

С. В. ЗАВГОРОДНИЙ

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО БОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 8 V 1954)

Алкилирование алкилфениловых эфиров олефинами в присутствии фтористого бора почти не изучено. В литературе известна только реакция с циклогексеном ⁽¹⁾.

В настоящей работе описывается алкилирование анизол и фенетол β -бутиленом и β -амиленом (побочными продуктами производства дивинила по способу С. В. Лебедева) в присутствии катализаторов BF_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Для проведения реакции в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, помещалась 75 или 100% ортофосфорная кислота и насыщалась фтористым бором. К катализатору прибавлялся анизол или фенетол* и при энергичном перемешивании вводился газообразный β -бутилен со скоростью 2—5 л/час или прибавлялся из капельной воронки β -амилен. Если реакция проводилась при комнатной температуре и количества олефина составляли не менее $\frac{1}{4}$ моля, то через 20—30 мин. от начала введения β -бутилена или после прибавления приблизительно $\frac{1}{3}$ рассчитанного β -амилена алкилирование сопровождалось большим тепловым эффектом и реакционная смесь разогревалась до 70°. После введения определенного количества олефина перемешивание реакционной смеси продолжалось в течение 2—6 час. для более полного завершения реакции. Затем продукты реакции оставались стоять в течение некоторого времени при комнатной температуре, обрабатывались небольшим количеством воды, алкилат отделялся, нейтрализовался 5% раствором соды, сушился прокаленным сернокислым натрием или хлористым кальцием и перегонялся. При атмосферном давлении отгонялся не вступивший в реакцию алкилфениловый эфир, а продукты алкилирования перегонялись в вакууме.

С катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и в некоторых опытах с $\text{BF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ алкилирование проводилось таким образом. В широкую пробирку вносился алкилфениловый эфир и катализатор. Смесь охлаждалась до -15° , прибавлялся жидкий олефин, пробирка запаивалась и нагревалась или оставлялась при комнатной температуре. Продукты алкилирования обрабатывались и выделялись, как выше.

Как и следовало ожидать, в наших условиях в качестве основных продуктов получаются моноалкилированные анизолы и фенетола, причем при алкилировании β -бутиленом радикал вступает главным образом в *о*-положение, а при алкилировании β -амиленом образуются в основном *п*-производные. Относительный выход диалкилзамещенных составляет в случае реакции с β -бутиленом 25% и с β -амиленом 3%.

Алкилирование анизол и фенетол β -бутиленом и β -амиленом в при-

* При проведении реакции в присутствии BF_3 без ортофосфорной кислоты в колбу помещался алкилфениловый эфир и насыщался BF_3 .

Таблица 1

Алкилирование анизола и фенола β -бутиленом и β -амиленом в присутствии BF_3 и его соединений

№№ опытов	Реагенты		Катализатор в г	BF ₃ в % к сумме реагентов	Условия реакции		Выход алкилированных и фенолов	
	эферы в г	олефины в г			т-ра в °C	продолжит. пропуска олефина в час.	в г	в % *
1	Анизол 27,2	β-Бутилен 12,8	BF ₃ (6,6) + H ₃ PO ₄ (10,2)	16,5	Комн.	3	14,8	39,6
2	" 27,0	" 17,5	BF ₃ (5,5) + H ₃ PO ₄ (9,5)	12,4	40—50	4	23,2	56,6
3	" 27,0	" 16,5	BF ₃ (6,4) + H ₃ PO ₄ (9,5)	14,7	80—90	1,5	26,9	65,6
4	" 21,6	" 28,0	BF ₃ (6,5) + H ₃ PO ₄ (9,4)	13,1	Комн.	4	24,2	73,7
5	" 27,0	" 13,2	BF ₃ (6,3)	15,7	"	2	15,3	39,5
6	" 27,2	" 17,0	BF ₃ (10,8)	24,4	"	1,5	34,0	82,4
7	" 5,5	" 4,5	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,9)	9,0	95—97	4**	2,0	24,0
8	Фенетол 12,5	" 7,0	BF ₃ (5,5) + 75% H ₃ PO ₄ (7,8)	28,2	Комн.	3	12,1	66,3
9	" 27,0	" 25,0	BF ₃ (5,6) + 75% H ₃ PO ₄ (7,9)	10,8	"	3	32,1	81,5
10	" 12,5	" 13,0	BF ₃ (5,5) + 75% H ₃ PO ₄ (7,7)	13,7	"	12***	29,3	74,4
11	" 12,5	" 5,2	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,8)	4,5	"	5 мес.***	1,5	9,1
12	" 12,5	" 5,35	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,75)	4,2	"	4**	1,9	11,2
13	" 12,5	" 5,0	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,74)	4,1	95—97	16**	7,0	40,8
14	" 6,2	" 5,6	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,5)	4,2	95—97	16**	5,7	62,1
15	" 12,5	" 4,8	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,9)	5,0	150	4**	7,5	48,9
16	" 12,5	" 5,6	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,8)	4,4	150	8**	10,9	61,2
17	Анизол 27,0	β-Амилен 17,5	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,8)	8,5	0	3,5	14,9	32,6
18	" 27,0	" 17,5	BF ₃ (3,8) + H ₃ PO ₄ (9,9)	11,5	Комн.	4	16,1	36,2
19	" 13,7	" 8,7	BF ₃ (5,1) + H ₃ PO ₄ (9,6)	13,4	50	2,5	8,3	37,6
20	" 27,0	" 35,0	BF ₃ (3,0) + H ₃ PO ₄ (5,8)	8,4	Комн.	3,5	27,6	62,1
21	" 5,4	" 3,5	BF ₃ · O (C ₂ H ₅) ₂ (0,5)	5,6	96—97	4**	0,9	10,1

* В опытах 1, 5, 11, 12, 13, 15, 16 и 19 выход рассчитан на олефин, во всех остальных опытах — на алкилфениловые эфиры.

** Продолжительность нагревания.

*** Продолжительность стояния реакционной смеси.

сутствии этилэфирата фтористого бора при комнатной температуре и 50° протекает очень медленно. При взаимодействии, например, фенола с β -бутиленом в молярных отношениях 1:1 в присутствии 4,5% $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при комнатной температуре в течение 5 мес. бутилфенетолы получают с выходом 9%; при нагревании на кипящей водяной бане в течение 16 час. выход бутилфенетолов составляет 41%. Анизол и β -бутилен или β -амилен, нагретые в течение 4 час. на кипящей водяной бане в присутствии 6—9% $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, дают бутил и амиланизолы с выходом 24 и 10%, соответственно. Повышая температуру до 150°, можно получить бутилфенетолы в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с максимальным выходом до 61% теоретического.

Фтористый бор с 75 или 100% ортофосфорной кислотой обладает более высокой каталитической активностью, чем $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в реакции алкилирования анизола и фенола β -бутиленом и β -амиленом. В присутствии этого катализатора анизол и фенол энергично алкилируются β -бутиленом при комнатной температуре и образуют бутилзамещенные с выходом больше 80%. Повышение температуры до 90°, как и с катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, обычно ускоряет алкилирование. Изменение молярных отношений алкилфениловых эфиров к олефинам от 1:1 к 1:2 также благоприятно влияет на реакцию и дает алкилат с более высоким выходом для соответствующих условий.

При алкилировании анизола β -бутиленом в присутствии BF_3 без ортофосфорной кислоты в сравнимых условиях бутиланизолы получают с таким же выходом, как и с катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Следовательно, ортофосфорная кислота не играет какой-либо особой роли в данной реакции, поэтому применение ее является не только лишним, но и нежелательным, так как проведение алкилирования анизола только с BF_3 облегчает регенерацию последнего простым нагреванием реакционной смеси перед обработкой до 130—140° (нами таким образом регенерировалось до 70% применяемого BF_3).

Таблица 2

	Т. кип. в °Ц и давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Мол. вес (криоскоп.)	
				найд.	выч.	найд.	выч.
2-Втор.-бутиланизол	76,5—78,5/5	0,9435	1,5029	51,40	51,04	161,5	164,1
4-Втор.-бутиланизол	81—83/5	0,9374	1,5000	51,49	51,04	161,6	164,1
4,4-Ди-втор.-бутиланизол	129—132/10	0,9134	1,4940	70,18	69,51	210,3	220,2
2-Втор.-амиланизол	104—106/5	0,9584	1,5164	56,06	55,66	176,1	178,1
4-Втор.-бутилфенетол	205—210	0,9531/21	1,5021/21	55,16	55,66	179,1	178,1
2,4-Ди-втор.-бутилфенетол	227—230	0,9298/21	1,4990/21	73,96	74,13	224,8	234,2

Наиболее характерные опыты по алкилированию суммированы в табл. 1. Основные физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Воронежский
государственный университет

Поступило
4 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Lefebvre, E. Levas, C. R., 220, 826 (1945).