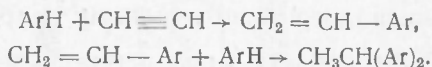


В. Л. ВАЙСЕР и В. Д. РЯБОВ

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА
АЦЕТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА
 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ и HgO

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 7 VII 1954)

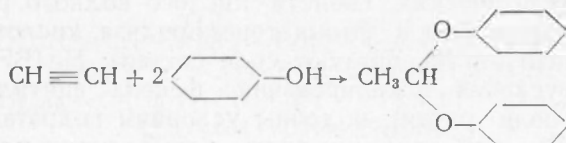
Нами был исследован механизм взаимодействия фенола с ацетиленом в водном кислом растворе катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ и HgO . Ряд исследователей приходит к выводу, что реакция алкилирования ароматических соединений ацетиленом идет через промежуточную стадию образования винилпроизводных ароматических соединений по схеме:



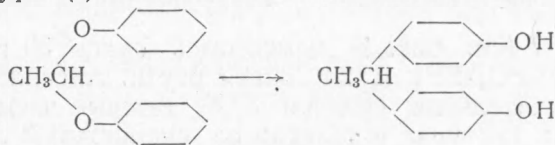
Для бензола этот механизм подтвержден экспериментально: в присутствии обычного катализатора алкилирования (AlCl_3) из стирола и бензола был получен дифенилэтан (^{1,2}).

Подобное представление о механизме реакции иногда распространяется и на окси-ароматические соединения (³), хотя наличие гидроксильной группы должно влиять на характер взаимодействия этих соединений с ацетиленом.

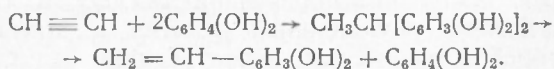
Некоторые исследователи считают, что с фенолами ацетилен реагирует через промежуточную стадию образования ацеталей:



перегруппировывающихся в условиях реакции с образованием этилиденной структуры (⁴)



а оксистирола получают при разложении соответствующих диокси-диарилэтанов (⁵); так например, образование винилрезорцина можно представить следующим уравнением:

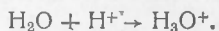


На основании опубликованных работ трудно сделать какие-либо окончательные выводы относительно характера взаимодействия ацетилена с фенолом.

В предыдущих работах нами было показано, что в присутствии молекулярного соединения трехфтористого бора с фосфорной кислотой ацетилен реагирует с ароматическими углеводородами, причем получаются соответствующие диарилэтаны с выходом, достигающим в отдельных случаях 50% от теоретического ⁽⁶⁾.

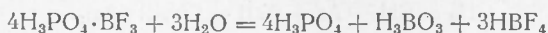
Взаимодействие ацетилена с фенолом в спиртовом растворе ⁽⁷⁾ приводит к образованию 4,4'-диоксидифенилэтана.

Известно, что каталитическая активность кислых катализаторов в реакциях алкилирования ароматических углеводородов олефинами резко падает при добавлении даже небольших количеств воды, что по теории карбоний-ионного механизма реакции алкилирования объясняется образованием неактивного иона оксония из протона и молекулы воды:

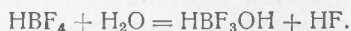


Нами были проведены опыты по алкилированию фенола ацетиленом в водном растворе. Оказалось, что $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ не теряет своей активности; несмотря на то, что молярное отношение воды к катализатору равнялось 12 (50 мл воды, 20 мл $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$), был получен 4,4'-диоксидифенилэтан с выходом ~40% от теоретического.

Строение 4,4'-диоксидифенилэтана было доказано окислением его диметилового эфира. Молярное отношение воды к катализатору, равное 12, во всех опытах оставалось постоянным. При таком избытке воды катализатор, очевидно, подвергался глубокому гидролизу по схеме ⁽⁸⁾:



и далее



При этом в водном растворе должна получиться равновесная смесь кислот: ортофосфорной, борной, борфторводородной, фтористоводородной; последняя содержится, очевидно, в незначительном количестве.

Фосфорная кислота не способствует реакции ⁽⁵⁾, борная кислота также не обладает каталитическими свойствами; очевидно, основными носителями каталитических свойств кислого водного раствора являются борфторводородная и фтористоводородная кислоты, которые в присутствии окиси ртути образуют соли состава: $\text{Hg}(\text{BF}_4)_2$, HgF_2 .

Поскольку условия алкилирования фенола ацетиленом (водная кислая среда, соли ртути) подобны условиям гидратации ацетилена по Кучерову ⁽⁹⁾, мы предположили, что реакция идет через промежуточную стадию образования ацетальдегида. Предположение подтвердилось экспериментами, проведенными в обычных условиях алкилирования.

В реактор 1 (см. рис. 1) помещалась смесь 50 г фенола, 50 мл воды, 20 мл $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ и 2 г окиси ртути. Ацетилен из баллона 3 проходил очистительные склянки 5, 6, газовые часы 4, осушительную трубку 7 и поступал в реактор со скоростью 2 л/час. Периодически пускался сильный ток ацетилена с целью выдувания ацетальдегида. Газ выходил из реактора и поступал в змеевик 2, охлаждавшийся сухим льдом. По окончании опыта на стенках змеевика были обнаружены капельки прозрачной жидкости с характерным запахом ацетальдегида. Фуксиновый реактив и аммиачный раствор гидрата окиси серебра показывали качественную реакцию на ацетальдегид.

Известно ⁽¹¹⁾, что 4,4'-диоксидифенилэтан легко получается при конденсации ацетальдегида с фенолом в кислой среде при молярном отношении фенол/ацетальдегид ≥ 4 .

На основании вышеизложенного механизм образования 4,4'-диоксидифенилэтана в водной среде и в присутствии катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 + \text{HgO}$ можно представить идущим по двум ступеням:

1. Образование ацетальдегида. В водном растворе содержатся соли $\text{Hg}(\text{BF}_4)_2$, HgF_2 , которые, очевидно, являются катализаторами гидратации ацетилена. М. Г. Кучеров (¹⁰) предложил следующий механизм для гидратации аллилена:

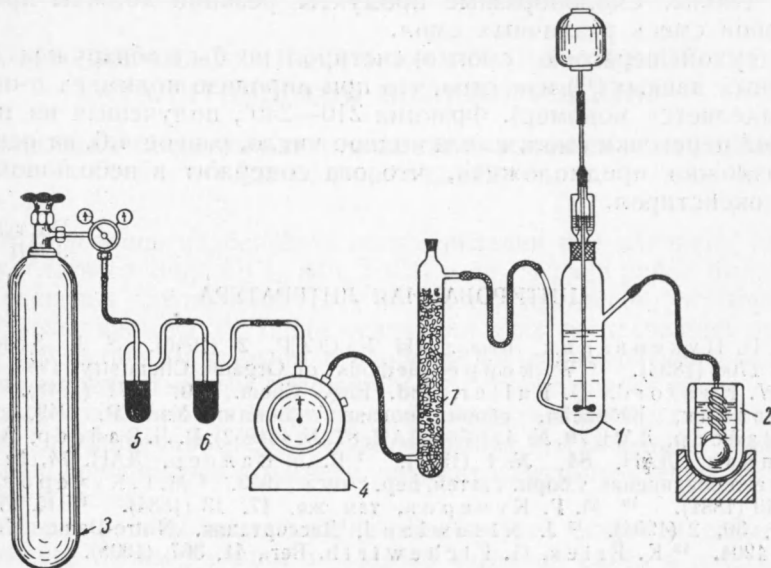
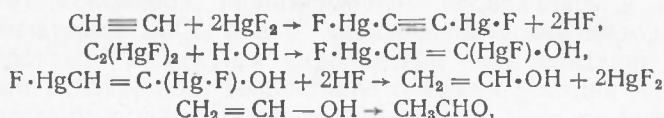


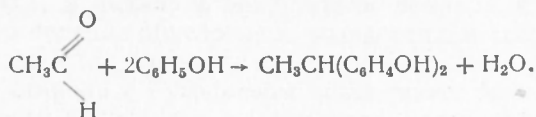
Рис. 1

Ньюленд (¹²) для реакции гидратации ацетилена в присутствии фтористой ртути предложил следующий механизм:



что не противоречит механизму Кучерова. Вполне возможно, что фторборат ртути взаимодействует с ацетиленом по такому же механизму.

2. Образование 4,4'-диоксидифенилэтана



При рассмотрении первой и второй стадии реакции нетрудно видеть, что количество воды в системе теоретически должно оставаться постоянным: вначале вода реагирует с ацетиленом, а затем выделяется при конденсации; поэтому присутствие даже небольшого количества воды в реакционной смеси (алкилирование в среде 96% этилового спирта) может повести реакцию по вышеописанному механизму. С целью окончательного выяснения роли воды в реакции был

проведен опыт в среде этилового спирта, абсолютированного методом азеотропной перегонки. Из продуктов реакции с трудом удалось выделить лишь небольшое количество 4,4'-диоксидифенилэтана. Последнее обстоятельство говорит в пользу предложенного механизма реакции, однако вполне возможно, что реакция частично идет через стадию образования оксистиrolа, выделить который не удалось, что, вероятно, и невозможно, так как оксистиrol полимеризуется уже в процессе реакции с образованием смол.

Поскольку при конденсации ацетальдегида с фенолом также образуются смолы, смолообразные продукты реакции должны представлять собой смесь различных смол.

При сухой перегонке смол оксистиrol не был обнаружен (из литературных данных⁽¹³⁾ известно, что при пиролизе полимера *o*-оксистиrolа выделяется мономер). Фракция 210—240°, полученная из продуктов сухой перегонки смол, имела иодное число, равное 4,6, на основании чего возможно предположить, что она содержит в небольшом количестве оксистиrol.

Поступило
3 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Цукерваник, Бюлл. АН Уз.ССР, 2 (1946). ² J. Schramm, Ber., 26, 1706 (1893). ³ W. Reppe, Methods of Organic Chemistry, 1940, pp. 10—11. ⁴ W. Hanford, D. Fuller, Ind. Eng. Chem., 40, 1171 (1948). ⁵ И. П. Цукерваник, Юбилейн. сборн., посвящ. 25-летию Уз.ССР, 1949, стр. 198. ⁶ В. Л. Вайсер, ДАН, 70, № 4 (1950); ДАН, 87, № 4 (1952); В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 84, № 1 (1952). ⁷ В. Л. Вайсер, ДАН, 74, № 1 (1950). ⁸ Фториего соединения, Сборн. статей, пер. с англ., 1953. ⁹ М. Г. Кучеров, Ber., 14, 1532, 1540 (1881). ¹⁰ М. Г. Кучеров, там же, 17, 13 (1884). ¹¹ К. Луньяк, ЖРФХО, 36, 2 (1904). ¹² J. Nieuwland, Диссертация, Notre-Dame University, Indiana, 1904. ¹³ K. Fries, G. Fichewirth, Ber., 41, 367 (1908).