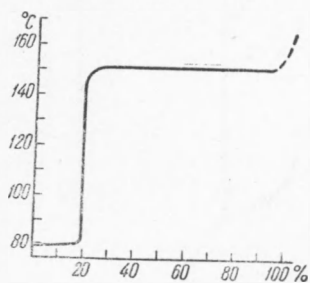


Рис. 4. Разгонка фракции изопропилбензола, выкипающей в интервале 85—170°

алкилатов колебались в пределах от 10 до 54% теоретического. При этом образование алкилпродуктов с боковой разветвленной углеродной цепью указывает на то, что реакция проходит через стадию образования неопределенных соединений.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Цукерваник, Бюлл. Среднеаз. гос. ун-та, 25, 45 (1947). ² М. Б. Турова-Поляк, Г. И. Леви, Л. М. Волкова, М. Е. Куимова, ДАН, 89, 495 (1953). ³ Г. А. Натансон, М. Я. Каган, ЖФХ, 17, 381 (1943); N. M. Cullinane, S. J. Chard, R. Meatyard, J. Soc. Chem. Ind. (London), 67, 232 (1948); D. Z. Hamrick, M. Roberts, J. Chem Soc., 1948, 73.