Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

ХИМИЯ

В. Л. ВАЙСЕР

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОМ ФЕНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 30 III 1955)

Алкилирование фенола проводилось в реакторе, в который наливался раствор 50 г фенола в воде, катализатор $H_3PO_4 \cdot BF_3 + 2$ г окиси ртути. Все остальные условия работы (пропускание ацетилена, обработка полученного продукта) были аналогичны условиям алкилирования фенола в этиловом спирте ([1]). В результате мы получили алкилат фенола (I фракция) и остаток — полимералкилат.

Выход алкилата и полимералкилата были различными в зависимости от концентрации катализатора, температуры реакции, скорости пропускания ацетилена и продолжительности реакции.

Общие результаты даны в табл. 1. Выход алкилата и полимералкилата в зависимости от концентрации катализатора при прочих равных условиях приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации с $^1/_5$ до $^2/_5$ увеличивает выход алкилата и полимералкилата в 2—2,5 раза, дальнейшее увеличение концентрации уменьшает выход.

Таблица 1

№№ опытов	H_2O, мл	Катализатор, г	Т-ра в °С	Скорость пропускания ацетилена, л/час	Продолжит. реакции, час.	Алкилат фенола (I фракция)					Полимералкилат			Общий выход в %	
						колич., г	Т-ра в °С	вакуум, мл рт. ст.	% выхода по ацетилену	% выхода по фенолу	колич., г	выход, в % по ацетилену	выход, в % по фенолу	по ацетилену	по фенолу
1	100	20	65	3	3	—	—	—	—	—	12	24	18	24	18
2	50	20	65	3	3	14	200—201	4	24	25	8	16	12	40	37
3	50	20	65	1	3	8	204—212	4	27	14	4	24	6	51	20
4	50	20	65	2	3	14	223—226	11	23	25	10	30	15	53	40
5	50	20	65	4	3	10	210—220	5	9	18	14	21	22	30	40
6	50	20	65	3	1	7	226—230	11	24	12	2	12	3	36	15
7	50	20	65	3	2	14	218—222	6	24	25	10	30	15	54	40
8	50	20	65	2	4	16	201—206	3	20	28	15	34	23	54	51
9	100	40	65	2	3	12	210—214	5	20	21	4	12	6	32	27
10	50	30	65	2	3	12	225—232	11	20	21	2	6	3	26	24
11	50	20	33	2	3	4	225—230	11	7	7	10	30	15	37	22
12	50	30	65	2	3	11	220—229	10	19	19	3	9	5	28	24
13	50	20	106	2	3	14	203—209	3	24	25	3	9	5	33	30
14	50	20	65	2	3	14	201—208	3	24	25	12	36	18	60	43
15	100	20	65	2	3	6	210—213	3	10	11	5	15	8	25	19
16	50	20	6	2	3	—	—	—	—	—	6	18	9	18	9

Выход продуктов в зависимости от температуры при прочих равных условиях приведен в табл. 3. Как видно, максимальный выход алкилата и полимералкилата получается при температуре 65°, т. е. при той температуре, которая устанавливается в процессе самой реакции (без подогрева и без охлаждения). Повышение температуры резко снижает выход

Таблица 2

№№ опытов	Концентрация	Выход в %			
		алкилата		полимералкилата	
		по ацетилену	по фенолу	по ацетилену	по фенолу
15	1/5	10	11	15	8
14	2/5	24	25	36	18
12	3/5	19	19	9	5

Примечание. Концентрация дана отношением объема катализатора (кислоты) к взятому объему воды. Концентрация изменялась с изменением количества воды.

только полимералкилата (опыты 14, 13); понижение температуры (опыты 11, 16) значительно уменьшает выход как алкилата, так и полимералкилата.

Таблица 3

№№ опытов	Т-ра в °С	Выход в %			
		алкилата		полимералкилата	
		по ацетилену	по фенолу	по ацетилену	по фенолу
13	106	24	25	9	5
14	65	24	25	36	18
11	33	7	7	30	15
16	6	0	0	18	9

Выход в зависимости от продолжительности реакции при прочих равных условиях приведен в табл. 4. Как видно из таблицы, увеличение продолжительности реакции почти не влияет на выход алкилата. Максимальный выход полимералкилата — при продолжительности реакции 2 часа.

Таблица 4

№№ опытов	Продолжит. реакции, час.	Выход в %			
		алкилата		полимералкилата	
		по ацетилену	по фенолу	по ацетилену	по фенолу
6	1	24	12	12	3
7	2	24	25	30	15
2	3	24	25	16	12

Алкилирование в водном растворе отличается от алкилирования в спиртовом растворе по выходам алкилата и полимералкилата, а именно, при концентрации катализатора 1/5 выходы в водном растворе меньше, чем в спиртовом, а при концентрации 2/5 выход алкилата увеличивается в водном растворе в 1,5 раза по сравнению со спиртовым раствором.

При температуре 65° и прочих равных условиях выходы алкилата и полимералкилата в водном растворе такие же, как в спиртовом. При низких температурах выходы в водных растворах в 3—4 раза меньше, чем в спиртовых. При повышенных температурах выход алкилата в водном растворе такой же, как в спиртовом, а выход полимералкилата уменьшается.

Реакция алкилирования проходит в две стадии:

$$1)\ HC \equiv CH + C_6H_5OH \rightarrow CH_2 = CH \cdot C_6H_4OH \qquad (1)$$

$$2)\ CH_2 = CH \cdot C_6H_4OH + C_6H_5OH \rightarrow CH_3CH(C_6H_4OH)_2 \qquad (2)$$

Получаем алкилат несимметричный диоксифенилэтан с т. пл. — 122,5°.

Промежуточный продукт винилфенол не обнаружен; он или реагирует с фенолом согласно уравнению (2) или подвергается реакции полимеризации в полимералкилат:

$$x \cdot CH_2 = CH \cdot C_6H_4OH \rightarrow (CH_2 = CH \cdot C_6H_4OH)_x.$$

Элементарный анализ алкилата (диоксифенилэтана):

Найдено %: C 78,2; 78,3; H_2 6,7; 6,4; O_2 15,1; 15,3
Вычислено %: C 78,5; H_2 6,5; O_2 15,0

Определение молекулярного веса в нафталине по Бекману:

$M_1 = 213{,}8$, $M_2 = 219{,}0$; вычислено 214

Определение гидроксильных групп по Церевитинову — Чугаеву:

Найдено %: OH 13,9; 16,0
Вычислено %: OH 15,9

Получение диметилового эфира. К 10 г алкилата прибавили 6 г KOH, 50 мл метилового спирта и 14 г иодистого метила. Нагревание вели в течение 6 час. с обратным холодильником. По окончании метилирования и соответствующей обработки получили диметиловый эфир $CH_3CH(C_6H_4OCH_3)_2$, т. пл. 60 (литературные данные 59,4—59,0°).

Нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
30 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 97, № 4 (1954).