

В. Л. ВАЙСЕР и А. М. ПОЛИКАРПОВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОМ ФЕНОЛА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 16 IV 1954)

В работе⁽¹⁾ была показана возможность алкилирования фенола ацетиленом при помощи катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$; этот катализатор оказался более активным, чем серная кислота.

В настоящей работе алкилирование фенола проводилось в реакторе, в который предварительно наливался раствор 50 г фенола в этиловом спирте, катализатор и 2 г окиси ртути. Ацетилен из баллона пропускался через промывалку с серной кислотой в реактор, снабженный мешалкой, с электрическим приводом. По окончании реакции после отстаивания раствора в течение 2—3 час. верхний слой декантировался, промывался слабым раствором соды, затем водой. Алкилат подвергался перегонке в колбе Клайзена. Вначале отгоняли остатки воды и фенола, затем под вакуумом — остатки фенола; алкилат собирали в одну фракцию. В колбе оставался алкилат-полимер, подвергавшийся дальнейшей очистке. Количество продуктов как первой фракции, так и полимера получалось различным в зависимости от концентрации катализатора, температуры реакции, скорости пропуска ацетилена и продолжительности реакции.

Таблица 1

№№ опытов	Этиловый спирт, г	Катализатор, г	Т в °С	Скорость пропуск. ацетил., л/час	Продолж. реакции, час.	Первая фракция				Остаток поли- мер			Общий выход, %	
						колич., г	т-ра разгонки в °С	вакуум, мм рт. ст.	выход, %		колич., г	выход, %		
									по ацети- лену	по фенолу		по ацети- лену	по фенолу	
281	100	20	65	3	3	6	225—230	7	8	11	28	58	44	66
282	30	20	65	3	3	11	222—230	9	13	19	9	19	14	32
285	200	20	65	3	3	3	243—245	12	4	6	—	—	—	—
300	50	20	65	3	1	6	208—220	4	21	11	8	50	13	71
301	50	20	65	3	2	10	204—212	5	18	18	—	—	—	—
302	50	20	65	3	4	7	198—215	5	6	12	25	39	39	45
303	50	20	65	3	4	7	200—210	6	6	12	25	39	39	45
304	50	20	65	3	3	14	203—220	5	16	25	12	25	19	41
305	50	20	65	1	3	10	206—212	9	35	18	3	19	47	54
306	50	20	65	2	3	14	205—210	4	25	25	13	41	20	66
307	50	20	65	4	3	—	—	—	—	—	56	87	88	87
308	50	20	65	4	3	—	—	—	—	—	51	78	80	78
309	40	20	65	3	3	10	202—208	4	12	18	10	21	16	33
310	50	20	65	1	5	15	205—212	3	31	26	9	33	14	64
311	50	40	65	2	3	14	198—207	3	25	25	10	31	16	56
312	50	10	65	2	3	11	207—215	3	20	19	16	49	25	69
313	50	20	35	2	3	10	213—221	8	18	18	15	47	24	65
315	50	20	93	2	3	12	204—212	3	22	21	13	40	20	62
316	50	20	6	2	3	8	214—220	4	15	14	15	47	24	62
329	50	20	93	2	3	13	222—230	10	23	23	11	34	17	57

Таблица 2

	№№ опытов				
	285	281	304	309	282
	Концентрация катализатора *				
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$
По ацетилену:					
а) алкилат	4	8	16	12	13
б) полимер-алкилат	—	58	25	21	19
Всего	4	66	41	33	32
По фенолу:					
а) алкилат	6	11	25	18	19
б) полимер-алкилат	—	44	19	16	14
Всего	6	55	44	34	33

Примечание. Концентрация показывает отношение количества катализатора к количеству спирта; концентрация изменялась увеличением или уменьшением количества спирта.

Общие результаты проведены в табл. 1. Выход алкилата (в %) в зависимости от концентрации катализатора приведен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, с увеличением концентрации катализатора при прочих равных условиях выход алкилата увеличивается до определенного значения (16%), затем уменьшается. Выход полимера-алкилата наибольший (58%) при концентрации, равной $\frac{1}{5}$, при дальнейшем увеличении концентрации выход уменьшается.

Выход алкилата (в %) в зависимости от температуры приведен в табл. 3.

Таблица 3

	№№ опытов			
	329	306	313	316
	Т-ра в °Ц			
	93	65	35	6
По ацетилену:				
а) алкилат	23	25	18	25
б) полимер-алкилат	34	41	47	47
Всего	57	66	65	72
По фенолу:				
а) алкилат	23	25	18	14
б) полимер-алкилат	17	20	24	24
Всего	40	45	42	38

Примечание. Температура 65° устанавливается в самой реакции. Температура выше 65° или ниже достигалась соответствующим подогревом или охлаждением.

Из табл. 3 видно, что наибольший выход алкилата имеет место при температуре 65°, больше алкилата-полимера образуется при низких температурах.

Выход алкилата (в %) в зависимости от скорости пропускания ацетилена приведен в табл. 4.

Таблица 4

	№№ опытов			
	305	306	304	307
	Скорость, л/час			
	1	2	3	4
По ацетилену:				
а) алкилат	35	25	16	0
б) полимер-алкилат	19	41	25	87
Всего	54	66	41	87

Таблица 5

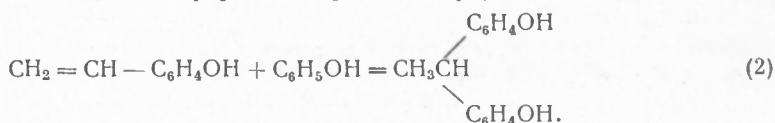
	№№ опытов				
	300	301	304	302	303
	Продолжительность реакции, час.				
	1	2	3	4	4
По ацетилену:					
а) алкилат . .	21	18	16	6	6
б) полимер-алкилат . . .	50	—	50	39	39
Всего	71	18	66	45	45

Наибольший выход алкилата — при меньшей скорости и, наоборот, полимера-алкилата — при большей скорости.

В табл. 5 приведен выход алкилата (в %) в зависимости от продолжительности реакции.

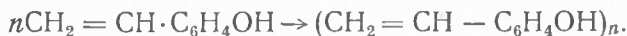
Как видно из табл. 5, выход алкилата со временем уменьшается.

Реакция алкилирования проходит в две стадии:



Промежуточный продукт винилоксибензол не обнаружен, он превращается в алкилат-этилидендиоксибензол (дифеноилэтан) согласно уравнению (2).

Винилоксибензол может также подвергаться полимеризации:



В результате получаем полимер-алкилат.

Найдено %: C 78,7; H₂ 7,0; O₂ 14,3

Вычислено %: C 78,5; H₂ 6,5; O₂ 15,0

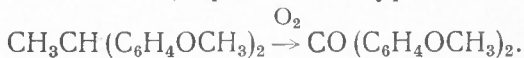
Определение гидроксильных групп по Церевитинову — Чугаеву

Найдено %: OH 15,6; 13,8

Вычислено %: OH 15,9

Метилирование алкилата (иодистым метилом, метиловым спиртом и щелочью) дает диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ с т. пл. 60°.

Окисление полученного диметилового эфира (окислитель — хромпик в ледяной уксусной кислоте) проходит по уравнению



В результате получаем 4,4-диметоксибензофенон, т. пл. 142,5° (литературные данные 143,3°).

При окислении получается также параметоксибензойная кислота — анисовая кислота $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, т. пл. 182°. Она получается в результате продолжающегося окисления диметоксибензофенона.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
12 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Вайсер, ДАН, 74, № 1 (1950).