АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

547
Т-58

А. В. ТОПЧИЕВ,
С. В. ЗАВГОРОДНИЙ, В. Г. КРЮЧКОВА

РЕАКЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛЕФИНАМИ

454.34

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1962

Уфимский нефтяной институт
Биб
Мин. выс
и ср. спец. обр. РСФСР
155060

ВВЕДЕНИЕ

Основной, или тяжелый органический синтез, в последние десятилетия развивается быстрыми темпами. Это объясняется, во-первых, тем, что органический синтез основывается главным образом на дешевом и неиссякаемом источнике сырья — углеводородах нефтеперерабатывающей промышленности и природного газа; во-вторых, он превратился по существу в гигантский цех по производству или подготовке многих десятков химических продуктов, которые или заменили собой природные вещества или приобрели самостоятельное значение.

Среди многих процессов органического синтеза важное место занимает реакция алкилирования. На основе этой реакции в настоящее время осуществляется производство компонентов стооктановых моторных топлив, исходных продуктов для производства синтетических каучуков (мономеров, инициаторов, эмульгаторов), смол для приготовления синтетических волокон, моющих средств, различных пластических масс, лаков, растворителей и т. д.

Можно отметить четыре момента, способствовавшие широкому внедрению в практику процессов алкилирования: замечательные достижения в области развития теории органической химии; доступность в неограниченных количествах олефинов, представляющих один из основных компонентов реакции алкилирования; большой спрос на некоторые химические продукты со стороны вновь созданных и быстро развивающихся отраслей промышленности и, наконец, широкое внедрение каталитических процессов, которые сегодня безраздельно господствуют в органическом синтезе.

Непредельные углеводороды как объекты научного исследования были и остаются излюбленной областью русских и советских химиков-органиков. Уже во второй половине прошлого столетия, когда еще не было единого взгляда на строение непредельных углеводородов и сами они являлись малодоступными, выдающиеся русские ученые А. М. Бутлеров, В. В. Марковников,

Д. П. Коновалов, А. Е. Фаворский и другие придавали им огромное значение. Они были пионерами в исследовании этого интересного класса органических соединений и им принадлежат величайшие открытия в этой области.

А. М. Бутлеров положил начало развитию важнейших направлений по превращению непредельных углеводородов (гидратация, полимеризация) и на многие годы вперед предугадал промышленное значение некоторых реакций [1]. Огромное влияние на развитие химии непредельных соединений оказали исследования В. В. Марковникова, который детально изучил вопрос о взаимном влиянии атомов в молекулах и большой опытный материал обобщил в виде правил [2]. Одно из таких правил относится к порядку присоединения галоидоводородных кислот к олефинам и широко известны как правило Марковникова. Позже идеи Марковникова были развиты К. А. Красусским [3], изучившим присоединение хлорноватистой кислоты к этиленовым углеводородам.

М. Г. Кучеров [4] в 1881 г. открыл реакцию присоединения воды к ацетилену и его гомологам с помощью солей ртути.

Д. П. Коновалов [5, 6] показал, что органические карбоновые кислоты могут присоединяться к олефинам, имеющим третичные атомы углерода при двойной связи, а И. Л. Кондаков впервые применил для этой реакции катализатор — хлористый цинк [7, 8]. Он же синтезировал диметилбутадиен и открыл способность его подвергаться самопроизвольной полимеризации в каучук [9, 10].

А. Е. Фаворский, один из тех, по выражению А. Е. Арбузова [11], «сравнительно немногих химиков-органиков, которые на заре своей научной деятельности нашли свой путь и, вступив на него, ни разу в дальнейшем не отклонились в сторону»,— внес большой вклад в область непредельных соединений. Его исследования по синтезу, изомеризации и другим превращениям непредельных углеводородов явились теоретической базой для изучения диеновых углеводородов, лежащих в основе промышленных синтетических каучуков.

Ученик Фаворского С. В. Лебедев посвятил всю свою жизнь изучению непредельных соединений, главным образом синтезу и полимеризации диеновых углеводородов. Но большинство замечательных открытий, сделанных русскими химиками в области непредельных соединений, относятся к тому периоду, когда эти соединения были малодоступными, а получаемые продукты часто не находили применения, поэтому они внедрялись в практику через многие десятки лет и, к великому сожалению, в значительной своей части не у себя на родине, а в чужих краях. Так, бутлеровская реакция полимеризации олефинов в присутствии катализатора фтористого бора [12, 13] внедрена в промышленность в

США приблизительно через 65 лет после ее открытия. Такой же была судьба реакции Кучерова (синтез уксусного альдегида из ацетилена), открытий Кондакова и исследований Остромысленского по синтезу диеновых углеводородов и полимеризации их в каучуки.

Весьма благоприятные условия для развития химии непредельных углеводородов создались в нашей стране после Великой Октябрьской социалистической революции.

В период первых пятилеток бурное развитие получила коксохимическая промышленность, заново была создана промышленность крекинга и пиролиза нефти. В 1932—1933 гг. в СССР впервые в мире создается промышленность синтетического каучука.

Замечательные перспективы открылись в нашей стране для развития тяжелого органического синтеза на основе непредельных углеводородов в связи с величественными планами по добыче и переработке нефти в текущем семилетии. Намечаемая добыча 230—240 млн. *т* нефти в 1965 г. и переработка ее будет служить поистине неисчерпаемым источником жидких и газообразных олефинов, а поэтому проблемы, связанные с исследованиями превращений этих углеводородов, представляют весьма большой интерес.

Авторами на протяжении многих лет изучалась реакция алкилирования карбоновых кислот, ароматических углеводородов, фенолов и их производных этиленовыми углеводородами. Исследования проводились в присутствии катализаторов на основе фтористого бора, который, как известно, за последние десятилетия стал одним из распространенных катализаторов в органической химии [14] и особенно эффективным оказался в процессах алкилирования. Эти наши исследования и составляют основу данной монографии. В связи с тем, что алкилбензолы и некоторые их производные в настоящее время широко используются в качестве исходных продуктов для различных синтезов через гидроперекиси, в монографию включена специальная глава — «Автоокисление алкилароматических углеводородов». Эта глава особенно наглядно показывает значение реакции алкилирования ароматических углеводородов. Она написана главным образом на основе литературных данных и включает наши исследования, выполненные за последние годы.

Нам кажется, что монография принесет определенную пользу специалистам, работающим в области органического синтеза, а также студентам химикам-органикам старших курсов при изучении ими специальных курсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. ЖРХО, 2, 187 (1870); Сочинения, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. М. Н. Попов. Владимир Васильевич Марковников и его школа. Уч. зап. МГУ, вып. 53, 13 (1940).
3. К. А. Красусский. ЖРХО, 33, 1 (1901).
4. М. Г. Кучеров. Ber., 14, 1532, 1540 (1881).
5. Д. П. Коновалов. ЖРХО, 19, 616 (1887).
6. Д. П. Коновалов. ЖРХО, 20, 594 (1888).
7. И. Л. Кондаков. ЖРХО, 24, 309 (1892).
8. И. Л. Кондаков. ЖРХО, 25, 439 (1893).
9. И. Л. Кондаков. J. pr. chem., 62, 176 (1900).
10. И. Л. Кондаков. J. pr. chem., 64, 109 (1901).
11. А. Е. Арбузов. Краткий очерк развития органической химии в России. М., Изд-во АН СССР, 1948.
12. А. М. Бутлеров (совместно с В. Горяиновым). ЖРХО, 5, 302 (1873).
13. А. М. Бутлеров. ЖРХО, 9, 38 (1877).
14. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1956.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОЛЕФИНАМИ

Алкилированием органических кислот олефинами мы будем называть реакцию присоединения органических кислот к олефинам по аналогии с алкилированием изопарафинов и ароматических соединений олефинами. Эта реакция была открыта больше 70 лет назад Д. П. Коноваловым [1, 2] и, несмотря на свою простоту, широкую сырьевую базу и большое значение образующихся продуктов — сложных эфиров, не только не внедрена в промышленность, но до последнего времени оставалась плохо изученной даже в лабораторных условиях. Не была установлена сравнительная активность в ряду олефинов по отношению к органическим кислотам, а также активность кислот по отношению к олефинам. Реакция изучалась главным образом на примерах присоединения уксусной и трихлоруксусной кислот к изоолефинам. Оригинальные исследования по взаимодействию органических кислот с нормальными и замещенными олефинами отсутствовали. Патентные сведения относились в основном к уксусной и трихлоруксусной кислотам. Выходы эфиров в лучших случаях составляли 20—30%.

Реакция органических кислот с несимметричными олефинами протекает по правилу Марковникова и для бутена-1 и уксусной кислоты может быть представлена следующей схемой:

$$CH_3CH_2CH = CH_2 + CH_3COOH \rightarrow CH_3CH_2CH\,(CH_3)\,OCOCH_3.$$

Возможность алкилирования органических кислот олефинами была предсказана Н. А. Меншуткиным [3—5] на основании его замечательных исследований диссоциации сложных эфиров третичных спиртов на кислоту и олефин, развитых позже Д. П. Коноваловым [6—8]. Д. П. Коновалов [1, 2] экспериментально установил,

что уксусная и хлоруксусные кислоты алкилируются олефинами, имеющими третичные атомы углерода при двойной связи, с образованием сложных эфиров, правда, с очень маленьким выходом для незамещенных кислот (4%). Нернст [9] повторил эти исследования. И. Л. Кондаков [10, 11] для ускорения реакции применил катализатор $ZnCl_2$ и, таким образом, положил начало каталитическому алкилированию кислот изоолефинами.

В прошлом столетии было найдено, что и олефины нормального строения, например каприлен [12], могут алкилировать органические кислоты, но при более высокой температуре (порядка 200—300°).

После этого, на протяжении почти 30 лет, реакция алкилирования кислот олефинами не привлекала внимания исследователей, и только с 1921 г. стали появляться патентные сообщения, предлагающие различные катализаторы для проведения указанной реакции. Обычно в качестве катализаторов рекомендуются галоидные, фосфорнокислые и сернокислые соли металлов, а также минеральные кислоты. Особенно часто для алкилирования органических кислот жидкими и газообразными олефинами в качестве катализатора употребляется серная кислота [13—29]. Основным недостатком серной кислоты является низкая каталитическая активность ее, позволяющая получать эфиры с выходом, не превышающим 30% от теоретического.

В СССР В. В. Пигулевский и Н. Рудакова [30, 31] детально изучили алкилирование уксусной кислоты пропиленом, полученным из газов парофазного крекинга, в присутствии серной кислоты. Первоначально авторы превращали пропилен в изопропиловый спирт через изопропилсерную кислоту и затем из спирта и уксусной кислоты получали изопропилацетат. Однако в дальнейшем они установили, что тот же изопропилацетат получается с хорошим выходом при поглощении непосредственно пропилена эквимолекулярной смесью уксусной и серной кислот.

Для реакции муравьиной кислоты с циклоолефинами рекомендуется в качестве катализатора хлорная кислота [32, 33].

Алкилирование органических кислот олефинами в присутствии таких катализаторов как хлорсульфоновая кислота, ацетат марганца, хлориды железа, золота [34—41], соляная кислота [42] и различные соединения фосфора [43—44] протекает, с более или менее удовлетворительным выходом эфира, при очень высоких температурах и повышенном давлении. Испытана в качестве катализатора также перекись трет.бутила [45].

Применение фтористого бора в качестве катализатора изучено на примере алкилирования кислот пропиленом [46—50]. Найдено, что при пропускании пропилена в смесь BF_3 и уксусной, хлор-, дихлор- и трихлоруксусной кислот при 70° получаются изопропиловые эфиры указанных кислот с выходом 7,0; 34,2; 39,5 и 48,8% соответственно.

925

В ряду замещенных ароматических кислот присутствие в бензольном ядре таких заместителей, как гидроксильные группы, сильно активирует водороды бензольного ядра. Поэтому *о*-, *м*- и *п*-оксибензойные кислоты с пропиленом в присутствии BF_3 образуют алкилированные в ядре кислоты и эфиры наряду с изопропиловыми эфирами этих кислот. Допускают, что алкилирование бензольного ядра в салициловой кислоте идет путем изомеризации образовавшегося сложного эфира салициловой кислоты под влиянием фтористого бора [51, 52], а *п*-оксибензойная кислота присоединяется к олефинам за счет гидроксильной группы и образует простой эфир [47, 53], изомеризацией которого получаются замещенные в ядре производные. Аналогично алкилируется и *м*-оксибензойная кислота.

Галоид- и нитрозамещенные ароматические карбоновые кислоты труднее реагируют с олефинами, причем реакция идет только в сторону образования эфиров, как и с бензойной кислотой. Например, *о*-хлорбензойная кислота с пропиленом в присутствии BF_3 в изопропилацетате дает изопропиловый эфир *о*-хлорбензойной кислоты с выходом 14,5%.

о- и *п*-Аминобензойные кислоты не алкилируются пропиленом в присутствии равномолекулярных количеств BF_3. Отсутствие реакции объясняется тем, что фтористый бор энергично взаимодействует с азотом аминогруппы кислоты и образует прочное молекулярное соединение и, таким образом, выводится из сферы каталитического действия [54]. Поэтому, чтобы этерифицировать эти кислоты, например спиртами, катализатор BF_3 надо употреблять в количестве от 2 до 4,5 молей на один моль кислоты.

Много лет спустя после опубликования исследований по алкилированию кислот олефинами С. В. Завгородним [55] появились многочисленные патентные заявки [56—64], рекомендующие фтористый бор в качестве катализатора реакции уксусной и салициловой кислот с олефинами. В 1951 г. Морин [65] опубликовал данные по алкилированию органических кислот олефинами в присутствии BF_3 и HF.

С. В. Завгородний с целью найти катализатор, который, с одной стороны, обладал бы высокой каталитической активностью эфирообразования, а с другой стороны, был бы слабым полимеризующим агентом непредельных соединений, изучил алкилирование уксусной кислоты бутеном-2 в присутствии ряда катализаторов [55, 66]. В результате было установлено, что в присутствии хлористого цинка уксусная кислота алкилируется бутеном-2 при комнатной температуре, но реакция протекает очень медленно и выход втор. бутилацетата после 3—4 дней не превышает 5%. Нагревание смеси бутена-2, уксусной кислоты и хлористого цинка в запаянных ампулах при 97° в течение 7 час. дает втор. бутилацетат с выходом 18—22%. Однако в этих условиях

происходит и полимеризация бутена-2. Аналогичные результаты для данной реакции были получены Т. Д. Алдошиным [67].

Прибавление к хлористому цинку P_2O_5 повышает выход эфира в тех же условиях до 26% и в то же время усиливает процесс полимеризации бутена-2. В присутствии хлористого цинка и красной окиси ртути втор. бутилацетат получается с выходом 30%. Окись цинка, прибавленная к хлористому цинку, не повышает каталитическую активность последнего. Хлористая медь, наоборот, снижает активность хлористого цинка и дает приблизительно такой же результат, как смесь красной окиси ртути и фосфорного ангидрида.

Уксусная кислота и бутен-2 в присутствии HgO, CuCl, HgO+CuCl при нагревании в течение 7 час. до 97° вовсе не вступают в реакцию.

Очень эффективным катализатором для этой реакции оказался этилэфират фтористого бора. При нагревании уксусной кислоты и бутена-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 97°, в течение 4 и 8 час. выход втор. бутилацетата составлял соответственно 49 и 53% от теоретического при отсутствии заметной полимеризации бутена-2.

При прибавлении к эфирату фтористого бора красной окиси ртути более заметной становится полимеризация олефинов и немного снижается общий выход эфира. Так, например, при нагревании бутена-2 с уксусной кислотой при 97° в течение 8 час. в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и HgO выход втор. бутилацетата составлял 50%. Катализатор $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ применен С. В. Завгородним впервые. По своей каталитической активности он не отличается от свободного BF_3 и его соединения с уксусной кислотой. Однако в отличие от последних $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ обладает более слабым полимеризующим действием в отношении олефинов, просто и легко получается в чистом виде в обычной стеклянной аппаратуре.

Опыты по алкилированию уксусной кислоты бутеном-2 в присутствии различных катализаторов приводятся в табл. 1.

Изучено влияние на течение реакции количества эфирата фтористого бора в пределах 5—25% на примере реакции уксусной кислоты с бутеном-2 при температуре 97° и времени 8 час. [55]. При этом было найдено, что выход втор. бутилацетата повышается при увеличении количества $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ до 9% к сумме реагентов. Употребление больших количеств катализатора, до 25%, не повышает выход эфира, как это видно из результатов опытов, приведенных в табл. 2.

Используя в качестве катализатора эфират фтористого бора, С. В. Завгородний изучил реакцию алкилирования кислот олефинами на большом количестве примеров. В этих исследованиях скорость реакции алкилирования кислот олефинами изучалась следующими двумя методами [55].

Таблица 1

Алкилирование уксусной кислоты бутеном-2 при 97° С

Взято в реакцию				Время нагревания, часы	Выход эфира, %
уксусной кислоты, г	бутена-2, г	катализатора			
		формула	г		
0,9718	1,07	P_2O_5 $ZnCl_2$	0,13 0,12	7	26,2
1,0080	1,06	HgO $ZnCl_2$	0,28 0,18	7	30,6
0,9709	1,02	ZnO $ZnCl_2$	0,11 0,12	7	18,2
1,0090	1,04	P_2O_5 HgO	0,25 0,25	4	6,3
1,0254	1,01	CuO $ZnCl_2$	0,09 0,13	3	5,8
1,0730	1,29	HgO $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,20 0,42	4	44,8
1,0880	1,06	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,45	4	49,2
0,9970	1,25	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,49	8	53,3

Таблица 2

Влияние количества $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ на выход втор. бутилацетата

Взято в реакцию				Выход эфира, г
уксусной кислоты, г	бутена-2, г	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$		
		г	% к сумме реагентов	
1,0597	1,32	0,14	5,9	35,0
1,0404	1,32	0,13	5,7	34,4
1,0424	1,34	0,22	9,2	52,3
1,0528	1,37	0,23	9,5	54,4
1,0404	1,25	0,33	14,0	57,2
1,0648	1,28	0,32	14,6	56,3
1,0536	1,18	0,44	19,9	56,7
1,0522	1,20	0,56	24,9	56,9

Первый метод. В серию ампул вносились отвешенные на аналитических весах кислота, катализатор и олефин. Ампулы запаивались и оставлялись при комнатной температуре или нагревались при заданной температуре в термостате. Через 1, 2, 3, 4, 8 час. и больше вынимались по две ампулы, вскрывались, содержимое их разбавлялось до 100 *мл* водой или спиртом и две порции по 10—20 *мл* такого раствора титровались 0,1 *N* раствором едкого бария. По убыли кислоты вычислялся выход эфира. При этом принималось, что весь едкий барий, пошедший на титрование, за вычетом израсходованного на нейтрализацию катализатора, идет на титрование не вошедшей в реакцию кислоты.

Второй метод. В круглодонную колбу вносились отвешенные количества кислоты, катализатора и олефина. Определялась начальная кислотность смеси путем титрования едким барием двух проб по 1 *мл*. Колба закрывалась и смесь нагревалась или оставлялась при комнатной температуре. Через 1, 2, 4, 8 час. и больше отбирались пробы, определялась кислотность смеси и по убыли кислоты рассчитывался выход эфира.

Первым методом изучалась скорость реакции с легколетучими олефинами, например с бутеном-2, или в случае плохой смешиваемости реагентов. Во всех других случаях применялся второй метод.

Выходы эфиров, рассчитанные на основании данных титрования по первому и второму методам, контролировались опытами, в которых количества образующихся эфиров определялись весовым методом. Обычно расхождения были незначительные, что подтверждало надежность обоих способов.

Помимо эфирата фтористого бора скорость реакции алкилирования кислот олефинами изучалась также в присутствии BF_3, $BF_3 \cdot CH_3COOH$ и $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

В результате установлено влияние на скорость реакции строения кислот и непредельных соединений, температуры, времени, растворителя. Найдены оптимальные условия реакции для отдельных олефинов и кислот [55, 66].

Химическая природа и структура соединений с этиленовой связью часто предопределяет не только ход, но и направление реакции.

Олефины с различно гидрогенизированными атомами углерода при двойной связи типа бутена-1 присоединяют кислоты по правилу Марковникова. Олефины с двумя равноценно гидрогенизированными атомами углерода при двойной связи, например пентен-2, присоединяют кислоты главным образом по правилу Зайцева — Вагнера, т. е. таким образом, что кислотный остаток идет к ненасыщенному атому углерода, стоящему ближе к метильному радикалу. Так, пентен-2 с карбоновыми кислотами образует эфир, который при омылении дает пентанол-2 (90%) и

небольшое количество (10%) пентанола-3. Реакцию можно представить так:

$$2CH_3CH=CHCH_2CH_3+2RCOOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)OCOR+CH_3CH_2CH(OCOR)CH_2CH_3.$$

Химическая активность в ряду нормальных олефинов в отношении кислот возрастает от этилена к бутиленам, затем начинает падать к пентену-2 и гексену-2. Наиболее инертен к присоединению кислот этилен. В газообразном состоянии он очень плохо взаимодействует с кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Даже с такой сильной кислотой, как бромуксусная, в растворителе дихлорэтане при 40—50° С этилбромацетат получается с выходом 8% от теоретического [67а].

Из трех бутиленов наиболее высокой химической активностью обладает изобутилен, но он легко полимеризуется в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Поэтому при 50 и 97° С вместо ожидаемых эфиров образуются маслообразные полимеры изобутилена. При комнатной температуре изобутилен с уксусной кислотой в течение 2 час. образует трет. бутилацетат с выходом 59% от теоретического. Такой выход эфира остается в течение нескольких часов, затем начинает падать и к 24 час. вследствии диссоциации эфира снижается до 25%. За изобутиленом по активности следует бутен-2. Этот углеводород в ряду нормальных олефинов наиболее активен к присоединению кислот. Нагревание его с уксусной и бензойной кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в течение 24 час. при 97° С дает втор.бутиловые эфиры этих кислот с выходом 66 и 89% соответственно. Нагревание с трихлоруксусной кислотой при 97° С в течение 2 час. дает втор. бутилтрихлорацетат с выходом 91%.

Бутен-1 по своей активности немногим отличается от бутена-2 и со всеми кислотами дает тоже втор.бутиловые эфиры соответствующих кислот, но с более низкими выходами. Характер присоединения уксусной кислоты к этим двум нормальным бутиленам при одинаковых температурах имеет много общего. При 50° С выход втор.бутилацетата непрерывно возрастает, не достигая максимума в течение 48 час. При 97° С реакция эфирообразования вначале идет быстро, а затем замедляется. Выход втор.бутилацетата достигает 48% для бутена-1 в течение 8 час. и 62% для бутена-2, в течение 19 час. и остается таким на протяжении 24 час.

Пентен-2 химически менее активен, чем бутилены. Алкилирование им карбоновых кислот протекает труднее, и эфиры при соответствующих условиях получаются с более низкими выходами. Особых отличий в реакциях с пентеном-2, выделенным из кубовых остатков производства дивинила по способу Лебедева и полученным дегидратацией пентанола-2, не обнаруживается. Однако пентен-2, выделенный из кубовых остатков ректификацией (содержащий 5—10% пиперилена), труднее алкилирует кислоты.

Гексен-2 по активности можно сравнить с этиленом. При нагревании его с хлоруксусной кислотой в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 97° С в течение 2 час. выход втор. гексилхлорацетата составляет 5% от теоретического, а с уксусной кислотой получается втор.гексилацетат с выходом 4%.

Циклогексен в отсутствие катализатора при температуре до 65° не алкилирует карбоновые кислоты, даже такие сильные, как

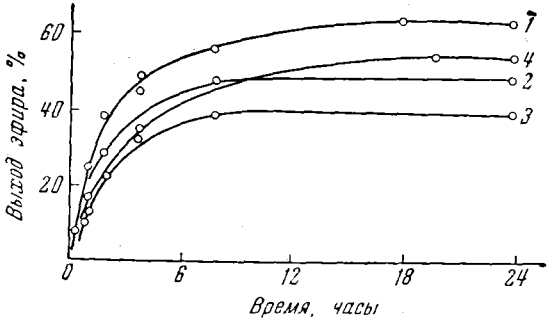


Рис. 1. Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты бутеном-2 (*1*), бутеном-1 (*2*), пентеном-2 (*3*) и циклогексеном (*4*) при температуре 97°С.

трихлоруксусная. В присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ уксусная кислота алкилируется циклогексеном почти с такой же скоростью, как и бутеном-2, как это видно из сопоставления скоростей реакции алкилирования уксусной кислоты бутеном-2, бутеном-1, пентеном-2 и циклогексеном, представленной на рис. 1. Бромуксусная кислота алкилируется циклогексеном еще более энергично, чем уксусная, и при нагревании в течение 6 час. при 50° С дает циклогексилбромацетат с выходом 78%. Трихлоруксусная кислота с циклогексеном при комнатной температуре в течение 124 час. образует циклогексилтрихлорацетат с выходом 19%; при 51—52° С эфир получается с выходом 80—90%.

Стирол с карбоновыми кислотами и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ энергично полимеризуется в жидкие димеры и тримеры; поэтому эфиры получить очень трудно. Только при осторожном прибавлении эфирата фтористого бора к охлажденной до —15° С смеси стирола и бромуксусной кислоты удалось получить α-фенилэтилбромацетат с выходом 15%. Катализатор $BF_3 \cdot H_3PO_4$ является еще более сильным полимеризующим агентом стирола в данной реакции [67а].

Галоидолефины с галоидом при углероде, не связанном двойной связью, могут присоединять карбоновые кислоты в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Однако двойная связь у таких галоидолефинов обладает пониженной реакционной способностью по сравнению с соответствующими незамещенными олефинами. Так, бро-

мистый и иодистый аллилы с уксусной кислотой в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ не образуют продуктов присоединения [67а].

Бромистый аллил и трихлоруксусная кислота в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2O_5)_2$ с концентрированной H_2SO_4 образует β-бромизопропилтрихлорацетат. Бромистый кротил и трихлоруксусная кислота с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ дают бромвтор.бутилтрихлорацетат [67а].

Хлористый изобутилен более стоек к полимеризации, чем изобутилен. При нагревании его с уксусной кислотой и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 80° получается хлоризобутилацетат с выходом 29%.

Алкоксиолефины — винилэтиловый и винилбутиловый эфиры, а также аллилметиловый, аллилэтиловый и аллилизопропиловый эфиры не присоединяют карбоновые кислоты по месту двойной связи в присутствии 3—4% эфирата фтористого бора при комнатной температуре и при нагревании на кипящей водяной бане, а расщепляются ими и образуют главным образом алкиловые эфиры соответствующих кислот.

В реакциях винилалкиловых эфиров более высокий выход эфира получается с менее сильной кислотой. Например, при взаимодействии винилэтилового эфира с уксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами получаются этиловые эфиры этих кислот с выходом 86, 57 и 30% соответственно.

В реакции аллилалкиловых эфиров выход сложного эфира тем выше, чем сильнее кислота. При нагревании на кипящей водяной бане аллилэтилового эфира с уксусной, бромуксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами в присутствии 3—4% эфирата фтористого бора были получены следующие результаты:

Время нагревания, часы	2	4	6	8	14	26
Выход этилацетата, %	38	—	49	—	—	—
Выход этилбромацетата, %	34	—	43	—	43	—
Выход этилхлорацетата, %	45	46	—	48	—	—
Выход этилтрихлорацетата, % . .	54	54	—	54	—	57

В ряду аллилметилового, аллилэтилового и аллилизопропилового эфиров расщепление протекает тем легче, чем меньше алкильный радикал. Так, аллилметиловый эфир с бромуксусной кислотой в присутствии 4% эфирата фтористого бора при нагревании в течение 8 час. на кипящей водяной бане образует метилбромацетат с выходом 69%, а аллилэтиловый эфир в подобных условиях, но в течение 6 час. дает этилбромацетат с выходом 43%. Аллилизопропиловый эфир с трихлоруксусной кислотой в присутствии 7% эфирата фтористого бора при нагревании в течение 6 час. на кипящей водяной бане дает изопропилтрихлорацетат с выходом 28% от теоретического.

Диалкиловые эфиры в виде молекулярных соединений с фтористым бором расщепляются органическими кислотами, подобно винил- и аллилалкиловым эфирам, но при более высоких

температурах, и образуют алкиловые эфиры карбоновых кислот; выход этих эфиров тем выше, чем сильнее кислота. Следовательно, расщепление простых эфиров кислотами с катализатором $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ является общей реакцией и обусловлено наличием атома кислорода у эфиров, повышающего их способность образовывать с фтористым бором молекулярные соединения, в которых активация молекулы эфира идет не по двойной связи, а по углерод — кислородной связи. В результате расщепление по кислородной связи идет легче, чем присоединение кислот по двойной связи.

α-Пинен легко полимеризуется в присутствии эфирата фтористого бора. При нагревании на кипящей водяной бане α-пинена с карбоновыми кислотами и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ углеводород количественно полимеризуется. Но если к α-пинену и кислоте, охлажденным до —10° С, прибавлять катализатор по каплям и время от времени встряхивать смесь, а затем оставить в течение ночи при комнатной температуре, то наряду с полимеризацией протекает также и реакция присоединения с образованием изоборниловых эфиров кислот [67а].

Дивинил очень инертен к присоединению карбоновых кислот даже при температуре кипящей водяной бани. Муравьиная и уксусная кислоты присоединяются в количестве одной молекулы к дивинилу в 1,2-положения в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при нагревании на кипящей водяной бане и образуют эфиры метилвинилкарбинола. Большая часть дивинила при этом не вступает в реакцию и не полимеризуется. С хлоруксусной кислотой дивинил в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при нагревании на кипящей водяной бане количественно полимеризуется в жесткий твердый каучук. Еще энергичнее полимеризуется дивинил с трихлоруксусной кислотой и эфиратом фтористого бора.

Если рассматривать алифатические непредельные соединения как производные этилена, то влияние отдельных заместителей на способность двойной связи к присоединению карбоновых кислот можно представить данными, приведенными в табл. 3 [67а].

Карбоновые кислоты алкилируются олефинами тем легче, чем более электроотрицательным является радикал, связанный с карбоксильной группой. В ряду жирных одноосновных кислот наиболее легко алкилируются олефинами муравьиная и уксусная кислоты, затем следует пропионовая, масляная и изовалериановая кислоты (рис. 2). Следовательно, способность карбоновых кислот присоединяться по месту двойной связи олефинов понижается с увеличением углеводородного остатка, связанного с карбоксильной группой. Двухосновные насыщенные жирные кислоты химически менее активны и труднее алкилируются, чем соответствующие им одноосновные кислоты, причем алкилирование их протекает тем труднее, чем большее число углеродных атомов разделяет две карбоксильные группы; активность в их ряду понижается от щавелевой к янтарной кислоте.

Таблица 3

Влияние положения и природы заместителя у этилена на способность двойной связи к присоединению карбоновых кислот в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Формула соединения	Заместители в этилене		Максимальный выход эфира, %	
	при C_1	при C_2	уксусной кислоты	галоидуксусной кислоты
$CH_2=CH_2$	—	—	—	8
$CH_2=CHCH_3$	—	CH_3	7	49
$CH_2=CHCH_2CH_3$	—	C_2H_5	51	73
$CH_3CH=CHCH_3$	CH_3	CH_3	66	93
$CH_2=C(CH_3)_2$	—	$(CH_3)_2$	Энергично полимеризуется	
$CH_3CH=CHCH_2CH_3$	CH_3	C_2H_5	40	83
$CH_3CH=CHCH_2CH_2CH_3$	CH_3	C_3H_7	4	5
$CH_2=CHC_6H_5$	—	C_6H_5	Энергично полимеризуется	
$CH_2=CHCH_2Br$	—	CH_2Br	—	33
$CH_3CH=CHCH_2Br$	CH_3	CH_2Br	—	36
$CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$	—	$(CH_3)CH_2Cl$	29	
$CH_2=CHOC_2H_5$	—	OC_2H_5	Расщепляются карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров	
$CH_2=CHOC_4H_9$	—	OC_4H_9		
$CH_2=CHCH_2OCH_3$	—	CH_2OCH_3		
$CH_2=CHCH_2OC_2H_5$	—	$CH_2OC_2H_5$		
$CH_2=CHCH_2OCH(CH_3)_2$	—	$CH_2OCH(CH_3)_2$		
$CH_2=CHCH=CH_2$	—	$CH=CH_2$	11	Легко полимеризуется

Так, щавелевая кислота и бутен-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, нагретые при 97° С в течение 24 час., образуют дивтор.бутилоксалат с выходом 30%, а янтарная кислота с бутеном-2 при той же температуре в течение 62 час. дают дивтор.-бутилсукцинат с выходом 28%. Введение оксигруппы в двухосновные кислоты облегчает присоединение кислот к двойной связи. *d*-Винная кислота с бутеном-2 при 97° С за 24 часа дает дивтор.бутилтартрат с выходом 38%. Ароматические карбоновые кислоты алкилируются олефинами легче, чем жирные. При 97° С за 24 часа уксусная, бензойная, щавелевая и фталевая кислоты алкилируются бутеном-2 с образованием втор.бутиловых эфиров

Биб-
Мин. высш. и ср. спец. обр. РСФСР

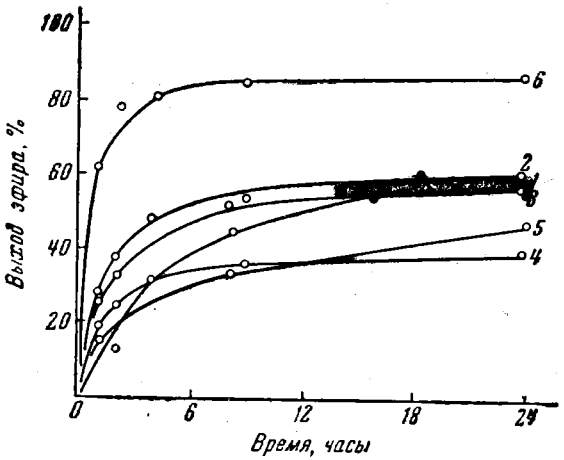


Рис. 2. Скорость реакции алкилирования бутеном-2 муравьиной (*1*), уксусной (*2*), пропионовой (*3*), масляной (*4*), изовалериановой (*5*) и бензойной (*6*) кислот при температуре 97°С.

этих кислот с выходами 63, 82, 29 и 48% соответственно. Скорость реакции алкилирования пентеном-2 уксусной, щавелевой и бензойной кислот при 97° С представлена на рис. 3. Аналогичная закономерность в активности кислот наблюдается при алкилировании их бутеном-1, циклогексеном и другими олефинами.

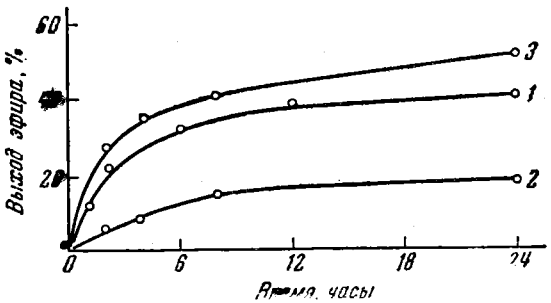


Рис. 3. Скорость реакции алкилирования пентеном-2 уксусной (*1*), щавелевой (*2*) и бензойной (*3*) кислот при температуре 97°С.

Высокой химической активностью обладают галоидозамещенные уксусные кислоты. Они легко алкилируются олефинами даже при комнатной температуре. Активность их падает от хлоруксусных кислот к бромуксусной кислоте. У хлоруксусных кислот активность повышается с увеличением числа атомов хлора в молекуле. Скорость реакции алкилирования бутеном-2 хлоруксусной, трихлоруксусной и бромуксусной кислот представлена

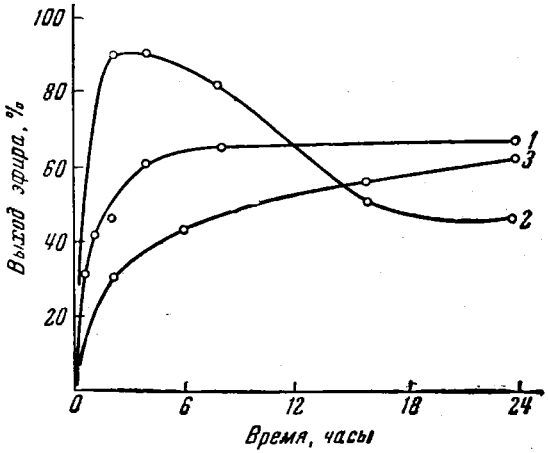


Рис. 4. Скорость реакции алкилирования бутеном-2 хлоруксусной (*1*), трихлоруксусной (*2*) и бромуксусной (*3*) кислот при температуре 97°С.

на рис. 4. Но галоидозамещенные уксусные кислоты, в частности трихлоруксусная, при повышенной температуре способствуют диссоциации сложных эфиров и повышают полимеризующую активность катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Вследствие этого при взаимодействии их с такими олефинами, как бутен-2 и пентен-2 при

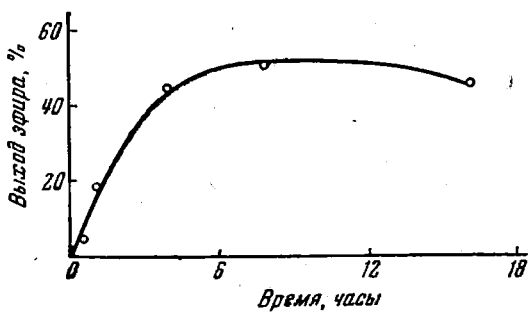


Рис. 5. Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и HgO при температуре 97° С.

97° С и отчасти при 50° С, в течение первых 2—4 час. реакция протекает с максимальным выходом эфира. После этого эфир начинает диссоциировать, и при дальнейшем нагревании выход его падает, так как образующийся при диссоциации олефин полимеризуется. Подобная картина наблюдается и в случае реакции бутена-2 с уксусной кислотой, когда в качестве катализатора применяется $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с красной окисью ртути, как это видно

из рис. 5. Образование такого максимума ранее никем не отмечалось и наблюдалось С. В. Завгородним впервые, а позже было подтверждено М. Н. Тиличенко [68] на примере реакции циклогексена с уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4.

Циклогексиловые эфиры органических кислот в изученных нами условиях не подвергаются диссоциации. Поэтому характер реакции алкилирования галоидоуксусных кислот циклогексеном отличается от реакции этих же кислот с олефинами с открытой цепью, как это видно из сравнения данных по скорости алкилирования трихлоруксусной кислоты бутеном-2, пентеном-2 и циклогексеном, представленных на рис. 6.

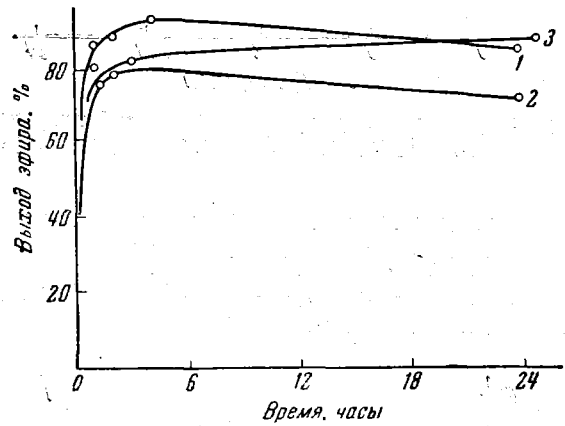


Рис. 6. Скорость реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты бутеном-2 (*1*), пентеном-2 (*2*) и циклогексеном (*3*) при температуре 50—52° С.

Влияние растворителей на скорость реакции изучено на примере алкилирования уксусной и трихлоруксусной кислот циклогексеном и бромуксусной кислоты бутеном-2 [67а]. Установлено, что неполярные или слабополярные растворители, как бензол и четыреххлористый углерод, смягчают реакцию и немного понижают скорость ее вначале, а при продолжительном времени реакции позволяют получать эфиры (в бензоле) даже с более высоким выходом, чем без растворителя. В четыреххлористом углероде реакция протекает немного медленнее, чем без растворителя (рис. 7). Растворители ацетон и диэтиловый эфир, с которыми фтористый бор легко образует высокополярные молекулярные соединения, парализуют реакцию присоединения кислот к олефинам. Так, эфирообразование в реакции циклогексена с трихлоруксусной кислотой в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в ацетоне обнаруживается только через 20—30 час. после начала смешивания реагентов. Бромуксусная кислота с бутеном-2 в этиловом эфире

образует втор.бутилбромацетат с выходом в 6—7 раз меньшим, чем без растворителя при соответствующих условиях [67а].

Большое влияние на реакцию непредельных соединений с карбоновыми кислотами в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ оказывают температура и время реакции. В реакции нормальных олефинов и незамещенных кислот повышение температуры в пределах 20—150° С и увеличение продолжительности реакции способствуют

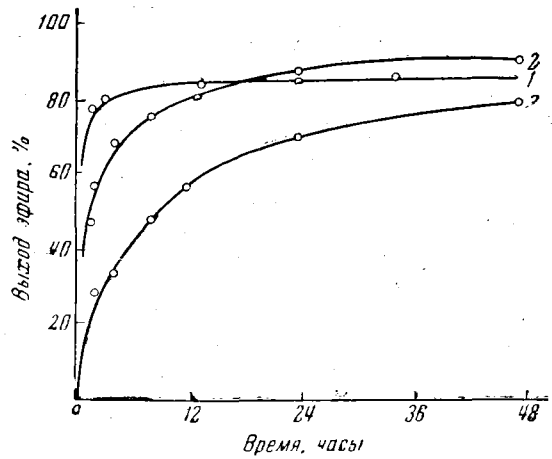


Рис. 7. Скорость реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном без растворителя при температуре 52°С (*1*) и в растворителе C_6H_6 (*2*) и CCl_4 (*3*) при температуре 30° С.

образованию более высоких выходов эфиров. Для нормальных олефинов и циклогексена с одноосновными жирными и ароматическими кислотами наиболее благоприятна температура 100° С. Ниже 100° С эфирообразование обычно идет медленно, а выше 100° С имеет место заметная полимеризация олефинов, и выход эфира понижается. Уксусная кислота, например, практически не алкилируется бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре. При 52° С за 48 час. втор.бутилацетат получается с выходом 51%, а при 97° С за 24 часа эфир образуется с наивысшим выходом 62—63% от теоретического (рис. 8). Двухосновные жирные и ароматические кислоты при 100° С и ниже сравнительно медленно алкилируются нормальными олефинами. При 150° и продолжительности опыта 2 часа щавелевая, янтарная и фталевая кислоты алкилируются бутеном-2 с образованием дивтор. бутиловых эфиров этих кислот с выходом 40, 37 и 48% соответственно.

В случае галоидозамещенных уксусных кислот повышение температуры до 100° С и большая продолжительность опыта, как

уже отмечалось, вызывают диссоциацию эфиров и усиливают реакцию полимеризации олефинов. Изобутилен, а также стирол и α-пинен при температуре выше 50° С в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ подвергаются энергичной полимеризации. Поэтому присоединение некоторых кислот к этим углеводородам можно осуществить только при комнатной температуре.

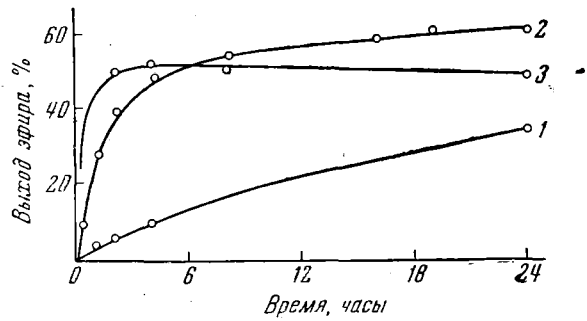


Рис. 8. Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты бутеном-2 при температуре 52° (*1*), 97° (*2*) и 145—165° С (*3*).

Как правило, высший предел эфирообразования для одной и той же реакции можно получить при более низких температурах. Например, бутен-2 с хлоруксусной кислотой образует втор.бутилхлорацетат с выходом при комнатной температуре 86, при 51° С — 78 и при 97° С — 67% от теоретического. Бутен-2 с уксусной кислотой при 97° С за 19 час. образует втор.бутилацетат с максимальным выходом 62%, а при 165° С максимальный выход эфира в 50% достигается за 2 часа и остается таким в течение 24 час.

На эфирообразование влияют и другие факторы, например: соотношение и порядок введения в реакцию реагентов, их взаимная смешиваемость, агрегатное состояние, материал реакционного сосуда и др. Избыток олефинов повышает выход эфира при соответствующих температурах и продолжительности реакции. Так, бутен-2 с уксусной кислотой при соотношении 1 : 1, температуре 97° С и продолжительности опыта 24 часа образует втор.бутилацетат с выходом 62%, а в отношениях 1,5 : 1 — с выходом 66%. Пентен-2 с трихлоруксусной кислотой при соотношении 1 : 1, температуре 50° С за 24 часа дает втор.амилтрихлорацетат с выходом 86%, а при соотношении 4,5 : 1 — с выходом 95%.

Количество катализатора — эфирата фтористого бора влияет таким образом, что при применении его до 9 вес.% к общей сумме реагентов выход эфиров повышается. Применение больших количеств катализатора (до 25%) не влияет на выход эфира, но усиливает процесс полимеризации олефинов.

Порядок введения реагентов и катализатора в реакцию также имеет значение. При работе с легкокипящими олефинами удобно вначале вносить кислоту, катализатор, а затем прибавлять все количество олефина. Но в случае стирола α-пинена такой порядок составления реакционной смеси сразу же вызывает бурную реакцию, энергичное вскипание смеси и приводит к образованию продуктов полимеризации, а иногда — к взрыву реакционной колбы. Поэтому при работе с этими углеводородами катализатор надо прибавлять осторожно, маленькими порциями при частом встряхивании к охлаждаемой смеси углеводорода и кислоты.

Имеет значение агрегатное состояние этиленовых соединений. Лучше реакция протекает с жидкими соединениями. Проведение реакции с газообразными олефинами (этиленом и бутеном-2) при атмосферном давлении сильно замедляет реакцию и, вероятно, больше способствует полимеризации.

Существенную роль играет материал реакционного сосуда. Наиболее подходящей является стеклянная аппаратура. Проведение реакции в железном автоклаве, особенно с галоидозамещенными уксусными кислотами, снижает общий выход эфиров и благоприятствует полимеризации олефинов [67а].

АЛКИЛИРОВАНИЕ ОДНООСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ЖИРНОГО РЯДА БУТЕНОМ-2 [55]

В реакциях с кислотами применялся бутен-2, выделявшийся из технической псевдобутилен-дивиниловой фракции, которая содержала 10—30% дивинила, путем полимеризации последнего. Такой бутен-2 был 98—98,5%-ной чистоты.

Исследование скорости реакции проводили первым методом.

Алкилирование органических кислот бутеном-2 в присутствии эфирата фтористого бора протекает легко, особенно при температуре кипящей водяной бани. В результате реакции получаются втор.бутиловые эфиры кислот с выходом 40—90%.

Алкилирование муравьиной кислоты

Муравьиная кислота перед употреблением обезвоживалась по Прянишникову и Шаховой [69]. Она хорошо смешивается с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Прибавленный к муравьиной кислоте и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ бутен-2 остается резко отграниченным в верхнем слое. При нагревании смеси до 92—94° С нижний слой кислоты и катализатора постепенно уменьшается, а верхний возрастает и через 16 час. смесь становится гомогенной и бесцветной. В табл. 4 приводятся результаты опытов.

Таблица 4

Скорость реакции алкилирования муравьиной кислоты бутеном-2 при 92—94°С

Взято в реакцию, г			Время, часы	Выход эфира, %
муравьиной кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$		
0,7935	1,28	0,21	2	13,41
0,8021	1,27	0,23	8	46,10
0,8108	1,25	0,21	16	56,27
0,8108	1,28	0,21	24	62,05
0,8194	1,27	0,23	48	67,67

Алкилирование уксусной кислоты

Было проведено несколько опытов по алкилированию уксусной кислоты бутеном-2 в присутствии молекулярного соединения фтористого бора с уксусной кислотой, которое получалось путем пропускания газообразного BF_3 в ледяную уксусную кислоту. Выход втор.бутилацетата с этим катализатором при температуре 97° С составлял 50%. Но в таком виде катализатор оказался неподходящим, так как соединение $BF_3 \cdot CH_3COOH$ недостаточно стойкое и частично разлагается при перегонке при атмосферном давлении. Использование неперегнанного катализатора усложняет расчеты выходов эфиров вследствие наличия в нем уксусной кислоты и не позволяет получить ясное представление о скорости реакции алкилирования кислот олефинами при работе с иными кислотами, чем уксусная, ибо последняя, как более сильная органическая кислота (за исключением галоидзамещенных кислот и муравьиной), будет вступать в реакцию вначале сама, а затем уже более слабая кислота. Поэтому основное исследование проведено с катализатором $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

В ряде работ для активации фтористого бора рекомендуется прибавлять небольшие количества окиси ртути. Как показали исследования С. В. Завгороднего, алкилирование уксусной кислоты бутеном-2 в присутствии эфирата фтористого бора с красной окисью ртути при температуре 97° С проходит легко, и втор.бутилацетат получается с хорошим выходом. Однако присутствие HgO значительно усиливает полимеризующий эффект $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [55]. Реакционная смесь после 4 час. нагревания принимает темно-коричневую окраску, ясно указывающую на наличие полимеризации. Через 8 час. интенсивность окраски возрастает, выход эфира достигает максимума и при дальнейшем нагревании начинает падать. После 16 час. нагревания продукты реакции представляют черную вязкую жидкость Выход эфира снижается с 50 до 45%, как это видно из данных табл. 5.

Таблица 5

Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты бутеном-2 при 97°С

Взято в реакцию				Время реакции, часы	Выход эфира, %
уксусной кислоты, г	бутена-2, г	катализатора			
		формула	г		
1,042	1,00	HgO $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,272 0,272	0,5	5,23
0,978	1,18	HgO $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,280 0,292	1	18,54
1,073	1,23	HgO $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,203 0,216	4	44,83
1,034	1,49	HgO $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,230 0,300	8	50,60
1,111	1,10	HgO $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,277 0,298	16	45,81

Вследствие отрицательного влияния окиси ртути реакция изучалась в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Как видно из опытов, приведенных в табл. 6, при температуре 12—15° С уксусная кислота практически не алкилируется бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в течение 96 час. Алкилирование кислоты при температуре 52° С проходит легко, и за 48 час. выход втор.бутилацетата достигает 52%. Повышение температуры до 97° С еще больше ускоряет реакцию. Например, если при 52° С выход втор.бутилацетата составляет 52% в течение 48 час., то при температуре 97° С почти такой же выход эфира получается в течение 4 час., а после 24 час. он достигает 62%. Но при этой температуре становится заметной полимеризация бутена-2, и реакционная смесь принимает коричневую окраску. Небольшой избыток бутена-2 повышает общий выход эфира при температуре 97° С.

Изучение реакции при более высокой температуре, порядка 145—165° С, показало, что уксусная кислота в этих условиях, алкилируется бутеном-2 очень быстро, и максимальный выход втор.бутилацетата в 50% достигается в течение 2 час., после чего он остается таким же на протяжении 24 час.

Таким образом, наиболее благоприятными условиями алкилирования уксусной кислоты бутеном-2 можно считать: равномолекулярные отношения реагентов (или небольшой избыток бутена-2), 10—12% катализатора, температура 97° С и время 24 часа.

Таблица 6

Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты бутеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
уксусной кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,0536	1,30	0,343	12—15	2	0,00
1,0444	1,38	0,338	12—15	24	0,87
1,0302	1,35	0,341	12—15	96	0,83
1,0546	1,20	0,338	52	1	5,60
1,0400	1,22	0,345	52	2	7,49
1,0573	1,23	0,326	52	4	12,00
1,0648	1,26	0,344	52	24	37,82
1,0454	1,30	0,336	52	48	51,73
1,0460	1,03	0,277	97	0,5	7,64
1,0200	1,38	0,277	97	0,5	11,23
1,0336	1,20	0,260	97	1	26,78
1,0410	1,27	0,290	97	2	38,31
1,0398	1,12	0,236	97	4	50,76
20,0	20,0	8,0	97	4	48,56*
1,0297	1,30	0,257	97	8	53,63
1,0402	1,20	0,228	97	16	58,66
1,0418	1,13	0,318	97	19	62,28
1,0374	1,10	0,293	97	24	62,34
1,0497	1,48	0,250	97	24	66,19
1,0544	1,37	0,335	145—165	2	49,85
1,0468	1,42	0,346	145—165	8	49,83
1,0430	1,32	0,344	145—165	16	49,78
1,0382	1,41	0,329	145—165	24	50,28

* Выход эфира определен весовым методом.

Алкилирование пропионовой кислоты

Алкилирование пропионовой кислоты бутеном-2 протекает немного медленнее, чем уксусной при 97° С, но быстрее при температуре 51° С, как это видно из результатов опытов, представленных в табл. 7.

Полимеризация бутена-2 в данной реакции при 51° С не наблюдается. Практически отсутствует полимеризация и при температуре 97° С.

Таблица 7

Скорость реакции алкилирования пропионовой кислоты бутеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
пропионовой кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,1786	1,00	0,232	51	1	5,73
1,1836	1,17	0,223	51	2	17,97
1,1786	1,12	0,228	51	4	24,25
1,1856	1,06	0,228	51	8	29,91
1,1778	1,14	0,224	51	24	43,16
1,1748	1,06	0,229	97	1	26,17
1,1902	1,09	0,224	97	2	32,55
1,1826	0,98	0,224	97	4	49,57
1,1842	0,97	0,230	97	8	51,38
1,1776	0,99	0,220	97	24	57,20

Алкилирование масляной кислоты

Нормальная масляная кислота менее активно реагирует с бутеном-2 в присутствии эфирата фтористого бора, чем пропионовая. Максимальный выход втор.бутилового эфира масляной кислоты составляет при 51° С — 30% и при 97° С — 40%. Результаты опытов представлены в табл. 8.

Таблица 8

Скорость реакции алкилирования масляной кислоты бутеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
масляной кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,4378	1,07	0,222	51	1	9,26
1,4496	1,07	0,226	51	2	13,94
1,4570	1,04	0,231	51	4	16,02
1,4440	1,00	0,225	51	8	18,12
1,4582	1,11	0,232	51	24	30,55
1,3778	0,98	0,230	97	1	19,40
1,5186	1,00	0,221	97	2	24,83
1,4460	1,00	0,225	97	4	31,73
19,6	14,2	4,0	97	4	27,28*
1,4505	1,00	0,227	97	8	37,24
1,4314	0,98	0,215	97	24	40,28

* Выход эфира определен весовым методом.

Алкилирование изовалериановой кислоты

Изовалериановая кислота, как и кислоты, описанные выше, с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и бутеном-2 образует гомогенную светло-коричневого цвета жидкость. При нагревании до 50° С окраска смеси почти не меняется. При температуре 97° С, уже после 2 час. нагревания, смесь приобретает коричневую окраску и через 24 часа превращается в темную массу.

Изостроение изовалериановой кислоты при повышенной температуре способствует более легкой полимеризации бутена-2. Поэтому, хотя выход втор.бутилового эфира изовалериановой кислоты немного ниже, чем масляной кислоты, как это видно из результатов опытов, приведенных в табл. 9, свободного бутена-2 при температуре 97° С и времени 24 часа не остается, и реакционные ампулы вскрываются без заметного внутреннего давления.

Таблица 9

Скорость реакции алкилирования изовалериановой кислоты бутеном-2

Взято в реакцию, *г*			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
изовалериановой кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,6894	1,12	0,228	50	2	10,78
1,6320	1,04	0,223	50	4	11,57
1,6560	1,04	0,239	50	24	27,59
1,7092	0,96	0,221	97	1	16,52
1,5914	1,20	0,221	97	8	33,39
27,75	17,55	2,75	97	8	23,03*
1,7082	1,21	0,224	97	24	39,76

* Выход определен весовым методом.

Вследствие плохой растворимости изовалериановой кислоты в воде реакционная смесь в этих опытах после реакции разбавлялась этиловым спиртом, и спиртовый раствор титровался едким барием.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ДВУХОСНОВНЫХ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ БУТЕНОМ-2 [55]

Двухосновные кислоты могут образовать два ряда эфиров с бутеном-2: кислые и средние. Для щавелевой кислоты, например, реакцию можно представить уравнениями:

$$\text{I. } HOOCCOOH + CH_3CH = CHCH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)OOCCOOH$$

$$\text{II. } HOOCCOOH + 2CH_3CH = CHCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)OOCCOOCH(CH_3)CH_2CH_3.$$

Эфиры, полученные препаративно, обладали нейтральными свойствами и по основным физико-химическим константам являлись дивтор.бутиловыми эфирами соответствующих кислот. Поэтому все расчеты выходов эфиров велись на дивтор.бутиловые эфиры.

Двухосновные жирные кислоты взаимодействуют с бутеном-2 менее энергично, чем одноосновные и тем хуже, чем выше молекулярный вес кислоты.

Алкилирование щавелевой, янтарной и *d*-винной кислот

Щавелевая кислота при комнатной температуре не растворяется в смеси бутена-2 и эфирата фтористого бора. При нагревании реакционной смеси до 51° С в течение первых 2—4 часов внешне реагенты также не претерпевают каких-либо изменений. Через 24 часа от начала реакции кислота полностью смешивается с бутеном-2 и катализатором, и содержимое ампул становится гомогенной жидкостью.

При разбавлении продуктов реакции горячей водой сверху отслаивается значительный слой эфира. Повышение температуры до 97° С немного ускоряет реакцию, но особенно легко протекает алкилирование при 150° С. Общий выход дивтор.бутилового эфира щавелевой кислоты составляет 20,7% при температуре 51° С за 24 часа, 29% при температуре 97° С за то же время и 40% при 150° С за два часа.

Янтарная кислота еще медленнее, чем щавелевая, реагирует с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. При нагревании реакционной смеси в течение 2 час. до 97° С кислота остается в твердом состоянии. И только через десятки часов содержимое ампулы принимает коричневую окраску, и приблизительно половина кислоты переходит в раствор. При разбавлении продуктов реакции водой сверху отделяется дивтор.бутиловый эфир янтарной кислоты в виде желтоватого масла очень приятного запаха. Повышение температуры до 150° С и в данном случае ускоряет реакцию и повышает общий выход эфира, как это видно из результатов опытов, представленных в табл. 10.

Энергичнее взаимодействует с бутеном-2 при температуре 97° С *d*-винная кислота с образованием дивтор.бутилового эфира винной кислоты.

Нагревание реакционной смеси до 150° С позволяет получать эфир с выходом 42%. Но в этих условиях бутен-2 полимеризуется. Вследствие этого более подходящими условиями для данной реакции, вероятно, надо считать температуру 97° С и время 24 часа, когда выход эфира составляет 38% при отсутствии заметной полимеризации бутена-2.

Данные опытов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Скорость реакции алкилирования щавелевой, янтарной и винной кислот бутеном-2

Взято в реакцию				Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
кислота	г	бутен-2, г	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, г			
Щавелевая	1,4314	1,78	0,347	51	2	7,43
»	1,4204	1,77	0,337	51	4	9,17
»	1,4211	1,72	0,351	51	8	14,77
»	1,4441	1,78	0,334	51	24	20,70
»	1,4297	1,87	0,341	97	2	8,06
»	1,4393	1,83	0,337	97	4	15,24
»	1,4419	1,77	0,324	97	8	18,05
»	0,7181	0,96	0,244	97	24	29,76
»	0,7309	1,04	0,218	150	2	40,20
Янтарная	1,0028	1,01	0,230	97	62	27,85
»	1,0314	1,06	0,230	97	86	32,91
»	1,0140	1,10	0,237	150	2	37,12
»	0,9980	1,11	0,206	150	4	45,81
d-Винная	1,5182	1,17	0,226	51	2	10,04
»	1,5056	1,15	0,223	51	4	16,34
»	1,4958	1,23	0,249	51	8	19,44
»	1,5052	1,14	0,204	51	24	22,90
»	1,5024	1,22	0,223	51	46	32,89
»	1,5000	1,11	0,234	97	2	15,72
»	1,5022	1,14	0,235	97	4	22,39
»	27,5	23,0	3,8	97	4	22,27*
»	1,5034	1,32	0,230	97	8	23,41
»	1,4952	1,31	0,227	97	24	38,20
»	1,0076	0,82	0,227	150	2	42,12

* Выход эфира определен весовым методом.

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ БУТЕНОМ-2 [55]

Алкилирование бензойной кислоты бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ протекает исключительно легко. Скорость этой реакции и выход втор.бутилбензоата намного выше, чем в случае уксусной кислоты. Например, выход втор.бутилбензоата при температуре 51° С и времени 24 часа составляет 61%. При 97° С такой же выход эфира достигается в течение одного часа, а за 24 часа он повышается до 89%. Характер изменения скорости алкилирования бензойной кислоты бутеном-2 во времени, как видно из кривых, представленных на рис. 9, подобен тому, какой

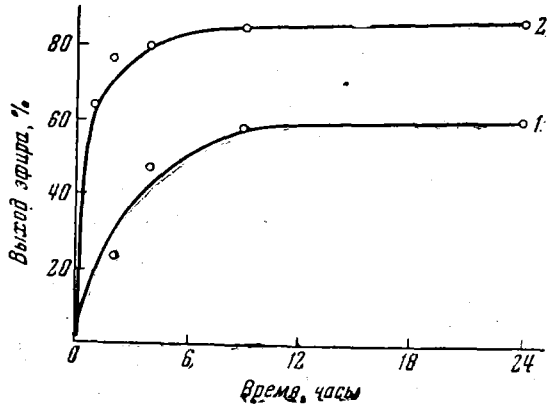


Рис. 9. Скорость реакции алкилирования бензойной кислоты бутеном-2 при температуре 51°С (*1*) и 97° С (*2*).

Таблица 11

Скорость реакции алкилирования бензойной и фталевой кислот бутеном-2

Взято в реакцию				Температура реакции, ° С	Время, часы	Выход эфира, %
кислота	г	бутен-2, г	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, г			
Бензойная	1,0008	0,59	0,228	51	2	22,18
»	1,0056	0,67	0,225	51	4	47,30
»	1,0110	0,50	0,233	51	9	58,51
»	1,0112	0,57	0,229	51	24	61,21
»	1,0284	0,45	0,231	97	1	61,15
»	1,0048	0,62	0,228	97	2	77,46
»	1,0278	0,60	0,237	97	4	80,14
»	1,0198	0,66	0,226	97	9	85,20
»	1,0028	0,55	0,221	97	24	88,92
Фталевая	0,9928	0,70	0,222	51	2	8,08
»	0,9938	0,76	0,222	51	4	10,22
»	0,9994	0,93	0,224	51	8	17,32
»	1,0030	0,84	0,230	51	24	27,56
»	1,0106	0,85	0,239	97	2	31,39
»	0,9998	0,72	0,220	97	4	38,12
»	1,0049	0,85	0,224	97	8	41,46
»	1,0016	0,83	0,224	97	24	48,62
»	1,0020	0,77	0,230	150	2	47,93
»	1,0028	1,10	0,217	150	4	61,48

имеет место при реакции с уксусной кислотой, т. е. эфирообразование в первые 2—4 часа проходит очень быстро, а с дальнейшим нагреванием кривая медленно поднимается вверх.

Во избежание ошибок при титровании, связанных с плохой растворимостью бензойной кислоты в воде, реакционная смесь в этих опытах разбавлялась до 100—200 *мл* этиловым спиртом и две пробы такого раствора по 10 *мл* титровались едким барием.

Реакция алкилирования фталевой кислоты бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ протекает приблизительно в два раза медленнее, чем реакция бензойной, что до некоторой степени объясняется очень плохой смешиваемостью ее с жидким бутеном-2. При температуре 51° С реакция протекает настолько медленно, что даже через 24 часа кислота полностью не переходит в раствор, и выход дивтор.бутилфталата составляет 27%. С повышением температуры скорость реакции увеличивается и, как следует из данных табл. 11, при температуре 150° С и времени 4 часа выход дивтор. бутилфталата достигает 61%.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ГАЛОИДУКСУСНЫХ КИСЛОТ БУТЕНОМ-2 [55]

Монохлор-, монобром- и трихлоруксусная кислоты алкилируются бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ весьма энергично. При повышенной температуре реакция протекает таким образом, что в течение определенного времени выход эфира достигает максимума, после которого при дальнейшем нагревании начинает падать вследствие диссоциации эфира на кислоту и олефин. Последний тут же полимеризуется, поэтому установление подвижного равновесия между реакцией диссоциации сложных эфиров на кислоту и олефин и реакцией образования эфиров из продуктов диссоциации исключается.

Образование максимума, связанного с диссоциацией эфира, в случае уксусной кислоты имело место лишь при применении в качестве катализатора смеси $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с HgO. Втор.бутиловые эфиры галоидозамещенных уксусных кислот претерпевают диссоциацию в присутствии только $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и при этом при более низкой температуре, через менее продолжительное время и тем легче, чем сильнее кислота. Так, втор.бутиловый эфир трихлоруксусной кислоты частично диссоциирует в реакции даже при 52° С за 24 часа, а при 97° С диссоциация эфира начинается после 4-часового нагревания.

Алкилирование хлоруксусной кислоты

Хлоруксусная кислота алкилируется бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре очень медленно. За 24 часа выход втор.бутилхлорацетата составляет 7%. Если же реакционную смесь оставить взаимодействовать очень долгое вре-

мя, например в течение 128 дней, то кислота полностью растворяется; при вскрытии ампул, без предварительного охлаждения, никакого внутреннего давления не наблюдается, выход втор.бутилового эфира хлоруксусной кислоты составляет 85,7% при отсутствии даже признаков полимеризации.

При температуре 51°С реакция протекает много быстрее, чем при комнатной температуре, и выход эфира за 8 час. составляет 78%. Эфирообразование при температуре 97°С сопровождается процессом полимеризации.

Таблица 12

Скорость реакции алкилирования хлоруксусной кислоты бутеном-2

Взято в реакцию, *г*			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
хлоруксусной кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,5076	1,00	0,227	20	2	1,03
1,5074	1,12	0,206	20	4	3,32
1,4986	1,00	0,217	20	8	6,32
1,5340	1,16	0,224	20	24	6,97
1,5334	1,05	0,228	16—30	128 дней	85,72
1,4984	0,98	0,221	51	1	35,26
1,5018	0,91	0,226	51	2	55,11
1,5045	0,93	0,223	51	4	62,35
1,4994	1,00	0,222	51	8	77,99
1,5058	1,12	0,226	97	0,5	33,62
1,5464	1,13	0,213	97	1	41,36
1,5148	0,99	0,188	97	2	46,72
1,5082	1,11	0,223	97	4	63,33
1,5214	1,08	0,228	97	8	66,45
1,5480	1,03	0,214	97	24	67,19
1,5010	0,98	0,207	97	48	59,86

Как видно из опытов табл. 12, максимальный выход эфира при 97°С ниже, чем при температуре 51°С. На протяжении 24 час. он все время растет, достигает 67%, а с дальнейшим нагреванием начинает падать и через 48 час. снижается до 60%.

Алкилирование трихлоруксусной кислоты

В отличие от предыдущих опытов реакция трихлоруксусной кислоты с бутеном-2 изучалась при двойном избытке олефина и в присутствии 18% эфирата фтористого бора. Результаты опытов приведены в табл. 13, скорость реакции представлена кривыми на рис. 10.

Таблица 13

Скорость реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты бутеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
трихлоруксусной кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,0010	0,78	0,340	12—15	1	39,67
1,0036	0,67	0,340	12—15	2	54,49
1,0078	0,77	0,354	12—15	4	58,18
1,0039	0,77	0,372	12—15	24	76,21
1,0066	0,72	0,362	12—15	48	81,72
1,0028	0,64	0,331	12—15	96	93,03
1,0088	0,68	0,339	52	1	83,38
1,0072	0,76	0,341	52	2	87,39
1,0063	0,63	0,346	52	4	91,66
2,1080	1,44	0,725	52	24	83,84
1,0060	0,77	0,344	97	2	91,13
1,0083	0,79	0,360	97	4	90,38
1,0032	0,77	0,342	97	8	83,09
1,0055	0,78	0,346	97	16	51,93
1,0000	0,73	0,346	97	24	47,06

Избыток бутена-2 и повышенный процент катализатора способствует более легкому алкилированию трихлоруксусной кислоты бутеном-2. При комнатной температуре в течение одного часа

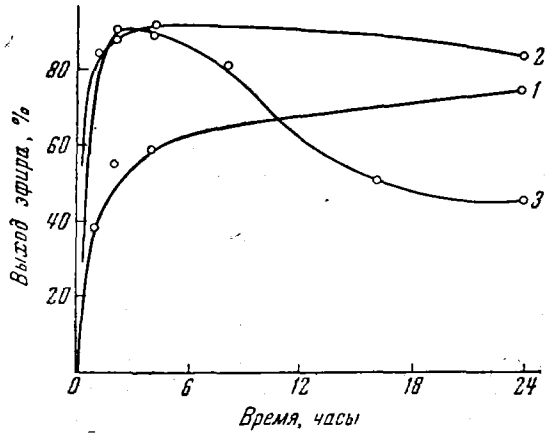


Рис. 10. Скорость реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты бутеном-2 при температуре 12—15° (*1*), 52° (*2*) и 97°С (*3*).

выход втор.бутилового эфира трихлоруксусной кислоты составляет 40%, а через 96 час. он повышается до 93%.

Повышение температуры до 51°С ускоряет реакцию, но при этой температуре она проходит таким образом, что в течение 4 час. образуется максимальный выход эфира в 91%, после чего он начинает уменьшаться и через 24 часа составляет 83%. Такая же картина, но с более резко выраженным максимумом эфирообразования наблюдается и при 97°С.

Поскольку в литературе отмечается возможность разложения трихлоруксусной кислоты в некоторых реакциях, вследствие чего может постепенно снижаться выход эфира, реакционная смесь качественно испытывалась на присутствие иона хлора и хлороформа, и во всех опытах получились отрицательные результаты. Отсюда следует, что уменьшение выхода эфира с течением времени после достижения определенного максимума протекает только за счет диссоциации его на олефин и кислоту [55].

Алкилирование бромуксусной кислоты

Для проведения реакции в широкую ампулу отвешивались свежеперегнанная бромуксусная кислота, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и прибавлялся жидкий бутен-2. Ампула запаивалась и смесь оставлялась при комнатной температуре или нагревалась на водяной бане. При проведении реакции в растворителе — абсолютном этиловом эфире к кислоте прибавлялся эфир, смесь встряхивалась до получения гомогенной жидкости, а затем вносился катализатор и бутен-2.

После реакции смесь обрабатывалась как обычно и эфир перегонялся. Выход его определялся весовым путем. Результаты

Таблица 14

Алкилирование бромуксусной кислоты бутеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
бромуксусной кислоты	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
13,14	5,1	1,05	Комнатная	1 месяц	18,24
6,93	3,1	0,57	92—94	2	30,01
13,87	11,3	1,07	92—94	5	40,16
14,80	6,3	1,28	92—94	6	42,90
14,06	5,7	1,02	92—94	5	6,89*
6,82	3,2	0,60	92—94	16	56,01
14,16	6,7	1,32	92—94	24	62,76

* Опыт проводился в 20 *мл* растворителя этилового эфира.

опытов приводятся в табл. 14, из которых следует, что бромуксусная кислота алкилируется бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре, но менее энергично и с более низким выходом эфира, чем хлоруксусные кислоты.

Особенно резко это отличие заметно при температуре 92—94°С. Двойной избыток бутена-2 не оказывает существенного влияния на образование эфира. Этиловый эфир, применявшийся в качестве растворителя, ингибирует реакцию алкилирования и в 6 раз снижает выход эфира при одинаковых условиях.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ БУТЕНОМ-1

Реакция алкилирования уксусной и хлоруксусной кислот бутеном-1 в присутствии эфирата фтористого бора протекает по правилу Марковникова с образованием тех же эфиров, которые получаются при взаимодействии кислот с бутеном-2 [55]. Реакция изучалась первым методом в запаянных ампулах.

Алкилирование уксусной кислоты

В отличие от бутена-2 алкилирование уксусной кислоты бутеном-1 сопровождается значительной полимеризацией олефина. При 50°С реакционная смесь, представляющая гомогенную бесцветную жидкость вначале, после 24 час. нагревания превращается в непрозрачную черную массу. Повышение температуры

Таблица 15

Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты бутеном-1

Взято в реакцию, *г*			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
CH_3COOH	бутена-1	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
0,9740	0,93	0,217	50	1	0,00
1,0440	0,93	0,223	50	2	0,00
0,9890	1,13	0,223	50	4	5,63
0,9686	0,95	0,220	50	8	11,05
1,0038	0,94	0,219	50	24	32,25
0,9662	0,92	0,220	97	1	9,28
1,0394	0,94	0,223	97	2	32,55
0,9682	1,11	0,221	97	4	45,88
1,0692	1,25	0,218	97	8	48,00
1,0020	0,91	0,225	97	24	48,70

до 97°С настолько усиливает процесс полимеризации, что смесь становится темной массой после 4 час. нагревания.

Сравнение полученных опытных данных, представленных в табл. 15, с данными табл. 7 для бутена-2 показывает, что уксусная кислота алкилируется бутеном-1 с меньшей скоростью и образует втор.бутилацетат с выходом более низким, чем с бутеном-2. Например, при 50°С бутен-1 практически не вступает в реакцию с уксусной кислотой в течение первых двух часов, а через 4 часа дает эфир с выходом 5,6%. В то же время бутен-2 с уксусной кислотой образует втор.бутилацетат за два часа с выходом 7% и за 4 часа с выходом 12%.

Алкилирование хлоруксусной кислоты

Реакции алкилирования хлоруксусной кислоты бутеном-1 и бутеном-2 протекают аналогично. При 51°С реакционная смесь после 24 час. представляет черную непрозрачную массу. При обработке продуктов реакции водой на дно цилиндра выпадает втор.бутиловый эфир хлоруксусной кислоты в виде тяжелого масла, а над водой отслаиваются маслянистые продукты полимеризации бутена-1. С повышением температуры до 97°С процесс полимеризации ускоряется.

Таблица 16

Скорость реакции алкилирования хлоруксусной кислоты бутеном-1

Взято в реакцию, *г*			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
хлоруксусной кислоты	бутена-1	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,5886	1,04	0,232	50	1	57,51
1,5929	1,19	0,229	50	2	61,54
1,5824	1,02	0,218	50	4	64,79
1,5621	1,18	0,226	50	8	67,42
1,5644	1,00	0,218	50	24	75,20
1,5806	1,12	0,220	97	1	73,53
1,5836	1,04	0,220	97	2	68,88
1,5792	1,00	0,217	97	4	63,31
1,5679	0,96	0,232	97	8	56,96
1,5758	1,11	0,232	97	24	52,02

Данные опытов, представленные в табл. 16, нам кажется, являются весьма интересными, в особенности при сопоставлении их с данными для этой кислоты и бутена-2. При температуре 50°С алкилирование хлоруксусной кислоты бутеном-1 вначале идет быстрее, и в первые два часа выход втор.бутилового эфира

хлоруксусной кислоты достигает 62%, затем реакция замедляется. С бутеном-2 в этих условиях алкилирование хлоруксусной кислоты вначале идет более спокойно и эфир образуется с меньшим выходом. Но дальше скорость реакции возрастает и за 8 час. выход эфира достигает 78% от теоретического, а с бутеном-1 выход эфира в 75% получается только после 24 час. Однако полное завершение реакции образования эфира ни в том, ни в другом случае за 24 часа не достигается.

При 97° С реакция алкилирования проходит также с бо́льшей скоростью с бутеном-1, чем с бутеном-2. В обоих случаях выход эфиров имеет максимум, причем максимум для реакции с бутеном-1 лежит выше, чем для бутена-2, и достигается значительно раньше. Так, максимальный выход эфира в 73% для бутена-1 достигается за 1 час, а для бутена-2 максимальный выход в 67% за 24 часа.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗОБУТИЛЕНОМ [55]

Способность изобутилена присоединять уксусную кислоту в присутствии безводного хлористого цинка была установлена Кондаковым в прошлом столетии [10].

Алкилирование уксусной, щавелевой, бензойной и трихлоруксусной кислот изобутиленом в присутствии эфирата фтористого бора изучалось первым методом [55]. Как показали исследования, эфират фтористого бора является весьма активным катализатором полимеризации изобутилена, поэтому при температуре выше 50° С не удалось обнаружить эфирообразования.

Алкилирование уксусной кислоты

Уксусная кислота алкилируется изобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре. Максимальный выход трет.бутилацетата в 59% достигается за два часа и таким же остается в течение 4 час., а затем начинается диссоциация образовавшегося эфира, и выход его после 24 час. снижается до 25%, как видно из табл. 17.

При взаимодействии изобутилена с уксусной кислотой при температурах 50—97° трет.бутилацетат не образуется. В конце реакции полностью оттитровывается взятая уксусная кислота и выделяется продукт полимеризации изобутилена в виде коричневого цвета жидкости, размазывающейся по стенкам ампулы. Такое положение объясняется значительно большей скоростью реакции полимеризации изобутилена, чем реакции эфирообразования при данных условиях.

Таблица 17

Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты изобутиленом

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
уксусной кислоты	изобутилена	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,1363	1,01	0,211	12—16	1	47,90
1,0260	1,03	0,228	12—16	2	58,97
1,0426	1,09	0,219	12—16	4	58,98
1,0388	1,12	0,215	12—16	8	52,31
1,0320	1,12	0,225	12—16	24	25,04
1,0484	1,00	0,223	12—16	1	1,97
1,0296	1,07	0,222	50	4	0,00
1,0322	1,08	0,222	50	24	0,00
1,0396	0,99	0,222	97	1	0,00
1,0596	0,87	0,219	97	8	0,18
1,5600	1,08	0,217	97	24	0,15

Алкилирование щавелевой кислоты

При алкилировании щавелевой кислоты изобутиленом для каждого опыта бралось 0,8 *г* щавелевой кислоты, 1—1,2 *г* изобутилена и 0,20—0,23 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Прибавленный к щавелевой кислоте катализатор $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ легко адсорбируется ею, а прилитый изобутилен остается сверху в ампуле в виде бесцветной жидкости. Таким образом, по существу кислота с изобутиленом взаимодействует только в месте раздела твердой и жидкой фаз.

Выход дитрет.бутилового эфира щавелевой кислоты, определенный титрованием за 24 часа, в среднем равен 13%. То же самое наблюдается и при 50°С. При температуре 97°С кислота смешивается с изобутиленом и, следовательно, реагенты и катализатор находятся в хорошем контакте, поэтому изобутилен полностью полимеризуется, и образование эфира титрованием не обнаруживается.

Алкилирование бензойной кислоты

Для каждого опыта в ампулы вносилось: бензойной кислоты 2 *г*, изобутилена 1—1,2 *г* и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 0,2 *г*. При нагревании реакционной смеси в течение 24 час. до 50° С и последующем разбавлении продуктов реакции водой сверху отделяется трет.бутилбензоат в виде жидкости светло-коричневого цвета приятного запаха. Выход его, найденный титрованием, за 24 часа, составляет в среднем 14,5%.

Алкилирование трихлоруксусной кислоты

В реакции с изобутиленом CCl_3COOH еще больше усиливает полимеризующее действие $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ по отношению к изобутилену, поэтому образование эфира не удается обнаружить даже при проведении реакции при комнатной температуре.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПЕНТЕНОМ-2 [55]

Пентен-2 образуется при производстве дивинила по способу Лебедева в качестве побочного продукта [70] и пока не нашел рационального использования. Поэтому изучение реакции алкилирования им органических кислот представляло не только определенный теоретический интерес, но и имело целью выяснить возможность практического использования его для получения сложных эфиров.

Исследования проводились с пентеном-2, выделенным из кубовых остатков производства дивинила через дибромамилен или ректификацией кубовых остатков. Пентен-2, выделенный ректификацией кубовых остатков, содержал 10—11% пиперилена [55].

Алкилирование уксусной кислоты

Пентен-2 [1], уксусная кислота и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре в течение нескольких десятков часов практически не образуют эфир. При 50° С за 24 часа выход втор.амилацетата

Таблица 18

Скорость реакции алкилирования уксусной кислоты пентеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
уксусной кислоты	пентена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,0494	1,13	0,250	50	1	3,49
1,0718	1,19	0,180	50	2	5,11
1,1280	1,15	0,259	50	4	12,70
1,1992	1,17	0,223	50	8	18,60
1,2450	1,15	0,219	50	24	28,41
1,1784	1,14	0,223	97	1	11,61
1,0618	1,18	0,230	97	2	22,94
1,0944	1,20	0,220	97	4	33,20
16,1	13,5	1,6	97	4	34,69*
1,0750	1,07	0,233	97	8	38,58
1,0860	1,09	0,222	97	24	40,07

* Выход эфира определен весовым методом.

[1] В опытах, где не отмечается источник амилена, употреблялся амилен, выделенный из кубовых остатков через бромпроизводные.

составляет 28%, т. е. значительно ниже того, который дает уксусная кислота с бутепом-2.

Повышение температуры до 97° С ускоряет реакцию и за 8 час. позволяет получить втор.амилацетат с выходом 38%. Наряду с повышением выхода эфира при повышенной температуре усиливается и процесс полимеризации пентена-2, особенно при продолжительном нагревании. Результаты опытов представлены в табл. 18.

Алкилирование щавелевой и бензойной кислот

Щавелевая и бензойная кислоты при комнатной температуре практически не алкилируются пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. При 50° С реакция проходит с образованием дивтор.

Таблица 19

Скорость алкилирования щавелевой кислоты пентеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
щавелевой кислоты	пентена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
0,7528	1,16	0,163	50	2	3,58
0,7243	1,16	0,164	50	4	7,28
0,7533	1,15	0,175	50	8	9,50
0,7450	1,09	0,172	50	24	20,89
0,7572	1,10	0,162	97	2	5,59
0,7177	1,22	0,158	97	4	8,36
0,7320	1,11	0,176	97	8	14,81
0,7277	1,18	0,171	97	24	27,47

Таблица 20

Скорость реакции алкилирования бензойной кислоты пентеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
бензойной кислоты	пентена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
1,5098	0,98	0,160	50	2	6,14
1,5062	0,95	0,162	50	4	8,84
1,5398	0,98	0,161	50	8	10,93
1,5118	1,02	0,170	50	24	15,86
1,5052	0,95	0,163	50	48	25,65
1,4954	0,95	0,167	97	2	27,77
1,5068	0,92	0,152	97	4	36,22
1,5080	0,91	0,168	97	8	41,23
1,5128	1,01	0,184	97	24	52,65

амилового эфира щавелевой кислоты и втор.амилбензоата с выходом соответственно 21 и 16% за 24 часа. Повышение температуры до 97° С ускоряет реакцию и за указанное время позволяет получать дивтор.амиловый эфир щавелевой кислоты и втор.амилбензоат с выходом соответственно 27 и 53%.

Так как бензойная кислота не переходит в водные растворы, продукты реакции смешивались с этиловым спиртом и титровались едким барием.

Сопоставление результатов приведенных в табл. 19 и 20 с таковыми для бутена-2, показывают, что алкилирование щавелевой кислоты пентеном-2 почти не отличается от реакции с бутеном-2, а алкилирование бензойной кислоты пентеном-2 протекает в 2 раза медленнее, чем бутеном-2 при соответствующих условиях.

Алкилирование хлоруксусной кислоты [71]

Для алкилирования применялся пентен-2, полученный дегидратацией пентанола-2 над Al_2O_3. Хлоруксусная кислота, смешанная с пентеном-2 и катализатором $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, не растворялась полностью при комнатной температуре и не давала гомогенной смеси. При нагревании до 51—52° С и энергичном встряхивании кислота полностью растворялась в течение 4 час. с образованием гомогенного раствора, но при охлаждении для взятия пробы с целью определения кислотности кислота моментально выкристаллизовывалась снова. Это обстоятельство не позволило изучить скорость реакции вторым методом. Поэтому были исследованы лишь общие условия реакции и определен выход образующегося втор. амилового эфира хлоруксусной кислоты. Для реакции пентен-2 и хлоруксусная кислота брались в равно молярных отношениях, а эфират фтористого бора в количестве 6%. Реакция проводилась в круглодонной колбочке емкостью 100—150 *мл*, смесь нагревалась в термостате. При температуре 51—52° С и времени 24 час. выход втор.амилового эфира хлоруксусной кислоты составлял 83% от теоретического.

Алкилирование трихлоруксусной кислоты

Скорость реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты пентеном-2 изучалась двумя методами. С пентеном-2, выделенным из кубовых остатков производства СК через бромид, исследования проводились первым методом в ампулах. Результаты опытов приведены в табл. 21, а скорость реакции представлена на рис. 11.

Из результатов опытов видно, что трихлоруксусная кислота алкилируется пентеном-2 в присутствии эфирата фтористого бора при комнатной температуре. Выход втор.амилового эфира трихлоруксусной кислоты при этом составляет 57%. Таким образом,

Таблица 21

Скорость реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты пентеном-2

Взято в реакцию, г			Температура реакции, °С	Время, часы	Выход эфира, %
трихлоруксусной кислоты	пентена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			
2,0608	1,04	0,130	Комнатная	4	24,36
2,0400	0,91	0,170	»	24	56,91
1,9972	0,81	0,130	»	48	55,72
2,0528	0,93	0,142	50	1	75,99
2,0236	0,95	0,166	50	2	79,43
1,9990	0,92	0,155	50	4	71,83
2,0532	0,89	0,163	50	24	71,30
2,1474	0,87	0,161	97	2	68,10
2,0072	0,90	0,173	97	4	63,12
2,0716	1,03	0,173	97	8	64,12
2,0076	0,92	0,167	97	24	59,20

при комнатной температуре реакция алкилирования практически не сопровождается полимеризацией пентена-2.

Повышение температуры ускоряет реакцию, но вместе с этим способствует и полимеризации олефина.

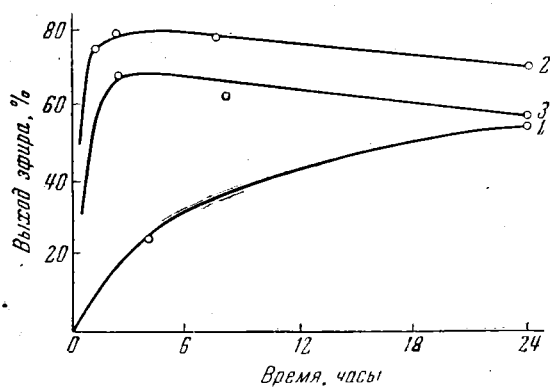


Рис. 11. Скорость реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты пентеном-2 при температуре 20° (*1*), 50° (2) и 97°С (*3*)

Так как при использовании первого метода для всех опытов нельзя создать абсолютно одинаковых условий (количества реагентов и катализатора отдельных опытов не на много, но все же отличаются), то скорость алкилирования трихлоруксусной кислоты

пентеном-2 изучалась и вторым методом. При этом применялся пентен-2, полученный дегидратацией пентенола-2.

При использовании второго метода были получены следующие результаты: 54,46 *г* трихлоруксусной кислоты и 23,33 *г* пентена-2 в присутствии 4,46 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 51° С образуют:

Время, часы	1	2	4	8	10
Выход эфира, % . . .	79,13	79,28	83,11	86,26	86,26

В течение первых двух часов выход эфира в данном случае такой же, как и полученный в ампулах, а при дальнейшем нагревании он непрерывно повышается. Диссоциация эфира, имеющая место в опытах с ампулами при аналогичных условиях, в результате которой выход эфира понижается, здесь не наблюдается.

Подобным образом изучалась также реакция трихлоруксусной кислоты с большим избытком пентена-2, а именно, на моль кислоты бралось 4,5 моля пентена-2. При этом эфир получается еще с более высоким выходом. Так, 27,23 *г* трихлоруксусной кислоты и 51,97 *г* пентена-2 в присутствии 4,85 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре 51° С образуют:

Время, часы	1	4	8	10
Выход эфира, % . . .	86,47	86,94	93,58	95,68

Препаративные опыты по алкилированию трихлоруксусной кислоты пентеном-2, проведенные в стеклянной колбе и железном автоклаве, дали различные результаты. В колбе реакция проходит с образованием более высокого выхода эфира и не сопровождается полимеризацией. В автоклаве стенки сосуда благоприятствуют сильной полимеризации амилена и эфир получается с более низким выходом [67а].

Алкилирование бромуксусной кислоты

Бромуксусная кислота плохо алкилируется пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре и нагревании на кипящей водяной бане. Выход втор.амилового эфира бромуксусной кислоты составляет 8—13% от теоретического. Эфир обладает сильным лактиматорным свойством. При перегонке при атмосферном давлении частично разлагается [67а].

ПОРЯДОК ПРИСОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К ПЕНТЕНУ-2 В ПРИСУТСТВИИ $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Алкилирование органических кислот пентеном-2 может протекать по двум направлениям:

$$CH_3CH_2CH = CHCH_3 + RCOOH \rightarrow \begin{cases} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)OCOR & \text{I} \\ CH_3CH_2CH(C_2H_5)OCOR & \text{II} \end{cases}$$

Для исследования порядка присоединения хлор- и трихлоруксусных кислот к пентену-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ эфиры, полученные из пентена-2 и хлоруксусных кислот, как описано выше, омылялись содой, едким калием или поташом в спиртовом или концентрированном водном растворе многочасовым нагреванием с обратным холодильником. Образовавшиеся при этом спирты высаливались поташом и перегонялись [67а].

Найдено, что при омылении амилхлорацетата и амилтрихлорацетата полученный спирт перегоняется при 118—121° С (до 118° С отгоняется около 10%), имеет: d_{20}^{20} 0,8172; n_D^{17} 1,4098 и, следовательно, является метилпропилкарбинолом, который, по литературным данным, имеет: т. кип. 118,5—119,5°; d_4^{20} 0,8103; n_D^{20} 1,4052 [72]. Осторожным окислением этого спирта, подкисленным бихроматом калия, при хорошем охлаждении получается метилпропилкетон с т. кип. 100—102° С; d_{20}^{20} 0,8049; n_D^{19} 1,3900.

Эти данные позволяют считать, что органические кислоты присоединяются к пентену-2 в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ по правилу Зайцева — Вагнера с образованием эфиров метилпропилкарбинола по схеме I. Частично присоединение идет, вероятно, и по схеме II с образованием эфиров диэтилкарбинола (около 10%).

АЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ГЕКСЕНОМ-2

Гексен-2 образуется в производстве дивинила по способу С. В. Лебедева и содержится в кубовых остатках в количестве 0,5% на разложенный этиловый спирт [73]. Обычно его выделяют из кубовых остатков многократной разгонкой фракции с т. кип. 60—70° С и обработкой ее сернистым ангидридом [74, 75].

Как показал С. В. Завгородний [67а], гексен-2, выделенный из кубовых остатков фракционированием, очень плохо алкилирует уксусную и хлоруксусную кислоты в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Основными продуктами реакции являются жидкие полимеры, а выход эфиров составляет 4—5%.

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ЦИКЛОГЕКСЕНОМ

По циклоалкилированию органических кислот циклоолефинами в литературе имеются данные только для циклогексена и метил-Δ^1-циклогексена. Последний, по данным М. Н. Тиличенко [68], алкилирует трихлоруксусную кислоту, как и третичные олефины, в отсутствие катализаторов.

Реакция циклогексена с органическими кислотами при высоких температурах исследована Брюнелем [76]. Вундерли и Сова [77] изучили циклоалкирование уксусной кислоты циклогексеном

в присутствии свободного фтористого бора, а М. Н. Тиличенко [68] в присутствии хлористых солей металлов и фосфорной и серной кислот. Суэрн и др. [78] для реакции HCOOH с циклогексеном в качестве катализатора применяли комплекс $BF_3 \cdot CH_3COOH$. С. В. Завгородним изучена скорость реакции циклоалкилирования уксусной и трихлоруксусной кислот циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ без растворителей [79] и в растворителях — бензоле, четыреххлористом углероде и ацетоне [80], а также циклоалкилирование бромуксусной кислоты циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [81]. Полученные результаты приводятся ниже.

Циклоалкилирование уксусной кислоты

Уксусная кислота и циклогексен не смешиваются друг с другом. При встряхивании они эмульгируют, но при стоянии смесь разделяется на два бесцветных слоя. Прибавленный к ним эфират фтористого бора быстро проходит верхний углеводородный слой и смешивается с кислотой. Ввиду того, что не происходит образования гомогенной смеси, исключается возможность отбора проб по ходу реакции. Поэтому реакция изучалась первым методом, т. е. в ампулах. Как показывают данные табл. 22, химическая активность циклогексена по отношению к уксусной кислоте является средней между бутеном-2 и пентеном-2.

Таблица 22

Скорость реакции циклоалкилирования уксусной кислоты циклогексеном при 96—97° С

Взято в реакцию, *г*			Время, часы	Выход эфира, %
уксусной кислоты	циклогексена	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$		
1,0420	1,45	0,211	1	17,47
1,0428	1,47	0,209	4	35,68
1,0538	1,47	0,213	20	52,63
1,0834	1,49	0,210	28	55,90
1,0434	1,45	0,208	46	56,26
1,0712	1,47	0,213	73	60,49
1,0834	1,49	0,212	118	61,56

Реакция алкилирования уксусной кислоты циклогексеном при 97° С протекает почти аналогично реакции с бутеном-2, бутеном-1 и пентеном-2. Для всех указанных углеводородов характерным является быстрое алкилирование уксусной кислоты при 97° С в течение первых 4—8 час. и очень медленное в последую-

щие часы. Но, если в случае олефинов предел эфирообразования достигается к 24 час., то для циклогексена он не был получен даже в течение 118 час.

Циклоалкилирование трихлоруксусной кислоты

С. В. Завгородним [79] было показано, что равномолекулярная смесь трихлоруксусной кислоты и циклогексена в бензоле, нагретая 2,5 час. при 62—63° С и оставленная в течение 24 суток при комнатной температуре, не меняет кислотности и не образует эфира. После прибавления к этой же смеси небольших количеств эфирата фтористого бора трихлоруксусная кислота циклоалкилируется циклогексеном и при комнатной температуре образует циклогексилтрихлорацетат с выходом 10,4, 18,9 и 33,3% соответственно за время 33, 124 и 388 час. от начала прибавления $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Скорость реакции циклоалкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ без растворителя изучалась вторым методом.

Ниже приводятся результаты, полученные нагреванием при 51—52° смеси: 16,53 *г* трихлоруксусной кислоты, 8,06 *г* циклогексена и 4,21 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Время, часы	1	3	14	25	34
Выход эфира, % . . .	79,69	80,39	84,70	85,66	87,88

Приведенные данные показывают, что циклогексен и трихлоруксусная кислота в равномолекулярных отношениях в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ дают весьма высокий выход циклогексилтрихлорацетата. Однако, ход этой реакции иной, чем реакции алкилирования трихлоруксусной кислоты бутеном-2 и пентеном-2 при той же температуре (см. рис. 6).

Изучена также скорость реакции трихлоруксусной кислоты с двойным избытком циклогексена при температуре 51—52°. Найдено, что в таких условиях циклогексиловый эфир трихлоруксусной кислоты в течение 1 часа образуется с выходом 68, 85%, а через 3 часа является количественным и таким остается на протяжении 34 час.

Циклоалкилирование бромуксусной кислоты

Циклогексен легко и при относительно мягких условиях циклоалкилирует бромуксусную кислоту в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с образованием циклогексилбромацетата при 50—51° и времени 6 час. с выходом 78% [67а].

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ЦИКЛОГЕКСЕНОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Известные исследования о влиянии растворителей на реакцию между олефинами и карбоновыми кислотами почти исключительно относятся к некаталитической реакции триметилэтилена с трихлоруксусной кислотой [9, 82—84]. Влияние растворителей на каталитически протекающие реакции указанного типа изучено впервые С. В. Завгородним [80] на примере реакции уксусной и трихлоруксусной кислот с циклогексеном в присутствии эфирата фтористого бора в растворителях: бензоле, четыреххлористом углероде и ацетоне. Изучалась скорость реакции в этих условиях вторым методом. Циклогексен и кислоты употреблялись в равномолекулярных отношениях. Эфират фтористого бора применялся в количестве 3—8%. Параллельно проводились две серии опытов. В одной из них разбавление реакционной смеси растворителем доводилось до увеличения объема смеси в 2 раза. Ниже приводятся экспериментальные данные.

Циклоалкилирование уксусной кислоты в бензоле

В двух опытах были взяты одинаковые количества циклогексена, уксусной кислоты и эфирата фтористого бора. Разница заключалась только в количестве растворителя — бензола, которого во втором опыте было взято в 3 раза больше. Реакция проводилась при температуре 90—92° С. Результаты первого опыта приведены в табл. 23, а второго — в табл. 24.

Из опытных данных следует, что циклоалкилирование уксусной кислоты в растворителе бензоле проходит медленнее, чем та

Таблица 23

Скорость реакции циклоалкилирования уксусной кислоты циклогексеном в бензоле

(В реакцию взято 12,02 *г* уксусной кислоты, 16,46 *г* циклогексена и 3,89 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ Смесь разбавлена бензолом по объему в 2 раза. Т-ра опыта 90—92 °С)

Время от начала смешения компонентов, часы	Количество CH_3COOH в 2 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CH_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,3169	0,0000	0,00
1	0,2987	0,0181	5,74
2	0,2854	0,0315	9,94
4	0,2629	0,0540	17,04
8	0,2235	0,0934	29,47
12	0,2028	0,1141	36,01

Таблица 24

Скорость реакции циклоалкилирования уксусной кислоты циклогексеном в бензоле

(В реакцию взято 12,06 *г* уксусной кислоты, 16,55 *г* циклогексена, 4,20 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Объем смеси доведен бензолом до 140 *мл*. Т-ра опыта 90—92 °С)

Время от начала смешения компонентов, часы	Количество CH_3COOH в 2 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CH_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,1577	0,0000	0,00
1	0,1431	0,0146	9,26
2	0,1382	0,0195	12,37
4	0,1336	0,0241	15,28
8	0,1207	0,0370	23,46
12	0,1146	0,0431	27,33

же реакция в соответствующих условиях без растворителя и тем медленнее, чем больше разбавление смеси растворителем.

Циклоалкилирование трихлоруксусной кислоты в бензоле

33,06 *г* трихлоруксусной кислоты растворялись в 40 *мл* бензола. Из общего объема 60 *мл* гомогенной смеси бралось 2 *мл* для определения начальной концентрации кислоты, а к 58 *мл* прибавлялись 4 *мл* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и 20 *мл* циклогексена. Из 82 *мл*

Таблица 25

Скорость реакции циклоалкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном в бензоле

(Т-ра опыта 30—31 °С)

Время от начала смешения компонентов, часы	Количество CCl_3COOH в 1 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CCl_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,2833	0,0000	0,00
1	0,1493	0,1340	47,30
2	0,1183	0,1650	58,24
4	0,8398	0,1993	70,36
8	0,0611	0,2222	78,43
13	0,0480	0,2353	83,04
25	0,0350	0,2483	87,66
48	0,0219	0,2614	92,27

полученной смеси 36 *мл* брались для первого опыта, а к оставшимся 46 *мл* прибавилось еще 46 *мл* бензола, и смесь объемом 92 *мл* использовалась для второго опыта. Оба опыта проводились при 30—31° С. Результаты первого опыта представлены в табл. 25, а второго — в табл. 26.

Таблица 26

Скорость реакции циклоалкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном в бензоле

(Т-ра опыта 30—31° С)

Время от начала смешения компонентов, часы	Количество CCl_3COOH в 2 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CCl_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,2850	0,0000	0,00
1	0,1918	0,0931	32,69
2	0,1559	0,1291	45,30
4	0,1395	0,1454	51,03
8	0,1167	0,1683	59,06
13	0,0807	0,2042	71,67
25	0,0578	0,2271	79,70
48	0,0382	0,2467	86,58

Эти опыты показывают, что трихлоруксусная кислота с циклогексеном в растворителе бензоле при температуре 30—31° С образует эфир с такой же скоростью, как и без растворителя при температуре 52° С. Увеличение объема смеси за счет растворителя ведет к уменьшению выхода эфира. Кроме того, присутствие растворителя способствует более спокойному протеканию процесса.

Циклоалкилирование трихлоруксусной кислоты в четыреххлористом углероде

К 33,06 *г* трихлоруксусной кислоты прибавлялись 40 *мл* четыреххлористого углерода. При многократном встряхивании кислота растворялась с образованием прозрачного гомогенного раствора. Из общего объема смеси в 59,5 *мл* брались 2 *мл* для определения концентрации кислоты, а в 57,5 *мл* прибавились 4 *мл* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и 20,5 *мл* циклогексена. Половина такой смеси бралась для первого опыта, а половина разбавлялась равным объемом четыреххлористого углерода до 82 *мл* и использовалась во втором опыте. После определения начальных концентраций кислоты реакция проводилась также, как и с бензолом. Результаты опытов с большой концентрацией кислоты представлены в табл. 27, а результаты опытов с меньшей концентрацией в табл. 28.

Таблица 27

Скорость реакции циклоалкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном в CCl_4

(Т-ра опыта 30—31 °С)

Время от начала смешения компонентов, часы	Количество CCl_3COOH в 1 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CCl_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,2608	0,0000	0,00
1	0,1812	0,0796	29,83
4	0,1742	0,0866	33,21
8	0,1317	0,1291	49,50
12	0,1072	0,1536	58,90
24	0,0712	0,1895	72,68
47	0,0533	0,2075	79,57

Таблица 28

Скорость реакции циклоалкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном в CCl_4

(Т-ра опыта 30—31° С)

Время от начала смешения компонентов, часы	Количество CCl_3COOH в 2 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CCl_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,2804	0,0000	0,00
1	0,2510	0,0294	10,49
2	0,2412	0,0392	13,99
4	0,2166	0,0637	22,73
8	0,1807	0,0997	35,55
12	0,1480	0,1324	47,21
24	0,0859	0,1944	69,35
47	0,0533	0,2271	81,00

При употреблении четыреххлористого углерода скорость реакции образования циклогексилового эфира трихлоруксусной кислоты и общий выход последнего при одинаковых условиях ниже, чем с бензолом. Чем больше разбавление смеси растворителем, тем медленнее реакция. Разница в выходе эфира для двух смесей, большая вначале, по мере увеличения времени ведения реакции постепенно уменьшается. От 19% за 1 час она снижается до 3% к 24 час., а через 47 час. при большом разбавлении выход эфира становится даже несколько больше, чем за то же время при меньшем разбавлении.

Циклоалкилирование трихлоруксусной кислоты в ацетоне

Для реакции было взято 33,06 *г* трихлоруксусной кислоты, 40 *мл* ацетона, 4,22 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и 16,19 *г* циклогексена. Из полученной смеси брался 1 *мл* для определения начальной кислотности. Половина смеси использовалась в первом опыте, а оставшаяся часть разбавлялась 41,5 *мл* ацетона и с нею ставился второй опыт.

Результаты первого опыта представлены в табл. 29, а второго — в табл. 30.

Таблица 29

Скорость реакции циклоалкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном в ацетоне

(Т-ра опыта 30—31° С)

Время от начала смешения компонентов	Количество CCl_3COOH в 1 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CCl_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,3620	0,0000	0,00
1 ч.	0,3620	0,0000	0,00
2 ч.	0,3620	0,0000	0,00
4 ч.	0,3620	0,0000	0,00
9 ч.	0,3620	0,0000	0,00
21 ч. 16 м.	0,3620	0,0000	0,00
46 ч. 30 м.	0,3557	0,0163	4,28
71 ч. 49 м.	0,3557	0,0163	4,28
123 ч. 20 м.	0,3359	0,0261	6,85

Приведенные данные показывают, что различные растворители оказывают неодинаковое влияние на реакцию трихлоруксусной кислоты с циклогексеном в присутствии эфирата фтористого бора.

Бензол в первые 12 час. замедляет скорость реакции, но после 12 час. выявляется положительная роль этого растворителя — реакция циклоалкилирования протекает более гладко и с большим выходом эфира. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что с углублением реакции начинает усиливаться процесс полимеризации циклогексена под действием эфирата фтористого бора, а наличие растворителя — бензола снижает полимеризацию. Разбавление реакционной смеси растворителем в 2 раза еще больше понижает скорость реакции, однако и в этом случае выход эфира остается довольно высоким.

Таблица 30

Скорость реакции циклоалкилирования трихлоруксусной кислоты циклогексеном в ацетоне

(Т-ра опыта 30—31° С)

Время от начала смешения компонентов	Количество CCl_3COOH в 2 *мл* пробы, *г*	Количество прореагировавшей CCl_3COOH, *г*	Выход эфира, %
0	0,3820	0,0000	0,00
1 ч. 4 м.	0,3820	0,0000	0,00
2 ч. 10 м.	0,3820	0,0000	0,00
4 ч.	0,3820	0,0000	0,00
8 ч. 53 м.	0,3820	0,0000	0,00
21 ч. 16 м.	0,3787	0,0033	0,86
46 ч. 30 м.	0,3722	0,0098	2,57
71 ч. 49 м.	0,3657	0,0163	4,28
123 ч. 20 м.	0,3461	0,0359	9,41

Четыреххлористый углерод значительно больше понижает скорость реакции, но характер его действия такой же, как и бензола, т. е. в этом случае также сказывается эффект разбавления реакционной смеси и этим создаются условия для более медленной реакции. С течением времени реакция постепенно углубляется и эфир образуется с высоким выходом. Растворитель ацетон ингибирует реакцию циклоалкилирования. На протяжении 20 час. кислотность смеси остается постоянной. При дальнейшем ведении реакции кислотность понемногу уменьшается и становится заметным образование эфира. В данном случае ацетон, вероятно, сольватирует активный полярный комплекс, образованный фтористым бором с кислотой и, таким образом, дезактивирует катализатор или сильно снижает его активность.

Во всех опытах принималось, что неоттитрованная трихлоруксусная кислота идет исключительно на образование сложного эфира с циклогексеном, и по убыли кислоты определялась скорость образования циклогексилового эфира трихлоруксусной кислоты. Совершенно не учитывались другие причины, помимо этерификации, вследствие которых кислота могла убывать из смеси. Чтобы не было сомнений в правильности проведенных опытов и расчетов, изучено постоянство титров трихлоруксусной кислоты в исследованных растворителях при комнатной температуре [80].

Результаты приводятся в табл. 31.

Таблица 31

Отношение CCl_3COOH к бензолу, четыреххлористому углероду и ацетону

Растворитель	Взято		Пошло барита для титрования 1 *мл* смеси в среднем, *мл*			
	CCl_3COOH, *г*	растворителя, *мл*	в начале смешения	через 3 ч. 40 м.	через 22 ч. 30 м.	через 45 ч. 35 м.
Бензол	3,32	20	4,35	4,45	4,50	4,45
Четыреххлористый углерод	1,16	9	3,55	3,60	3,55	3,70
Ацетон	3,37	20	4,85	4,85	4,75	5,00

Из данных табл. 31 видно, что растворители — бензол, четыреххлористый углерод и ацетон при комнатной температуре в течение 45 час. не понижают титра трихлоруксусной кислоты и, следовательно, вся неоттитрованная кислота должна быть отнесена за счет образования эфира. Отдельные отклонения в количестве пошедшего на титрование едкого бария выражаются в сотых долях миллилитра и объясняются допустимой ошибкой опыта.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ СО СТИРОЛОМ

Стирол как реагент давно привлекал внимание исследователей. Было интересно изучить реакцию его с органическими кислотами в присутствии фтористого бора и его молекулярных соединений. Допускалось, что кислоты будут взаимодействовать со стиролом по правилу Марковникова и образовывать сложные эфиры по схеме:

$$C_6H_5CH = CH_2 + RCOOH \rightarrow C_6H_5CH\,(CH_3)\,OCOR.$$

Но так как BF_3 и его молекулярные соединения ведут себя в подобных реакциях не только как алкилирующие, но и полимеризирующие катализаторы, а стирол относится к олефинам, способным к весьма легкой полимеризации, то прежде всего было изучено отношение стирола к эфирату фтористого бора [67а]. Установлено, что $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ мгновенно вызывает полимеризацию стирола при комнатной температуре. При прибавлении к стиролу 2—3 капель $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре полимеризация начинается моментально, проходит очень бурно со вскипанием и сразу получается твердый прозрачный полимер, который легко ломается и растирается в белый порошок.

Если к стиролу прибавить $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при —10° С, а через 3—4 часа удалить охлаждение и оставить смесь при комнатной температуре, то он через сутки превращается в твердый прозрачный полимер, который легко растирается в белый порошок с т. пл. 160—165° С, плохо растворимый в бензоле, не растворимый в этиловом эфире и этиловом спирте. Попытки определить его молекулярный вес криоскопически не привели к положительному результату.

Исследование реакции стирола с уксусной, трихлоруксусной и бромуксусной кислотами в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 + H_2SO_4$ и BF_3 + 75%-ная H_3PO_4 показало, что и в данном случае указанные катализаторы ведут себя как сильные полимеризующие агенты. Поэтому полимеризация стирола при взаимодействии его с органическими кислотами является главной, а при повышенных температурах единственной реакцией. Полимеры стирола в основном представлены жидкими димерами, тримерами и тетрамерами. Твердые же полимеры более высокого молекулярного веса получаются в значительных количествах только в реакции с галоидуксусными кислотами.

Из продуктов присоединения кислот к стиролу выделен в сравнительно чистом виде α-фенилэтиловый эфир бромуксусной кислоты [67а].

По данным Коффмана [85], CH_3COOH со стиролом в присутствии BF_3 образует ацетаты общей формулы $H(CH_2CHC_6H_5)_nOCOCH_3$.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ГАЛОИДОЛЕФИНАМИ

Реакция галоидолефинов с органическими карбоновыми кислотами в литературе совершенно не описана. Как показали исследования в этой области С. В. Завгороднего [67а], галоидозамещенные олефины с галоидом не при двойной связи являются менее реакционноспособными, чем соответствующие, незамещенные олефины. Особенно малоактивной в отношении кислот является двойная связь галоидаллилов.

Бромистый и иодистый аллилы не алкилируют уксусную кислоту в присутствии 3—4% эфирата фтористого бора при нагревании в течение 8 час. на кипящей водяной бане.

Бромуксусная кислота легче расщепляет диэтиловый эфир, который вводится в реакцию с фтористым бором, чем алкилируется бромистым аллилом. Например, 27,4 *г* бромуксусной кислоты, 26 *г* бромистого аллила и 2,7 *г* эфирата фтористого бора, нагретые в течение 20 час. на кипящей водяной бане, дают 2 *г* этилового эфира бромуксусной кислоты.

Трихлоруксусная кислота алкилируется бромистым аллилом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и H_2SO_4 сравнительно легко. При нагревании на кипящей водяной бане в течение 4 час. смеси трихлоруксусной кислоты, бромистого аллила, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и

концентрированной серной кислоты получается бромизопропиловый эфир трихлоруксусной кислоты с выходом 19,3% от теоретического.

Бромистый кротил с трихлоруксусной кислотой в присутствии эфирата фтористого бора при температуре кипящей водяной бани образует γ-бромвтор. бутилтрихлорацетат с выходом 25% от теоретического.

Эфират фтористого бора, как указывалось на стр. 38—40, является прекрасным полимеризующим агентом для изобутилена, поэтому кислоты не образуют эфиров с этим олефином в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре 60° С и выше.

Представляло интерес ввести в молекулу изобутилена галоид, не нарушая его структуры, и изучить взаимодействие такого галоидолефина с кислотами в присутствии того же катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. С этой целью изучена реакция уксусной кислоты с хлористым изобутиленом [86]. Найдено, что введение хлора в изобутилен понижает способность его к полимеризации и к присоединению органических кислот в присутствии эфирата фтористого бора. Поэтому реакцию с этим олефином можно проводить даже при повышенной температуре. При нагревании, например, до 70—80° С в течение 9,5 час. смеси хлористого изобутилена, уксусной кислоты и эфирата фтористого бора получается хлоризобутилацетат с выходом 29,5% от теоретического.

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С АЛКОКСИОЛЕФИНАМИ

С целью расширения исследования в области алкилирования органических кислот замещенными олефинами С. В. Завгородним изучена реакция алкоксиолефинов с органическими кислотами в присутствии эфирата фтористого бора. Допускалось, что такие соединения, как винилалкиловые и аллилалкиловые эфиры, в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, подобно олефинам, будут присоединять органические кислоты по месту двойной связи и образовывать соответствующие соединения по одному из следующих уравнений:

$$\text{I. } CH_2 = CHOR + R'COOH \rightarrow CH_3CH(OR)(OCOR')$$

$$\text{II. } CH_2 = CHCH_2OR + R'COOH \rightarrow ROCH_2CH(CH_3)(OCOR')$$

М. Ф. Шостаковский с сотрудниками показал, что винилалкиловые эфиры действительно присоединяют органические кислоты в присутствии ортофосфорной кислоты или без катализатора и образуют по уравнению I неполные ацилали почти с количественным выходом [87, 88].

Применение для этой реакции в качестве катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ показало, что эфират фтористого бора является сильным полимеризующим агентом винилалкиловых эфиров. На

Таблица 32

Взаимодействие винилалкиловых эфиров с органическими кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Реагенты				$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, г	Условия реакции		Полученный эфир		Остаток смолы после перегонки, г
алкилвиниловые эфиры		кислоты							
формула	г	формула	г		температура, °C	время, часы	формула	выход, % от теорет.	
$CH_2=CHOC_2H_5$	7,2	CH_3COOH	6,4	0,50	—10 Комнатная	3 24	$CH_3COOC_2H_5$	85,8	2,6
$CH_2=CHOC_2H_5$	7,3	CH_3COOH	12,5	0,86	—10 Комнатная	3 24	$CH_3COOC_2H_5$	77,4	2,6
$CH_2=CHOC_4H_9$	10,2	CH_3COCH	6,4	0,42	—10 Комнатная	2 24	$CH_3COOC_4H_9$	74,6	2,8
$CH_2=CHOC_4H_9$	10,0	CH_3COOH	6,3	0,70	—10 Комнатная	2 24	$CH_3COOC_4H_9$	77,3	2,8
$CH_2=CHOC_2H_5$	17,2	$CH_2ClCOOH$	19,1	1,00	— 8 Комнатная	1 5	$CH_2ClCOOC_2H_5$	56,9	7,3
$CH_2=CHOC_4H_9$	20,5	$CH_2ClCOOH$	19,1	0,97	97 97 Комнатная	1,5 1,5 7	$CH_2ClCOOC_4H_9$	65,9	10,0
$CH_2=CHOC_2H_5$	7,2	CCl_3COOH	16,4	—	— 8 Комнатная	3 24	Без катализатора реакция не проходит	0,0	—
$CH_2=CHOC_2H_5$	7,2	CCl_3COOH	16,4	0,35	— 8 Комнатная	3 12	$CCl_3COOC_2H_5$	30,0	—

10—20 *г* эфира достаточно 1—2 капель $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, чтобы вызвать энергичную полимеризацию. Поэтому в результате различных вариаций приготовления реакционной смеси была разработана следующая методика изучения реакции алкилвиниловых эфиров с органическими кислотами [89]. В колбочку или широкую пробирку помещались реагенты, смесь охлаждалась до — 10° С и из капельной воронки, конец которой доходил почти до дна колбочки, прибавлялся по каплям $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Быстро темнеющая смесь оставлялась 2—3 часа при температуре от —10 до +8° С, затем в течение нескольких часов при комнатной температуре и перегонялась без предварительной обработки, или обрабатывалась 40%-ным раствором поташа, водой, сушилась безводным поташом, а затем фракционировалась.

Как показали исследования, вилиалкиловые эфиры не присоединяют органические кислоты в присутствии 3—4% $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре и при нагревании на кипящей водяной бане, но расщепляются ими и образуют главным образом алкиловые эфиры соответствующих кислот. Выход эфиров тем выше, чем слабее кислота, как это видно из опытов, суммированных в табл. 32 [89].

Изучение реакции метил-, этил- и изопропилаллиловых эфиров с уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной и бромуксусной кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ показало, что и в данном случае органические кислоты не присоединяются по месту двойной связи аллиловых эфиров, а расщепляют их и дают в качестве основных продуктов алкиловые эфиры карбоновых кислот и аллиловый алкоголь [89].

В отличие от реакции винилалкиловых эфиров, с аллиловыми эфирами выходы алкиловых эфиров тем выше, чем сильнее кислота. В ряду метил-, этил- и изопропилаллиловых эфиров расщепление протекает тем легче, чем меньше алкильный радикал. Так, аллилметиловый эфир с бромуксусной кислотой в присутствии 4% $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при нагревании в течение 4 час. на кипящей водяной бане образует метилбромацетат с выходом 68,7%, а аллилэтиловый эфир в подобных условиях, но в течение 6 час. дает этилбромацетат с выходом 42,8% от теоретического. Аллилизопропиловый эфир с трихлоруксусной кислотой в присутствии 7% $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при нагревании в течение 6 час. на кипящей водяной бане дает изопропилтрихлорацетат с выходом 28,4% от теоретического.

Реакции изучались вторым методом, т. е. готовилась смесь реагентов и катализатора, титрованием едким барием определялась начальная кислотность и реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане. Через определенное время отбирались пробы и титрованием определялась убыль кислоты. Использовался также весовой (препаративный) метод. Результаты суммированы в табл. 33.

Таблица 33

Взаимодействие аллилалкиловых эфиров с органическими кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Реагенты				$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, г	Время реакции, часы	Полученные эфиры	
аллилалкиловые эфиры		кислоты				% от теорет.	название
формула	г	формула	г				
$CH_2{=}CHCH_2OCH_3$	12,0	$CH_2BrCOOH$	14,0	1,0	4	68,7*	Метилбромацетат
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5$	15,1	CH_3COOH	10,7	1,9	2	37,9	Этилацетат
					6	38,8	»
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5$	17,7	$CH_2ClCOOH$	18,9	2,6	2	45,2	Этилхлорацетат
					4	46,5	»
					8	48,1	»
					23	48,1	»
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5$	17,6	CCl_3COOH	32,7	2,3	2	54,1	Этилтрихлорацетат
					4	54,3	»
					9	54,5	»
					16	56,7	»
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5$	11,1	CCl_3COOH	20,5	1,5	9	48,6*	Этилтрихлорацетат
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5$	17,9	$CH_2BrCOOH$	27,8	2,3	2,5	35,4	Этилбромацетат
					6,5	42,8	»
					14	42,8	»
					24	39,5	»
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5$	8,6	$CH_2BrCOOH$	14,7	1,0	2,5	35,5*	Этилбромацетат
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5$	8,6	$CH_2BrCOOH$	14,4	1,0	5	42,0*	Этилбромацетат
$CH_2{=}CHCH_2OC_3H_7$-*изо*	8,4	CCl_3COOH	13,7	3,0	6	28,4	Изопропилтрихлорацетат

*. Входы определены на основании препаративных опытов весовым методом.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Необычное поведение винил- и аллилалкиловых эфиров в реакции с органическими кислотами в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ навело на мысль изучить взаимодействие алкиловых эфиров с органическими кислотами в присутствии того же катализатора. Для этой цели был избран в качестве основного реагента эфират фтористого бора и изучена реакция его с уксусной, хлоруксусной и бромуксусной кислотами и показано, что диэтиловый эфир в виде молекулярного соединения с BF_3, подобно винил- и аллилалкиловым эфирам, но при более жестких условиях, расщепляется органическими кислотами с образованием соответствующих сложных эфиров [90].

Степень расщепления зависит от кислоты и повышается от уксусной к бромуксусной и хлоруксусной кислотам. Так, например, эфират фтористого бора с уксусной кислотой в отношениях 1 : 2 при нагревании в течение 20 час. на кипящей водяной бане образует этилацетат с выходом 21%. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты в аналогичных условиях получается с выходом 32%. При нагревании $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с бромуксусной кислотой в течение 6 час. при температуре 135—145° С получается этиловый эфир бромуксусной кислоты с выходом 52%.

По данным Ньюлэнда и сотрудников [91], диэтиловый, дибутиловый и диизоамиловый эфиры с уксусной, пропионовой, коричной и бензойной кислотами в присутствии BF_3 образуют этилацетат, этилпропионат, этиловый эфир коричной кислоты, бутилацетат, изоамилпропионат и изоамилбензоат с выходом соответственно 47, 54, 43, 40, 32 и 21%. В 1957 г. Р. М. Флид, А. Н. Протасова и Е. А. Трахтенберг опубликовали свои данные о получении сложных эфиров взаимодействием алкиловых эфиров с уксусной, пропионовой и масляной кислотами [92]. Авторы, вероятно, не были знакомы с исследованиями Ньюлэнда и С. В. Завгороднего, а поэтому неправильно утверждают, что «подобная реакция в литературе еще не описана».

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ДИВИНИЛОМ

По данным А. А. Петрова [93], дивинил присоединяет одну молекулу уксусной кислоты в присутствии солей ртути и образует ацетат метилвинилкарбинола с очень маленьким выходом.

С. В. Завгородним изучено взаимодействие дивинила с органическими кислотами в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [67а]. Реакция изучалась в запаянных ампулах. Найдено, что дивинил в присутствии 3% $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ не полимеризуется при комнатной температуре в течение 2—3 дней. При продолжительном стоянии в присутствии этого катализатора превращается в очень вязкую

липкую каучукоподобную массу молочного цвета, которая не растворяется в этиловом эфире и не претерпевает заметных изменений при стоянии в открытой колбочке в течение 2,5 лет.

Муравьиная, уксусная и бромуксусная кислота с дивинилом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре не реагируют. При нагревании на кипящей водяной бане указанные кислоты присоединяются к дивинилу в 1, 2-положения и образуют формиат, ацетат и бромацетат метилвинилкарбинола с выходом соответственно 11, 16 и 32%. Хлоруксусная кислота и дивинил с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в четыреххлористом углероде при комнатной температуре образуют хлорацетат метилвинилкарбинола с выходом 22%. При нагревании смеси хлоруксусной кислоты, дивинила и эфирата фтористого бора при 80° С в течение 2 час. дивинил количественно полимеризуется в каучук. Трихлоруксусная кислота настолько повышает полимеризующие свойства эфирата фтористого бора, что дивинил с этой кислотой даже при комнатной температуре количественно превращается в твердый полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов. ЖРХО, 17, 459 (1885).
2. Д. П. Коновалов. ЖРХО, 19, 616 (1887).
3. Н. А. Меншуткин. ЖРХО, 10, 367 (1878).
4. Н. А. Меншуткин. ЖРХО, 14, 292 (1882).
5. Н. А. Меншуткин, Д. Н. Коновалов. Ber., 17, 1361 (1882).
6. Д. П. Коновалов. ЖРХО, 18, 346 (1886).
7. Д. П. Коновалов. ЖРХО, 17, 373 (1885).
8. Д. П. Коновалов. ЖРХО, 20, 586 (1888).
9. W. Nernst, C. Hohmann. Z. Phys. chem., 11, 352 (1893).
10. И. Л. Кондаков. ЖРХО, 25, 439 (1893).
11. И. Л. Кондаков. ЖРХО, 24, 309 (1892).
12. A. Behal, A. Desgrez. C. r., 114, 676 (1892).
13. Пат. США 1951747 (1934); Zbl., 2, 512 (1934).
14. Англ. пат. 323748 (1929); Zbl., 1, 3104 (1930).
15. Англ. пат. 334228 (1930); Zbl., 1, 152 (1931).
16. Пат. США 1365050 (1921); Zbl., 2, 1060 (1921).
17. Пат. США 1365051 (1921); Zbl., 2, 1060 (1921).
18. Пат. США 1365052 (1921); Zbl., 2, 1060 (1921).
19. Пат. США 1979515, 1979516 (1934).
20. Пат. США 1836135 (1931); Zbl., 2, 1692 (1932).
21. Пат. США 2169227 (1939); Zbl., 2, 4088 (1939).
22. Пат. США 2079652 (1937); Zbl., 2, 2261 (1937).
23. Герм. пат. 372717 (1923); Zbl., 4, 660 (1923).
24. Пат. США 1877291 (1932); Zbl., 1, 1352 (1933).
25. Пат. США 1915308 (1933); Zbl., 2, 2192 (1933).
26. T. W. Evans, K. R. Edlung, M. D. Taylor. Ind. Eng. Chem., 30, 55 (1938).
27. Пат. США 1929870 (1933); Zbl., 1, 287 (1934).
28. Пат. США 2598263 (1952); С. А., 47, 7539 (1953).
29. Франц. пат. 1111222 (1956); РЖХим., 1958, 47699.
30. В. В. Пигулевский, Н. Рудакова. Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, вып. 3. М., ОНТИ, Химтеорет, 1936, стр. 260.
31. В. В. Пигулевский, Н. Рудакова. Там же, стр. 269.

32. G. F. Bloomfield. J. Chem. Soc., 1953, 3329.
33. J. Rockett. J. Am. Chem. Soc., 77, 3191 (1955).
34. Англ. пат. 319205 (1929); Zbl., 1, 736 (1930).
35. Франц. пат. 778418 (1934).
36. Франц. пат. 710846 (1931); Zbl., 1, 289 (1932).
37. Франц. пат. 774742 (1934).
38. Франц. пат. 746463 (1933); Zbl., 2, 1584 (1933).
39. Франц. пат. 752038 (1933).
40. Пат. США 1894662 (1933); Zbl., 1, 2768 (1933).
41. Англ. пат. 402060 (1933); Zbl., 1, 2195 (1934).
42. Пат. США 2093695 (1937); Zbl., 1, 181 (1938).
43. Пат. США 2174985 (1935).
44. Англ. пат. 485108 (1936); Zbl., 2, 2350 (1938).
45. W. H. Urry, E. S. Huyser. J. Am. Chem. Soc., 75, 4876 (1953).
46. T. B. Dorris, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 56, 2689 (1934).
47. W. I. Croxall, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 56, 2054 (1934).
48. W. I. Croxall, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 57, 1549 (1935).
49. F. J. Sowa, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 58, 271 (1936).
50. T. B. Dorris, F. J. Sowa. J. Am. Chem. Soc., 60, 358 (1938).
51 W. I. Croxall, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland. J. Org. Chem., 2, 253 (1937).
52. Англ. пат. 481909 (1938); Zbl., 2, 952 (1938).
53. Герм. пат. 745802 (1943); C. A., 40, 1176 (1946).
54. J. Schaefer, L. Doub. J. Am. Chem. Soc., 71, 3564 (1949).
55. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, 10, вып. 2, 41 (1938).
56. Пат. США 2253525 (1941); C. A., 35, 7975 (1941).
57. Пат. США 2414999 (1947); C. A., 41, 3479 (1947).
58. Пат. США 2415000 (1947); C. A., 41, 3479 (1947).
59. Пат. США 2415171 (1947); C. A., 41, 3112 (1947).
60. Пат. США 2397498 (1943); C. A., 40, 3776 (1946).
61. Датск. пат. 65636 (1950); C. A., 40, 7058 (1950).
62. Пат. США 2507472 (1950); C. A., 44, 8367 (1950).
63. Пат. США 642357 (1950); C. A., 45, 3871 (1951).
64. Пат. США 2444129 (1948); C. A., 42, 7328 (1948).
65. R. D. Morin, A. E. Bearse. Ind. Eng. chem., 43, 1596 (1951).
66. С. В. Завгородний. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 872.
67. Т. Д. Алдошин. ЖОХ, 8, 1385 (1938).
67а. С. В. Завгородний. Докторская диссертация. М., ИОХ АН СССР, 1952.
68. М. Н. Тиличенко. ЖОХ, 20, 2152 (1950).
69. А. А. Прянишников, З. Ф. Шахова. ЖОХ, 2, 821 (1932).
70. В. П. Краузе. Синтетический каучук, 2, 50 (1934).
71. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, 13, 13 (1945).
72. И. Хейльброн, Г. М. Бэнбери. Словарь органических соединений, т. 2. М., ИЛ, 1949, стр. 799.
73. С. В. Лебедев. ЖОХ, 3, 698 (1933).
74. А. А. Петров, С. Я. Федосеев. Труды Воронежского гос. ун-та, 8, 2 (1935).
75. А. А. Тяжелова. Труды Воронежского гос. ун-та, 9, 138 (1937).
76. M. R. Brunel. Ann. chim. phys., 6, 215 (1905).
77. H. L. Wunderly, F. J. Sowa. J. Am. Chem. Soc., 59, 1010 (1937).
78. H. B. Knight, R. E. Koos, D. Swern. J. Am. Chem. Soc., 75, 6212 (1953).
79. С. В. Завгородний. ЖОХ, 14, 270 (1944).

80. С. В. Завгородний. ЖОХ, 14, 4281 (1944).
81. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, 13, 12 (1945).
82. Д. П. Коновалов. ЖРХО. 39, 825 (1907).
83. Г. Е. Тимофеев, Л. М. Андреасов. ЖРХО, 47, 838 (1915).
84. F. Е. Тимофеев, В. А. Кравцов. ЖРХО, 48, 985 (1916).
85. D. D. Coffman, E. L. Jenner. J. Am. Chem. Soc., 76, 2685 (1954).
86. С. В. Завгородний, Н. А. Святохина. Труды Воронежского гос. ун-та, 13, 15 (1945).
87. М. Ф. Шостаковский, М. Г. Воронков. Научно-исслед. работа хим. инст. и лаб. АН СССР за 1941—1943 гг., стр. 163.
88. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 18, 1989 (1948); Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 453.
89. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, 28, 26 (1953).
90. С. В. Завгородний. ЖОХ, 22, 1781 (1952).
91. G. F. Hennion, H. D. Hinton, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 55, 2857 (1933).
92. Р. М. Флид, А. Н. Протасова, Е. А. Трахтенберг. ЖОХ, 27, 1460 (1957).
93. А. А. Петров. Труды Воронежского гос. ун-та, 10, вып. 2, 153 (1938).

ГЛАВА ВТОРАЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОЛЕФИНАМИ

Алкильные группы можно ввести в ароматическое ядро следующими способами: реакцией Вюрца — Фиттига или Зайцева — Гриньяра; ацилированием ароматических углеводородов с последующим восстановлением образующихся алкиларилкетонов; алкилированием ароматических углеводородов галоидными алкилами, спиртами, простыми и сложными эфирами, парафинами или олефинами в присутствии катализаторов H_2SO_4, H_3PO_4, HF, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 и др. Из всех этих способов наибольший интерес, несомненно, представляет реакция алкилирования ароматических углеводородов олефинами. Эта реакция обеспечена дешевым и доступным сырьем, осуществляется по сравнительно простой технологической схеме и позволяет получить целевые продукты — алкилароматические углеводороды с хорошими выходами. Все это ставит ее вне конкуренции со всеми другими указанными выше способами и обеспечивает ей прекрасные перспективы дальнейшего развития.

Интерес к алкилированию ароматических углеводородов олефинами особенно повысился в послевоенные годы в связи с широким использованием алкилароматических углеводородов в химической промышленности как полупродуктов для производства синтетических каучуков, моющих средств, синтетических волокон и т. д.

Вначале реакция алкилирования ароматических углеводородов олефинами разрабатывалась как метод синтеза моторного топлива. Объясняется это тем, что низшие гомологи алкилбензолов по стабильности, высокому октановому числу, хорошей приемистости к ТЭС и высокой теплотворной способности превосходят изопарафины и оказались ценными компонентами авиационного бензина. Во время второй мировой войны в ряде стран в качестве высокооктановой добавки применялся кумол. Бензины с добавлением

25% и выше кумола не дают эффекта ложных октановых чисел и пригодны для карбюраторных авиационных двигателей с высокими степенями наддува.

В настоящее время алкилароматические углеводороды применяются главным образом как сырье для химической промышленности и производятся сотнями тысяч тонн в год. В качестве примеров можно привести синтезы, осуществляемые в промышленности на основе реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами, следующих соединений: этилбензола, изопропилбензола, нонил- и додецилбензолов, пропил-, бутил- и амилнафталинов. Все они служат сырьем для получения продуктов важного народно-хозяйственного значения. Этилбензол производится в промышленности с 1936 г. Дегидрированием его получается стирол — важнейший мономер производства эмульсионных синтетических каучуков и пластмасс. Производство его только в США в 1956 г. составило свыше 400 тыс. *т* [1]. Изопропилбензол вырабатывается промышленностью с начала второй мировой войны. Он также служит исходным продуктом для производства α-метилстирола — тоже мономера для производства эмульсионных СК. Кроме того, из изопропилбензола через гидроперекись осуществляется синтез фенола, ацетона, ацетофенона и диметилфенилкарбинола. Сульфированием нонил- и додецилбензолов получают сульфонаты — высокоэффективные моющие средства. Моно-, ди- и полиалкилнафталины применяются непосредственно как теплоносители, а соли сульфокислот их в качестве эмульгаторов в производстве СК.

Следует отметить, что в одно время (1950—1953 гг.) в связи с переходом авиации на реактивное топливо и вытеснением авиационных карбюраторных двигателей многие считали, что теперь отпала необходимость в высокооктановых добавках, а следовательно, и реакция алкилирования потеряла свою актуальность. Однако эти опасения были напрасными. Быстрое развитие различных отраслей промышленности потребовало создания новых продуктов. Многие из таких продуктов оказалось возможным синтезировать на основе реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами. Так, изопропилбензол, синтезируемый из бензола и пропилена, потерял до некоторой степени значение как высокооктановая добавка к авиационным бензинам, но, как уже отмечалось, приобрел исключительный интерес как химическое сырье для синтеза фенола, α-метилстирола. В связи с большой потребностью в *п*-диалкилбензолах для синтеза терефталевой кислоты, применяемой в производстве синтетического волокна «лавсан», побочный процесс образования диалкилбензолов в реакции алкилирования бензола олефинами стал весьма желательным, целевым. А это в свою очередь вызвало новые интенсивные исследования по изысканию более эффективных пара-ориентирующих катализаторов, так как применяемые катализаторы — $AlCl_3$ и H_2SO_4 являются

высококорродирующими и дают недостаточный выход продуктов первичного алкилирования, к тому же с катализатором $AlCl_3$ диалкилбензолы представлены главным образом мета-изомерами.

Существенное значение приобрело алкилирование бензола и нафталина тримерами и тетрамерами пропилена, а также димерами и тримерами бутиленов и амиленов и другими высшими олефинами в связи с возросшими потребностями в алкиларилсульфонатных моющих веществах [2—5].

Таким образом, снижение спроса на высокооктановые добавки не умалило роли и значения реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами, так как она заняла важное место в производстве химического сырья для получения различных органических соединений.

Реакция алкилирования имеет определенное значение и для решения проблемы создания новых компонентов топлив и высококачественных синтетических смазочных масел (нафтеновых углеводородов с длинными боковыми цепочками), обладающих низкими температурами замерзания, высокой термической стойкостью, теплотворностью и другими ценными свойствами для сверхскоростной авиации (трехступенчатый синтез: полимеризация олефинов, алкилирование бензола полимеролефинами и гидрирование бензольного ядра в условиях, сохраняющих боковые цепочки нетронутыми). Актуальным является также алкилирование галоидозамещенных ароматических углеводородов олефинами.

Следовательно, реакция алкилирования позволяет решать целый ряд задач, имеющих большое практическое значение. В течение последних 4—5 лет ежегодно печатаются десятки статей, посвященных алкилированию различных ароматических соединений олефинами. Дальнейшие масштабы внедрения этой реакции в промышленность будут зависеть от спроса на алкилбензолы и их производные.

Реакция алкилирования бензола олефинами была открыта в 1879 г. [6]. На протяжении прошедших 80 лет она привлекала внимание многих исследователей, и в настоящее время для алкилирования, кроме $AlBr_3$ и $AlCl_3$ [7, 8], применяются и многие другие катализаторы, например: $FeCl_3$ [9, 10], хлориды бериллия, титана, циркония [11], фтористоводородная, ортофосфорная и серная кислоты [12, 14], $AlCl_2 \cdot HSO_4$ [15], $ZnCl_2$, алюмосиликаты [16] и др. Но все они имеют тот существенный недостаток, что в той или иной мере вызывают нежелательные побочные реакции, например: деалкилирование, деструктивное алкилирование, скелетную изомеризацию боковых групп, полимеризацию, перемещение водорода, диспропорционирование, димеризацию моноалкилбензолов. Вследствие этого в процессе алкилирования наряду с продуктами первичного алкилирования получаются соединения, которые по своему строению не соответствуют продуктам нормальной реак-

ции. Кроме этого, как уже указывалось, катализаторы $AlCl_3$ и H_2SO_4 вызывают сильную коррозию аппаратуры, что создает большие трудности в производстве. При алкилировании, например, бензола пентеном-1 в присутствии серной кислоты при температуре ледяной бани образующиеся с выходом 65% от теоретического амилбензолы состоят на 55—60% из 2-фенилпентана и 40—45% из 3-фенилпентана (продукта изомеризации) [17]. При алкилировании бензола изопропилэтиленом в присутствии H_2SO_4 получается трет.амилбензол [18] вместо ожидаемого 2-метил-3-фенилбутана (изомеризация двойной связи). Алкилирование бензола бутеном-2 в присутствии твердой H_3PO_4 при 200—300° С дает бутилбензолы с выходом 62—75% от теоретического, в составе которых наряду с продуктом нормальной реакции — втор.бутилбензолом — содержится от 12 до 21% трет.бутилбензола (скелетная изомеризация) [19]. В продуктах алкилирования бензола этиленом на твердом катализаторе (H_3PO_4, $FePO_4$ и алюмосиликат) найден втор.бутилбензол [20], который, надо полагать, образовался в результате димеризации этилена в бутилен и алкилирования последним бензола. Моноалкилбензолы, например, этилбензол, с изобутиленом в присутствии HF или $AlCl_3$ способны подвергаться димеризации в 1-фенил-1-*n*-этилфенилэтан по схеме [21]:

$$2C_6H_5C_2H_5 + (CH_3)_2C = CH_2 + \xrightarrow{\text{катализатор}} C_6H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HC_6H_4C_2H_5 + (CH_3)_3CH$$

Как показал Ю. Г. Мамедалиев [16], алкилирование толуола, этилбензола и изопропилбензола олефинами в присутствии алюмосиликатов при высокой температуре сопровождается деалкилированием. А при температуре 400—450° С вообще затрудняется присоединение указанных гомологов бензола к олефину и наблюдается отщепление алкильных групп от исходного алкилбензола. Наиболее легко отщепляется от бензольного ядра изопропильная группа, труднее этильная и еще труднее метильная группы.

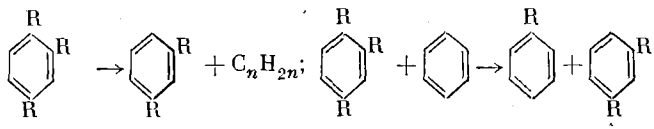
Продукты первичного алкилирования способны сами подвергаться алкилированию олефинами благодаря нуклеофильности алкильных радикалов, вступающих в бензольное ядро и появления возможности при этом более легкого сдвига π-электронов в бензольном ядре, особенно при введении двух алкильных групп. Поэтому при алкилировании бензола олефинами наряду с моноалкилбензолами образуются диалкилбензолы, а в случае гомологов бензола наряду с ди- получаются также триалкилбензолы. Относительное содержание ди- и триалкилбензолов в продуктах алкилирования и их состав зависят от молярных соотношений ароматических углеводородов и олефинов, температуры, количества и химической природы катализатора.

Исходя из общепризнанного и подтвержденного богатейшим экспериментальным материалом правила ориентации, следовало ожидать, что нуклеофильные алкильные группы бензольного ядра будут направлять новые заместители в орто- и пара-положения и при алкилировании бензола и моноалкилбензолов должны получаться *п*- и *о*-диалкилбензолы и 1, 2, 4-триалкилбензолы. Однако это правило не соблюдается ни для одного из ранее изученных катализаторов алкилирования. Часто в присутствии таких катализаторов, как $AlCl_3$, H_2SO_4, H_3PO_4, Al_2O_3, SiO_3, $FePO_4$, алюмосиликатов получается смесь *о*-, *м*- и *п*-диалкилбензолов. В реакции с катализатором $AlCl_3$ нередко образуются главным образом *м*-диалкилбензолы. Например, при алкилировании бензола пропиленом при 70° в присутствии $AlCl_3$ *м*-диизопропилбензол получается с выходом 65% [22]. При более низкой температуре образуется приблизительно в равных количествах смесь *о*-, *м*- и *п*-диизопропилбензолов, тогда как в присутствии серной кислоты и алюмосиликатов алкилат содержит 75—80% пара-изомера, 15—20% орто-изомера и 3—6% мета-изомера [16].

Изменение температуры в случае серной кислоты в пределах 0, 25, 50 и 75° С; в случае хлористого алюминия — 0, 25, 75 и 100° С, в случае алюмосиликатов — 300—400° С не оказывает заметного влияния на относительное содержание в алкилате орто-, мета- и пара-изомеров диалкилбензолов.

Триалкилбензолы, полученные при сравнительно мягких условиях в присутствии серной кислоты, представляют собой 1,2,4-триалкилбензолы, а в присутствии хлористого алюминия — 1,3,5-триалкилбензолы.

Мета-производные являются продуктами аномального замещения, образовавшиеся путем прямой изомеризации орто- и пара-производных или из 1,2,4-триалкилбензолов путем отщепления алкильной группы от первого С-атома или переноса первой алкильной группы в другое ядро, как представлено схемой:



В табл. 34 приводятся данные об относительном содержании *о*-, *м*- и *п*-диалкилбензолов, образующихся при алкилировании бензола и его гомологов в присутствии различных катализаторов [16].

В промышленности в настоящее время широко осуществляется алкилирование бензола этиленом и пропиленом в присутствии катализаторов хлористого алюминия, серной и ортофосфорной кислот

Таблица 34

Содержание *о*-, *м*- и *п*-диалкилбензолов в смесях, полученных при алкилировании ароматических углеводородов олефинами в присутствии различных катализаторов

Исходные углеводороды		Катализатор	Температура, °С	Изомеры, %			Ссылка на литературу
ароматические	олефины			орто-	мета-	пара-	
Бензол	Пропилен	$AlCl_3$	70	—	65	—	[23]
»	»	$BF_3 \cdot H_2SO_4$	—	2	—	98	[24]
»	»	H_2SO_4	0—30	20	—	80	[25]
»	»	H_3PO_4	275	7	43	50	[14]
Толуол	Этилен	H_3PO_4	275	46	32	22	[19]
»	»	$Al_2O_3 — SiO_2$	275	29	50	21	[19]
»	»	$FePO_4$	275	46	32	32	[19]
»	»	$AlCl_3$	25	28,8	48,2	31,0	[16]
»	»	$AlCl_3$	50	23,4	46,0	30,6	[16]
»	»	$AlCl_3$	75	31,4	48,6	20,0	[16]
»	»	$AlCl_3$	100	18,9	48,1	33,0	[16]
»	»	$AlCl_3$	80	11	64	25	[19]
»	Пропилен	$AlCl_3$	5—65	37,6	27,5	34,9	[26]
»	»	$AlCl_3$	70	—	—	В основном	[23]
»	»	Алюмосиликат (бакинский)	300	22,2	3,3	74,5	[16]
»	»		400	22,3	2,3	75,4	[16]
»	»	Алюмосиликат (Гудри)	300	20,7	4,3	75,0	[16]
»	»		400	21,1	3,6	75,3	[16]
»	»	H_2SO_4	0	11,9	6,4	81,7	[16]
»	»	H_2SO_4	25	13,0	5,0	82,0	[16]
»	»	H_2SO_4	50	10,9	6,7	82,4	[16]
»	»	H_2SO_4	75	11,5	5,8	82,7	[16]
Этилбензол	Этилен	$AlCl_3$	80	3	64	33	[19]
»	»	H_3PO_4	275	43	29	28	[19]
»	»	$Al_2O_3 — SiO_2$	275	33	37	30	[19]
»	»	$FePO_4$	275	43	30	27	[19]
»	Пропилен	Алюмосиликат (Гудри)	200	19,5	9,2	71,3	[16]
»	»		300	23,8	6,0	70,2	[16]
Изопропилбензол	Пропилен	Алюмосиликат (бакинский)	300	21,8	10,8	67,4	[16]
»	»	H_2SO_4	0	26,4	5,9	67,7	[16]
»	»	H_2SO_4	25	24,3	5,5	70,2	[16]
»	»	H_2SO_4	50	19,4	6,3	74,3	[16]
»	»	$AlCl_3$	0	27,3	30,2	42,5	[16]
»	»	$AlCl_3$	25	28,7	33,4	37,9	[16]
»	»	$AlCl_3$	50	28,8	48,4	42,8	[16]
»	Изобутилен	H_2SO_4	25	—	10	90	[27]
трет. Бутилбензол	Пропилен	H_2SO_4	25	—	50	50	[27]

Таблица 34 (окончание)

Исходные углеводороды		Катализатор	Температура, °C	Изомеры, %			Ссылка на литературу
ароматические	олефины			орто-	мета-	пара-	
Хлорбензол	Пропилен	H_2SO_4	20	20	—	80	[16]
п-Цимол	»	$AlCl_3$	5—65	—	—	100	[26]

[28, 29]. Эти катализаторы обладают недостаточной эффективностью и вызывают отмеченные выше нежелательные побочные реакции, поэтому в данное время в связи с широким и разнообразным использованием алкилбензолов как сырья для химической промышленности внедрение в реакцию алкилирования новых катализаторов, имеющих преимущества перед указанными выше, является весьма актуальным вопросом. С этой точки зрения очень интересным и многообещающим катализатором алкилирования бензола и его гомологов олефинами является фтористый бор и его молекулярные соединения с различными неорганическими и органическими соединениями.

А. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ BF_3

Фтористый бор уже на данном этапе занимает одно из видных мест в ряду катализаторов как по своей универсальности и эффективности, так и по числу проведенных с ним исследований.

Первые исследования по применению фтористого бора в качестве катализатора алкилирования ароматических углеводородов олефинами относятся к 1935 г. За прошедшее время широко изучено алкилирование бензола и его гомологов олефинами, начиная от этилена до амиленов включительно в присутствии свободного фтористого бора и его молекулярных соединений с водой, фосфорными кислотами, HF и т. д. Из всех молекулярных соединений фтористого бора, применяемых для алкилирования, наиболее активным катализатором этой реакции является молекулярное соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой. Для его приготовления можно применять 70—90%-ную H_3PO_4, однако лучше брать 100%-ную, так как при применении водной ортофосфорной кислоты образуется смесь двух молекулярных соединений состава $BF_3 \cdot H_3PO_4 + BF_3 \cdot H_2O$, которая как катализатор менее активна, чем соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Способ его получения заключается в простом насыщении ортофосфорной кислоты фтористым бором.

Соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в качестве катализатора алкилирования ароматических углеводородов олефинами применяется с 1945 г. В начале его рассматривали как простую смесь BF_3 и H_3PO_4 [30]. Но как установили А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин в ряде исследований [31—36], продукт насыщения ортофосфорной кислоты фтористым бором представляет собой молекулярное соединение состава $BF_3 \cdot H_3PO_4$ с вполне определенными свойствами. Комплекс является маслянистой трудно подвижной жидкостью желтоватого цвета, дымит на воздухе, относительно стоек при температуре до 100° С, имеет уд. в. 1,90—1,91, температура застывания от —86 до —100° С. В табл. 35 приводятся физико-химические свойства соединений фтористого бора с ортофосфорной кислотой различной концентрации [35].

Таблица 35

Физико-химические свойства водных растворов ортофосфорной кислоты насыщенных фтористым бором

Концентрация ортофосфорной кислоты, %	Содержание фтористого бора, %	d_4^{20} для $nH_2O \cdot BF_3$ — — $mH_3PO_4 \cdot BF_3$	Электропроводность при 20°, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
100*	40,9	1,9030	0,00583
88,7**	51,0	1,8784	0,01025
86,8	52,5	1,8714	0,01208
75,2	59,3	1,8556	0,01694
64,8	64,0	1,8426	0,01740
40,0	71,8	1,8106	—
20,5	76,0	1,7932	—
0,0***	79,0	1,7797	0,03507

* Молекулярное соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$.
** Молекулярное соединение 88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$ + 11,3% $H_2O \cdot BF_3$.
*** Молекулярное соединение $BF_3 \cdot H_2O$.

Соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$, кроме высокой каталитической активности в реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами, имеет ряд других очень важных преимуществ и не только по сравнению с молекулярными соединениями фтористого бора, но и с другими, известными катализаторами для этой реакции. С этим катализатором получаются более высокие выходы продуктов моно-алкилирования, что наглядно видно из некоторых данных по алкилированию бензола пропиленом на разных катализаторах, представленных в табл. 36 [28].

Одним из замечательных свойств катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ является то, что при применении его в реакции алкилирования

Алкилирование бензола пропиленом

Катализатор	Молярное отношение бензола к пропилену	Давление, *атм*	Температура, °С	Расход катализатора на 1 *т* изопропилбензола, *кг*
$AlCl_3$	2,5 : 1	1—5	70—90	20
H_3PO_4 на кизельгуре	4 : 1	15—25	250	4—6
Алюмосиликат . . .	3 : 1	20	350	10
H_2SO_4 (88—90%-ная)	4 : 1	4—10	35—40	120—150
$BF_3 \cdot H_3PO_4$ . . .	1,2 : 1	20	50	10

ароматических углеводородов олефинами он не смешивается ни с реагентами, ни с продуктами алкилирования; легко отделяется от них в нижнем слое и может применяться для последующих опытов, так как не отравляется и не теряет заметно своей первоначальной активности.

Катализаторы на основе фтористого бора не вызывают такие побочные реакции, как фторирование, деструкция. В присутствии этих катализаторов продукты первичного алкилирования с трудом подвергаются дальнейшему алкилированию, поэтому в ароматическое ядро вводится в основном один радикал. При этом с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$ моноалкилбензолы получаются с хорошим выходом даже при молярном отношении бензола к олефину, равном 1—1,5 : 1, температуре, 80—100° и атмосферном давлении. Продукты вторичного алкилирования получаются с выходом, не превышающим 10—20%, хотя на практике для обеспечения максимальных выходов моноалкилзамещенных берут 3—5-кратный избыток ароматического углеводорода. Диалкилбензолы являются в основном пара-изомерами, содержащими небольшие количества орто-замещенных, при отсутствии мета-изомеров. Таким образом, можно сказать, что фтористый бор и его молекулярные соединения представляют собой единственные катализаторы, в присутствии которых выполняется правило ориентации в реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами. Причем вследствие большой чувствительности к пространственным затруднениям в орто-положении очень часто алкильные радикалы ориентируются почти исключительно в пара-положение. Например, при алкилировании бензола пропиленом в присутствии BF_3 в серной кислоте образуются диизопропилбензолы, в составе которых содержится 98% пара-изомера и только 2% орто-изомера [24].

Таблица 36

на различных катализаторах

Выход изопропилбензола с 1 $м^3$ объема реактора, *кг*	Концентрация пропилена, объемн. %	Степень превращения пропилена за один проход, %	Состав продуктов алкилирования, вес.%		
			бензол	изопропилбензол	полиалкилбензолы
150—250	35—80	99	61,6—70,6	26—31	3,4—5,8
150—300	35	70—90	76	21	3,0
—	35—80	50—70	72	24,4	3,6
200	35—80	99	73,6	24,2	2,2
150—200	30—40	—	45	44	11

Продукты алкилирования ароматических углеводородов получаются с более низкими выходами в случаях применения молекулярных соединений фтористого бора с эфирами, являющихся менее активными катализаторами. Например, реакция бензола с этиленом хорошо активируется соединением $BF_3 \cdot H_3PO_4$ или BF_3 и H_2SO_4 [37] и практически не проходит в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [38]. То же наблюдается, когда $BF_3 \cdot H_3PO_4$ применяется в количестве 0,1 моля и меньше на 1 моль олефина. При этом получается не только более низкий выход алкилата, но и сами продукты имеют заниженные удельные веса и показатели преломления, так как процесс сопровождается более интенсивной полимеризацией олефинов. Выход полиалкилбензолов обычно выше при более низких температурах (в пределах 20—100°). Моноалкилбензолы часто с лучшим выходом получаются при более высоких температурах.

В ряду олефинов реакционная способность возрастает от этилена к пропилену, а дальше падает с увеличением молекулярного веса олефинов. Олефины изостроения более реакционноспособны, но они легче подвергаются полимеризации в присутствии катализаторов на основе фтористого бора, а поэтому продукты алкилирования получаются с более низким выходом. То же относится и к фенилзамещенным олефинам. Циклогексен можно сравнить с пропиленом или бутеном-2. В ряду гомологов бензола реакционная способность падает от толуола к этилбензолу и далее тем больше, чем сложнее и разветвленнее алкильный радикал.

Как известно, существует единое мнение, что гомологи бензола легче алкилируются олефинами в присутствии $AlCl_3$, чем сам бензол. Бельтрам [39], например, изучил реакцию бензола, анизола, толуола и хлорбензола с тетрамером пропилена в присутствии $AlCl_3$ при 45° и определил следующие константы скорости алкилирования в растворителе гексане: 1; 1,2 : 5,6; 0,37, и без растворителя: 1; 1,4; 2,8; 0,28 соответственно.

О скорости алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии BF_3 и его молекулярных соединений нет единого мнения. Многие считают, что гомологи бензола легче алкилируются, чем сам бензол в присутствии этих катализаторов. Так, Кондон [25] изучил алкилирование бензола, толуола, этилбензола, изопропилбензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в условиях, исключающих возможность деалкилирования (время реакции 2,5—5 час.; температура 40° С) и установил для этих углеводородов следующие константы скорости реакции 1; 2,1; 1,8; 1,2 соответственно. Изменение в таком порядке скорости реакции Кондон объясняет пространственными затруднениями реакции в орто-положении. Им установлено, что скорость вступления радикала в мета- и пара-положения приблизительно одинакова для толуола и изопропилбензола, в то время как скорость вступления в орто-положение для изопропилбензола в 6 раз меньше скорости вступления изопропильного радикала в орто-положение толуола.

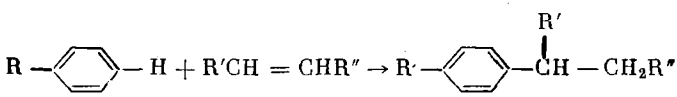
По данным Ньюлэнда [24], бензол алкилируется пропиленом в присутствии BF_3 в 2 раза легче, чем этилбензол.

Р. Н. Волков [40] вывел кинетические уравнения последовательной реакции для расчетов констант скорости алкилирования бензола и его гомологов олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и показал, что скорость алкилирования бензола значительно выше, чем его гомологов. Полученные им расчетные данные хорошо совпадают с экспериментальными.

Алкилирование бензола олефинами

Алкилирование бензола этиленом

Алкилирование ароматических углеводородов олефинами можно рассматривать как реакцию присоединения бензола и его гомологов к олефиновой двойной связи по схеме:



По литературным данным [41], такое присоединение бензола к этилену в присутствии фтористого бора протекает при сравнительно низкой температуре [42]. Так, при обработке 250 *мл* бензола 22 *г* этилена в присутствии 18 *г* BF_3 и 2 *г* H_2O в течение 8 час. во вращающемся автоклаве (никелированном внутри) при температуре 20—25° С и давлении 20 *атм* в начале опыта и 10 *атм* в конце получаются моно- и диэтилбензолы с выходами соответственно 21 и 3% от теоретического. Один объем BF_3 при подходящей температуре, давлении и времени реакции может быть

использован для конверсии до 50 объемов этилена [43]. Допускается, что никелированные стенки автоклава в данной реакции оказывают промотирующее действие. Чтобы воспрепятствовать образованию полиэтилбензолов, рекомендуется применять большой избыток бензола (от 3 до 10 молей бензола на 1 моль этилена). Более эффективно протекает алкилирование в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Так, при взаимодействии 4,5 молей бензола с 4 молями этилена в присутствии 100 *мл* $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при 85—100° С и давлении 11 *атм* получается алкилат с выходом 70% от теоретического, который состоит на 85% из этилбензола и на 15% из диэтилбензола [44]. В присутствии BF_3 с концентрированной серной кислотой алкилирование сопровождается образованием алкилсерной кислоты, которая дезактивирует катализатор, а поэтому этилбензол образуется с небольшим выходом [37]. Неэффективными катализаторами для этой реакции оказались соединения фтористого бора с эфиром, уксусной кислотой и фенолом [37].

А. В. Топчиев и В. Н. Андронов [45] изучили алкилирование бензола этиленом в присутствии ортофосфорной, монофторфосфорной и дифторфосфорной кислот, насыщенных фтористым бором, и установили, что для этой реакции особенно активным катализатором является соединение BF_3 с монофторфосфорной кислотой, как это видно из табл. 37.

Таблица 37

Алкилирование бензола этиленом в присутствии различных катализаторов

(Для каждого опыта бралось 40 *мл* катализатора, 156 *г* бензола и 22 *л* этилена; этилен подавался со скоростью 2 *л/час*. Опыты проводились при комнатной температуре)

Катализатор	Конверсия этилена, %	Получено алкилата, *г*	Фракционный состав алкилата, вес.%				
			до 134°	134—138°	138—178°	178—184°	остаток
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	52,3	58	4,7	77,9	—	—	17,4
$HPO_2F_2 \cdot 0{,}5BF_3$	66,0	60	3,7	76,0	3,1	8,0	9,2
$H_2PO_3F \cdot BF_3$	95,5	87	3,0	75,5	1,9	11,3	8,2

Со всеми катализаторами в начале опыта этилен полностью вступал в реакцию. По мере работы катализатора конверсия этилена постепенно падала. Особенно резкое уменьшение конверсии этилена наблюдалось с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Основным продуктом реакции был этилбензол.

Алкилирование бензола пропиленом

Алкилирование бензола пропиленом широко изучено Ньюлэндом с сотрудниками [24] в присутствии фтористого бора, растворенного в ряде органических и неорганических веществ. Последние рассматривались авторами как промоторы фтористого бора. По современным представлениям, эти вещества образуют с фтористым бором определенные молекулярные соединения и действуют как самостоятельные особые катализаторы. При этом скорость алкилирования и состав продуктов реакции зависят от скорости пропускания пропилена в смесь бензола и катализатора, а главным образом от природы того вещества, в котором растворяется BF_3.

Как видно из данных табл. 38, в присутствии BF_3, растворенного в простых и сложных эфирах, алкилирование бензола пропиленом практически не происходит. По мере увеличения кислотности растворителя повышается каталитическая активность фтористого бора. При применении BF_3 в органических кислотах бензол алкилируется пропиленом тем легче, чем сильнее кислота. Наиболее активным катализатором оказались растворы фтористого бора в концентрированной серной кислоте и феноле. Но катализатор $BF_3 + H_2SO_4$ с течением времени теряет активность, а поэтому постепенно снижается скорость алкилирования. Катализатор $BF_3 + C_6H_5OH$ не теряет каталитической активности при работе и приводит к образованию сложной смеси продуктов алкилирования вплоть до тетраизопропилбензола. Диизопропилбензолы, образующиеся при алкилировании бензола в присутствии BF_3 и его молекулярных соединений, состоят только из орто- и пара-изомеров. Причем на долю *п*-диизопропилбензола, как отмечалось уже, приходится 98% и только 2% содержится орто-изомера. Напомним, что с $AlCl_3$ в основном образуются *м*-диизопропилбензолы.

Бензол и пропилен в молярных отношениях 2 : 1, нагретые в течение 2 час. при 150° С в присутствии катализатора, приготовленного нагреванием раствора BF_3 в пентане, образует моно-, ди- и триизопропилбензолы с выходами соответственно 21,5 и 2% от теоретического [46].

Алкилирование бензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ детально изучено А. В. Топчиевым и Я. М. Паушкиным [36, 47, 48]. Периодическое алкилирование проводилось в трехгорлой колбе. Брали 350 *мл* бензола, 20 *мл* $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и 30,5 *мл* пропилена, содержащего 97—98% непредельных. Таким образом, весовое отношение реагентов было 5,7 : 1, а объемное отношение катализатора к бензолу 1 : 17,5. Изопропилбензол получался с выходом 56,7%, а общий выход алкилата составлял 67% от теоретического. Один и тот же катализатор применялся в нескольких опытах. При этом он не отравлялся и не понижал заметно

Таблица 38

Алкилирование бензола пропиленом в присутствии BF_3, растворенного в различных реагентах

Взято в реакцию				Абсорбировано пропилена, г	Время абсорбции пропилена, часы	Получено изопропилбензолов, г				
бензола, моли	BF_3, г	промотора				моно-	ди-	три-	тетра-	всего
		формула	г							
1,93	7,4	$CH_3COOC_2H_5$	9,6	0	3,5	Следы	—	—	—	—
1,93	8,2	$CH_3CH_2COOC_2H_5$	8,8	0	5,0	—	—	—	—	—
1,93	9,0	CH_3COOH	8,0	0	3,5	2	—	—	—	2
1,93	1,5	$CH_2ClCOOH$	16,0	0	3,5	9	—	—	—	9
1,93	1,5	CCl_3COOH	29,0	0	3,5	17	—	—	—	17
1,93	2,4	H_2SO_4	17,0	66	1,0	109	34	—	—	143
1,93	8,5	H_2SO_4	49,5	140	1,5	34	190	—	—	224
1,93	9,7	H_2SO_4	50,3	188	4,0	20	237	Следы	—	257
1,93	1,5	$H_2SO_4 + 15\%\ SO_3$	21,0	77	1,0	76	105	—	—	181
2,30	3,0	C_6H_5OH	17,0	43	1,2	36	8	15	—	59
6,20	4,0	C_6H_5OH	6,0	451	—	173	221	126	88	608

Таблица 39

Состав и выход продуктов алкилирования бензола пропиленом с $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Пределы кипения фракции, °С	Объем фракции, *мл*	Содержание фракции, объемн. %		d_4^{20}	Выход, % от теорет.
		на углеводороды, кипящие выше 120°	на углеводороды, кипящие выше 80°		
80—120	235,0	—	61,8	—	—
120—145	9,9	6,8	2,6	0,8676	—
145—155	100,0	69,0	27,0	0,8630	56,7
155—170	12,9	8,9	3,4	0,8633	—
Выше 170	23,0	16,0	6,0	—	—
120—170	122,8	84,0	32,0	—	67,0

активности при шестикратном использовании. Состав и выход продуктов алкилирования приводится в табл. 39 [35].

Для обеспечения высокого выхода моноизопропилбензола авторы сконструировали и применили лабораторную установку непрерывного алкилирования, позволяющую поддерживать большой избыток бензола в реакторе, но в эквимолярном количестве по отношению к пропилену во всей системе [32, 48, 49]. Продукт, полученный на такой установке, до ректификации содержал 74% изопропилбензола, а общий выход алкилата составлял 87% от теоретического.

С целью сравнения каталитической активности соединения $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и выбора высокоактивного катализатора изучено, в сопоставимых условиях, алкилирование бензола пропиленом в присутствии других катализаторов. В табл. 40 приводится состав

Таблица 40

Алкилирование бензола пропиленом в присутствии различных катализаторов

(отношение C_6H_6 : C_3H_6 равно 2 : 1)

Катализатор	Фракционный состав алкилата, %		Выход фракции, % от теорет.			Расход катализатора, %
	изопропилбензольная фракция 120—170°	полиизопропилбензольная фракция выше 170°	120—170°	152—153° (изопропилбензол)	выше 170°	
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	53,0	5,0	91,0	91,0	8,3	2,9
88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$	53,6	4,6	91,0	82,0	7,6	3,3
$BF_3 \cdot H_2O$	56,8	2,5	93,3	82,2	5,9	15,4
$AlCl_3$	39,2	14,6	63,2	51,0	26,2	10,0
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	32,2	22,0	53,2	49,0	36,3	15,0
H_2SO_4	47,6	8,8	80,6	62,1	20,5	23,0

и выход продуктов алкилирования в присутствии различных катализаторов [47].

Сравнение шести катализаторов, приведенных в табл. 40 ясно показывает, что наиболее эффективным является соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой. А вообще все катализаторы на основе фтористого бора дают алкилат с наиболее высоким выходом и содержанием целевого продукта — изопропилбензола.

Близкие выходы изопропилбензола для $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $AlCl_3$ достигаются при молярных отношениях реагентов, равных 1,5 : 1 и 4 : 1 и очень расходятся для молярных отношений реагентов, равных 2 : 1, как это следует из данных табл. 41.

Таблица 41

Алкилирование бензола пропиленом при 50° С и различных молярных отношениях бензола к пропилену [47]

Катализатор	Молярное отношение бензола к пропилену	Фракционный состав углеводородного слоя, %			Выход продуктов алкилирования, % от теорет.		
		до 120°	120—170°	выше 170°	120—170°	152—153°	выше 170°
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1,5 : 1	32,0	55,0	13,0	73,0	69,3	17,2
$AlCl_3$	4 : 1	68,7	25,7	5,6	75,3	63,3	16,5
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1	42,0	53,0	5,0	91,0	90,0	8,3
$AlCl_3$	2 : 1	46,2	39,2	14,6	64,2	57,7	26,2
H_2SO_4	2 : 1		47,6	8,8			

Состав полиалкилбензолов, установленный идентификацией кислот, полученных путем окисления высших фракций перманганатом калия в щелочной среде при различных молярных отношениях реагентов приводится в табл. 42.

Таблица 42

Состав алкилата, полученного при различных молярных отношениях бензола к пропилену [47]

Молярное отношение бензола к пропилену	Продукт	Изопропилбензолы, вес. %				Остаток
		моно-	ди-	три-	тетра-	
2 : 1	Алкилат	90,0	9,3	0,7	—	—
	Полиалкилат	—	93,0	7,0	—	—
1 : 2	Алкилат	77,1	13,1	7,5	1,8	0,5
	Полиалкилат	—	57,2	32,8	7,9	2,1

495

Содержание *n*-диизопропилбензола в диизопропилбензольной фракции, полученной в присутствии различных катализаторов, дано в табл. 43 [47].

Таблица 43

Влияние природы катализатора на выход и состав диизопропилбензольной фракции

(Т-ра 50°С; отношение бензол : пропилен равно 2 : 1)

Катализатор	Выход полиизопропилбензолов, % от теорет.	Содержание диизопропилбензолов в полиизопропилбензолах, %	Содержание *n*-диизопропилбензола в диизопропилбензолах, %
$AlCl_3$	35	60	30
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	54	58	70
H_2SO_4	20	70	75
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	10	93	78
$BF_3 \cdot H_2O$	6	93	80

Как видно из данных в табл. 43, катализаторы на основе BF_3 и H_2SO_4 ориентируют изопропильную группу главным образом в пара-положение. При алкилировании бензола пропиленом с $BF_3 \cdot H_3PO_4$ из 10% образующихся полиизопропилбензолов на долю диизопропилбензолов приходится 9%, а триизопропилбензолов 1%. С целью найти оптимальные условия реакции алкилирование бензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ было изучено при различных молярных отношениях реагентов, температурах, количествах катализатора и скорости подачи пропилена. Опыты суммированы в табл. 44 [36], из которых видно, что для реакции наиболее благоприятной температурой является 50° С, так как в этих условиях повышается выход фракций, выкипающих в пределах 120—170° С (82,6%) и 152—153° С (78%) и уменьшается выход фракции с температурой выше 170° С (12,2% от теорет.). При 80° выход фракций почти не изменяется.

Повышение концентрации катализатора в реакционной массе способствует выходу фракций, кипящих выше 120—170° С и 152—153° С, выход полиизопропилбензолов падает. Достаточно 5% катализатора для того, чтобы при алкилировании не наблюдалось полимеризации.

Заметно влияет на реакцию изменение молярных отношений реагентов: увеличение молярного отношения бензола к пропилену только до 2 : 1 практически полностью подавляет полимеризацию пропилена и резко понижает реакцию вторичного алкилирования, а следовательно, повышает выход изопропилбензола. Например, при отношении бензола к пропилену, равном 1 : 1, выход фракций 120—170°, 152—153° и выше 170° С равен соответственно 68, 67 и 22,4%, а при отношении, равном 2 : 1, составляет 82,6, 78 и 12,2%.

Таблица 4

Алкилирование бензола пропиленом в присутствии комплекса 88,7% ортофосфорной кислоты и фтористого бора [36]

Количество катализатора к весу C_6H_6, %	Молярное отношение бензола к пропилену	Температура, °C	Скорость подачи пропилена, часы	Фракционный состав углеводородного слоя, %			Выход фракции, % от теорет.	
				до 120°	120—170°	выше 170°	120—170°	152—153°
5	2 : 1	50	6	44,0	46,5	9,5	91,5	74,0
15	2 : 1	50	6	42,6	50,0	7,4	94,8	77,8
25	2 : 1	50	6	42,4	51,5	6,1	95,0	81,0
35	2 : 1	50	6	42,5	52,5	5,0	96,9	84,5
15	2 : 1	50	20	42,0	52,8	5,2	96,7	78,8
15	2 : 1	50	30	43,0	50,0	7,0	94,4	78,9
15	2 : 1	50	60	43,3	48,2	8,5	93,3	76,5
15	2 : 1	50	100	45,7	41,0	13,3	89,6	67,0
15	1 : 1	50	20	10,4	68,1	21,5	90,4	67,0
15	2 : 1	50	20	42,6	50,1	7,1	94,8	78,0
15	4 : 1	50	20	67,5	29,8	2,7	96,0	84,0
15	6 : 1	50	20	77,1	21,6	1,3	96,9	85,5
15	8 : 1	50	20	82,5	16,6	0,9	97,4	86,0
15	2 : 1	20	20	43,7	47,3	9,0	92,9	73,9
15	2 : 1	50	20	42,6	50,1	7,3	94,9	78,0
15	2 : 1	80	20	43,0	50,0	7,0	94,4	78,2

Повышение выхода фракций 120—170°, 152—153° C и уменьшение выхода фракции, кипящей выше 170° C, происходит до отношения 4 : 1, а дальнейшее повышение молярных отношений бензола к пропилену почти не влияет на выход и состав продуктов. Алкилат, полученный при отношении реагентов 2 : 1, состоит на 90% из изопропилбензола, 9,3% диизопропилбензола и 0,7% триизопропилбензола. При отношении 4 : 1 алкилат содержит 95% изопропилбензола и 5% диизопропилбензолов. Понижение отношений до 1 : 1 резко повышает содержание в алкилате полиизопропилбензолов. Например, полученный в этих условиях алкилат состоит на 77% из изопропилбензола, 13% диизопропилбензолов, 7,5% триизопропилбензолов, 2% тетраизопропилбензола и 5% продуктов полимеризации. Диизопропилбензолы являются смесью, состоящей из орто-(20%) и пара(80%) изомеров; триалкилбензолы представлены 1,2,4-триизопропилбензолом (85%) и 1,3,5-триизопропилбензолом (15%); тетраизопропилбензол является 1,2,4,5-изомером.

Процесс алкилирования бензола пропилен-пропановой фракцией в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ изучен на металлической модельной установке непрерывного действия производительностью

около 1 *кг* изопропилбензола в час, а также на укрупненной промышленной установке [50]. Эти исследования позволили выяснить преимущества указанного катализатора по сравнению с применяемым в промышленности $AlCl_3$. Найдено, что катализатор $BF_3 \cdot H_3PO_4$ увеличивает конверсию бензола и, следовательно, позволяет повысить производительность существующего оборудования при значительном снижении расходных коэффициентов по сырью.

Катализатор готовился в одну технологическую стадию. Техническая концентрированная ортофосфорная кислота (98—99%) заливалась в трехлитровый стальной балончик и при 25—35° насыщалась газообразным фтористым бором. Чтобы предотвратить коррозию углеродистой стали катализатор смешивался с 96%-ной H_2SO_4 в отношении 95% катализатора и 5% H_2SO_4. Исходными реагентами было сырье, применяемое в производстве изопропилбензола в присутствии $AlCl_3$. Модельная установка состояла из реактора, представляющего стальную трубку диаметром 38 *мм* и высотой 2000 *мм*, снабженную рубашкой, циркуляционным устройством, приспособлением для подачи исходных компонентов и отвода продуктов реакции. Системы водной и воднощелочной очистки заменены очисткой сухой гашеной известью. Катализатор загружался каждый раз на 20—24 часа, после чего выводился из реактора. Режим процесса был следующий:

а) температура реакции 50—55° С;

б) подача технического пропилена 0,32—0,4 моля на 1 моль бензола;

в) концентрация катализатора в реакционной массе реактора 3—4% по объему;

г) время контакта 1—1,2 часа.

После очистки реакционной массы известью отгонялся бензол, который снова возвращался в цикл, а технический алкилат разгонялся на металлической колонке. Состав продуктов реакции до отгонки из них бензола характеризуется данными табл. 45 [50].

Таблица 45

Фракционный состав продуктов реакции, полученных в присутствии катализаторов $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и $AlCl_3$

Фракция	Состав продуктов реакции, %	
	с $BF_3 \cdot H_3PO_4$	с $AlCl_3$
Бензол, т. кип. 76—84° С	42	45—50
Промежуточная фракция, т. кип. 84—149° С	3,4	4—10
Изопропилбензол, т. кип. 149—152,5° С	42	23—26
Промежуточная фракция + кубовые остатки	11,5	12—28
Потери при перегонке	0,9	2,4

Расход исходных компонентов на единицу готового продукта дается в табл. 46 [50].

Фракции, получаемые с $BF_3 \cdot H_3PO_4$, представляют собой значительно более чистые продукты, чем соответствующие фракции,

Таблица 46

Расходные показатели алкилирования бензола пропан-пропиленовой фракцией

Исходные компоненты	Расходные показатели		
	практические		теоретические
	$BF_3 \cdot H_3PO_4$*	$AlCl_3$	
Бензол	0,73	0,946	0,65
Пропилен	238	241,8	—
Катализатор	0,0052	0,0437	—
Дихлорэтан	—	0,0036	—

* Без учета возможности регенерации катализатора.

полученные с $AlCl_3$. Например, первая фракция представляет почти чистый бензол, вторая является смесью бензола и изопропилбензола в соотношениях 0,65 : 0,35, третья — изопропилбензол, четвертая — смесь изопропилбензола, бутилбензола и диизопропилбензолов в соотношении 0,175 : 0,090 : 0,735.

Продукты алкилирования, получаемые с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$, могут быть полностью использованы для превращения в гидроперекиси, тогда как реакционная масса, полученная с $AlCl_3$, содержит много продуктов побочных реакций. Например, первая фракция содержит парафиновые углеводороды с температурой кипения 26—76° (около 60% к реакционной массе). Вследствие сложного состава продуктов реакции, образующихся в случае $AlCl_3$, затрудняется непрерывная ректификация и получение чистого изопропилбензола.

В то же время реакционная масса, полученная в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, может быть разделена непрерывным способом и с большей четкостью.

По подсчетам А. В. Топчиева с сотрудниками [50], экономический эффект нового катализатора при применении его на оборудовании мощностью 20 870 *т/год* составит 1 192 400 рублей (в новых деньгах) (табл. 47).

В табл. 48 суммированы данные по алкилированию бензола пропан-пропиленовой смесью в присутствии различных катализаторов на опытных установках [36].

Таблица 47

Общий экономический эффект при алкилировании с $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Экономические показатели	Ожидаемый экономический эффект, рубли	Примечание
Экономия бензола	787 500	4508 *т*
Увеличение производительности оборудования в 4,72 раза	373 800	Экономия капиталовложения
Снижение расхода пропилена и дихлорэтана	31 100	—
Всего	1 192 400	

Таблица 48

Показатели различных процессов алкилирования бензола пропан-пропиленовой смесью на опытных установках [36]

Условия процесса				Состав смеси бензол — алкилат, %			Выход, % от теорет.	
температура, °С	давление, *атм*	отношение бензола к пропилену	катализатор	бензол	изопропилбензол	полиизопропилбензолы	фракция 120—170°	изопропилбензол
15—20	10	2 : 1	H_2SO_4	40	40	20	—	50
20	10	2 : 1	HF	46,3	43,4	10,3	65	58
240	30	10 : 1	H_3PO_4 на кизельгуре	69,3	24,5	6,2	63	41
350	20	5 : 1	Алюмосиликат	63,7	13,5	2,8	47	31
44—50	20	2 : 1	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	44	47	9	85	76
80	Атмосферное	2 : 1	$AlCl_3$	45	43	12	76	46

Моно- и дифторфосфорные кислоты сами по себе не обладают каталитической активностью в реакции алкилирования. Бензол при комнатной температуре не алкилируется пропиленом в присутствии этих кислот [51], а при 80° С алкилат получается с выходом 56% от теоретического. Алкилирование бензола пропиленом в присутствии моно- и дифторфосфорных кислот, насыщенных BF_3, при 20° С и скорости пропускания пропилена 3,5 *л/час* протекает энергично с образованием высокого выхода изопропилбензола. Особенно высокой каталитической активностью в этой реакции,

как и в случае алкилирования этиленом, обладает соединение $H_2PO_3F \cdot BF_3$, что видно из данных, приведенных в табл. 49, по расходу катализаторов на единицу алкилата при многократном использовании катализаторов в ряде опытов (до потери их активности при указанных ниже условиях).

Таблица 4

Расход катализатора при алкилировании бензола пропиленом

(Для каждого опыта бралось бензола 156 *г*, пропилена 41 *г* и катализатора 40 *мл*)

Катализатор	Получено алкилата, *г*	Расход катализатора, вес.%
$H_2PO_3F \cdot BF_3$	2768	2,73
$HPO_2F_2 \cdot 0{,}5\ BF_3$	2408	2,97
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	2173	3,50
H_2SO_4	414	17,80

Уменьшение активности указанных катализаторов не оказывает существенного влияния на состав алкилата. Для катализатора $H_2PO_3F \cdot BF_3$ наиболее высокое содержание в алкилате изопропилбензола 80—85% получается для молярных отношений бензола и пропилена равных 4 : 1. Уменьшение этих отношений до 2 : 1 и 1 : 1 понижает содержание изопропилбензольной фракции в алкилате соответственно до 75—80 и 65—70%. Алкилирование бензола пропиленом в присутствии $H_2PO_3F \cdot BF_3$ не сопровождается полимеризацией, изопропил- и диизопропилбензольные фракции вовсе не содержат непредельных. Изменение скорости пропускания пропилена в реактор от 3,5 до 30 *л/час* заметно не влияет на выход алкилата и на содержание в нем изопропилбензола, как это наглядно видно из данных табл. 50, тогда как при алкилировании бензола пропиленом в присутствии менее активного катализатора H_2SO_4 при тех же условиях по мере увеличения скорости пропускания пропилена наблюдается некоторое снижение выхода алкилата, содержания в нем изопропилбензола и резко увеличивается содержание непредельных в остатке. При 80° С в присутствии $H_2PO_3F \cdot BF_3$ происходит выделение BF_3 и постепенное снижение активности катализатора [51].

В ряде патентов [52] в качестве катализаторов алкилирования бензола этиленом, пропиленом и высшими олефинами рекомендуются гидраты фтористого бора. Бензол с этиленом и пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_2O$ под давлением, достаточном для поддержания олефинов в жидком состоянии, образует алкилбензолы с выходом соответственно 82 и 62% от теоретического.

В качестве катализаторов алкилирования бензола олефинами применяется смесь фтористого бора с фтористым водородом [53].

Таблица 50

Влияние скорости пропускания пропилена на фракционный состав алкилата

(Для опытов бралось 156 *г* бензола, 41 *г* пропилена и 40 *мл* катализатора)

Скорость пропускания пропилена, *л/час*	Выход алкилата, % от теорет.	Фракционный состав алкилата, вес. %					Бромное число
		85—150°	150—154°	154—200°	200—210°	остаток	
Катализатор $H_2PO_3F \cdot BF_3$							
3,5	88,5	3,5	73,0	4,3	5,2	14,0	0,1
22,5	90,3	4,1	76,0	4,9	5,0	10,0	0,4
30,0	91,0	4,3	74,2	5,7	5,8	10,0	0,3
Катализатор H_2SO_4							
3,5	89,5	5,2	79,0	6,2	4,3	5,3	1,8
22,5*	88,0	7,0	70,0	5,3	10,0	7,7	1,0
30,0	81,5	4,3	71,3	6,2	10,4	7,8	13,3

* Для этого опыта взято пропилена 45,5 *г*.

И в данном случае образуется молекулярное соединение $BF_3 \cdot HF$, которое является катализатором. Основанием такого заключения служат многочисленные наблюдения, когда каждое из этих соединений в отдельности не активирует реакцию алкилирования ароматических углеводородов олефинами, а взятые вместе проявляют высокую каталитическую активность. Известно, например, что в присутствии только фтористого водорода бензол не алкилируется этиленом. Недостаточно энергично взаимодействуют эти реагенты и с одним BF_3. При взаимодействии бензола с этиленом в молярных отношениях 1 : 0,2 в присутствии BF_3 и HF при температуре 220° С и повышенном давлении реакция протекает очень энергично, и этилбензол получается с выходом до 86% от теоретического. Фтористый бор в этих реакциях применяется обычно в количестве 3—6 вес. %, а HF — 5—15 вес. %.

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газов после скрубберов

В литературе почти отсутствуют данные по алкилированию ароматических углеводородов смесями олефинов, сильно разбавленными водородом, хотя такие смеси часто встречаются в виде отходящих промышленных газов, например при коксобензольном производстве, и уже используются для получения этил- и изопропилбензолов.

На заводах синтетического каучука, производящих дивинил из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, образуется в качестве отхода так называемый газ после скрубберов. Количества этого газа составляют 540 $м^3$ на 1 *т* дивинила. В его составе содержится этилена 10—13%, пропилена 0,5—3%, водорода 78% и CO_2 4%. Один завод производительностью 70 тыс. *т* дивинила в течение года дает около 38 млн. $м^3$ газа после скрубберов, в котором содержится этилена 4750—6150 *т*, пропилена 400—2200 *т*.

В настоящее время этот газ используется в качестве топлива для подогрева контактных печей, а между тем олефины газа после скрубберов могут служить хорошим химическим сырьем для органического синтеза, причем таких продуктов, которые используются промышленностью синтетического каучука.

В условиях заводов СК наиболее целесообразным будет использовать олефины указанного газа для синтеза этилбензола и изопропилбензола [54]. Такое направление использования олефинов представляет интерес еще и потому, что на ряде заводов СК, производящих стирол из этилбензола, имеются значительные количества бензола в виде «бентола» — побочного продукта при получении стирола, который может применяться для алкилирования. Кроме того, так как газ после алкилирования будет представлять почти чистый водород, то он тоже может быть использован для процесса гидрирования, например, товарной «бутиловой» фракции и т. д.

Т. Б. Гонсовской [55] изучено алкилирование бензола олефинами газа после скрубберов в присутствии ряда катализаторов на основе BF_3 и $AlCl_3$. Для проведения реакции в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в круглодонную трехгорлую колбу — реактор, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносились катализатор и бензол и при энергичном перемешивании, при заданной температуре вводились определенные количества этилен-пропиленовой смеси в виде газа после скрубберов. Газ, поступающий на алкилирование и отходящий, через каждые 2 часа анализировался в приборе ОРС'а на содержание пропилена, этилена, двуокиси углерода и кислорода [56]. После пропускания этилен-пропиленовой смеси реакционная масса перемешивалась в течение 0,5—1 часа и оставлялась в течение 10—12 час. при комнатной температуре. Затем верхний углеводородный слой отделялся от нижнего катализаторного, обрабатывался водой, 5—10%-ным раствором щелочи, снова водой до нейтральной реакции, сушился и перегонкой разделялся на три фракции: этилбензольную, изопропилбензольную и полиалкилбензольную. Показано, что при алкилировании с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях бензол : олефины : катализатор, равных 2—6 : 1 : 0,25—0,6, в интервале температур 20—80° С в реакцию вовлекается главным образом пропилен с образованием изопропилбензола. Этилен в таком разбавленном виде

в указанных условиях практически не алкилирует бензол, особенно при температуре 50° С и выше. Таким образом, катализатор $BF_3 \cdot H_3PO_4$ оказался недостаточно эффективным для этой реакции. Наиболее характерные опыты суммированы в табл. 51.

Таблица 51

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газов после скрубберов в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение бензола, олефинов и катализатора	Температура реакции, °С	Время пропускания газа, часы	Выход, % от теорет.				Выход высококипящих, отн. %
			этилбензольной фракции на этилен		изопропилбензольной фракции на пропилен		
			пропущенный	поглощенный	пропущенный	поглощенный	
2 : 1 : 0,45	20	10	9,8	—	53,2	65,7	8,2
2,5 : 1 : 0,25	80	10	2,0	—	10,8	30,7	42,2
3 : 1 : 0,45	78	10	5,2	—	30,0	71,6	25,3
3 : 1 : 0,60	80	9	4,4	—	38,0	67,8	21,9
4,5 : 1 : 0,45	76	7	5,1	—	40,2	65,3	20,0
6 : 1 : 0,60	80	10	1,5	—	37,2	—	30,5

Алкилирование бензола бутиленами

Бензол весьма энергично алкилируется бутеном-2, выделенным из побочных продуктов производства дивинила по способу Лебедева в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Реакция протекает с саморазогреванием смеси до 60—80° С. На выход алкилата и его состав существенное влияние оказывают молярные отношения реагентов и катализатора, а также температура [57]. Оптимальными условиями реакции, при которых алкилат получается с выходом 83%, а втор.бутилбензол — 69—73%, являются следующие: молярные отношения бензола, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные от 4,5 : 1 : 0,4 до 3,5 : 1 : 0,3, и температура 30° С. Уменьшение катализатора до 0,1 моля на 1 моль бутена-2 (при сохранении тех же соотношений реагентов и температуры) понижает выход алкилата до 67%, относительное содержание втор.бутилбензола в алкилате почти не изменяется. Катализатор для этой реакции может применяться многократно. При молярных соотношениях бензола, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 1 : 1 : 0,3, и температуре 50—60° С, алкилирование с катализатором, уже использованным однажды, существенно не отличается от реакции со свежеприготовленным (по интенсивности поглощения бутена-2 и выходу алкилата). При дальнейшем использовании катализатора в третьем и четвертом опытах активность его постепенно падает, что связано, вероятно, с потерями BF_3 за счет механи-

ческого уноса неноглощенным бутеном-2, а частично за счет отделения его вместе с алкилатом. Поэтому, если в катализатор, использованный в ряде опытов, ввести дополнительно небольшое количество BF_3, то активность его восстанавливается.

Несмотря на варьирование молярных отношений реагентов и катализатора в пределах температур 20—80° С, только в одном случае, а именно, при молярных отношениях бензола, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 0,6 : 1 : 0,1, получен алкилат с относительным содержанием дивтор.бутилбензола 41%. Обычно же содержание его не превышает 6—16% от теоретического. Причем дивтор.бутилбензол является пара-изомером. Другие изомеры не выделены в достаточных для идентификации количествах. Не выделены также полиалкилбензолы. Основные данные по алкилированию суммированы в табл. 52 [57].

Таблица 52

Алкилирование бензола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Взято в реакцию, *г*			Молярное отношение бензола, бутена-2 и катализатора	Температура реакции, ° С ± 2°	Время введения бутена-2	Получено алкилата		Выход бутилбензольной фракции, % от теорет.
C_6H_6	бутена-2	$BF_3.H_3PO_4$				*г*	% от теорет.	
114,9	17,8	22,4	4,5 : 1 : 0,4	30	3 ч.	35,5	83,4	73,1
114,8	24,3	16,4	3,5 : 1 : 0,3	30	1 ч. 10 м.	48,1	82,5	68,4
16,0	7,0	13,0	1,7 : 1 : 0,6	45	2 ч. 30 м.	14,0	83,6	59,8
98,2	23,8	17,1	3 : 1 : 0,3	30	2 ч. 30 м.	45,2	79,3	61,0
79,0	18,7	15,0	3 : 1 : 0,3	65	1 ч. 30 м.	34,3	76,7	68,5
27,3	20,8	17,4	1 : 1 : 0,3	60	1 ч. 10 м.	38,0	78,9	59,4
27,0	20,6	От предыдущего опыта	1 : 1 : 0,3	60	1 ч. 20 м.	36,6	76,8	56,9
73,2	49,5	27,0	1 : 1 : 0,2	50	3 ч. 30 м.	88,5	74,1	62,4
26,1	17,4	15,1	1 : 1 : 0,3	60	1 ч. 30 м.	29,3	70,1	62,1
26,4	18,1	От предыдущего опыта	1 : 1 : 0,3	55	1 ч. 40 м.	32,7	74,1	63,7
26,7	17,0	»	1 : 1 : 0,3	30	5 ч. 30 м.	21,4	52,6	41,6
25,7	17,4	»*	1 : 1 : 0,3	50	2 ч. 10 м.	28,3	67,6	54,3
26,3	19,0	16,0	1 : 1 : 0,3	80	1 ч. 20 м.	27,0	59,7	47,4
26,9	19,6	От предыдущего опыта	1 : 1 : 0,3	80	1 ч. 15 м.	24,7	53,0	44,5
47,9	25,7	7,3	1 : 3 : 1 : 0,1	60	2 ч.	41,2	67,1	60,4
39,1	47,1	14,1	0,6 : 1 : 0,1	55	4 ч.	70,8	82,2	44,5
27,1	56,1	14,6	0,35 : 1 : 0,1	65	10 ч.	36,8	44,2	31,2

* В катализатор, отделенный от алкилата предыдущего опыта, дополнительно пропущено 1,95 *г* BF_3.

При алкилировании бензола смесью бутиленов, содержащей 54% бутена-1, 36% бутена-2, 8% изобутилена и 2% бутанов,

в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и при молярных отношениях реагентов, равных 2 : 1 : 0,3, и температуре 72—75° С на металлической укрупненной лабораторной установке втор.бутилбензол получается с выходом 83% от теоретического [58].

Изучение алкилирования бензола бутеном-1 в присутствии различных катализаторов на основе BF_3 и $AlCl_3$ показало, что и для данной реакции наиболее активными являются катализаторы, приготовленные на основе BF_3, что хорошо видно из данных табл. 53 [59].

Таблица 53

Алкилирование бензола бутеном-1 в присутствии различных катализаторов

(Т-ра 50°С, отношение бензола к бутену-1 равно 2 : 1, количество катализатора — 15% к бензолу)

Катализатор	Состав смеси бензол — алкилат, %			Выход фракции, % от теорет.			Содержание бутилбензола в алкилате, %	Расход катализатора, %
	до 160°	160—180°	выше 180°	160—180°	выше 180°	бутилбензол 172—174°		
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	38	58	4	91	6	85	94	3,2
88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$	38	58	4	91	6	85	94	3,8
$AlCl_3$	43	43	14	67	15	56	68	11,0
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	47	29	24	46	38	41	50	17,0
$BF_3 \cdot H_2O$	38	59	3	93	5	88	96	17,3
H_2SO_4	45	36	19	57	31	51	58	26,2

При алкилировании бензола бутеном-1 при молярном отношении, равном 4 : 1, в присутствии алюмосиликата при температуре 350° С и давлении 40 *атм* бутилбензол получается с выходом 79,5% от теоретического [60]. При более высокой температуре имеет место деструктивное алкилирование.

Очень интересные наблюдения были сделаны при изучении реакции бензола с изобутиленом. При взаимодействии этих реагентов в присутствии 2% $BF_3 \cdot H_3PO_4$ по отношению к бензолу в основном протекает процесс полимеризации изобутилена (на алкилирование расходуется только 40% изобутилена). В присутствии 5% $BF_3 \cdot H_3PO_4$ на алкилирование идет 97% изобутилена, а при дальнейшем увеличении количеств катализатора увеличивается содержание в алкилате трет. бутилбензола, и полимеризация изобутилена почти полностью подавляется, как это видно из данных табл. 54 (опыты 1—4) [59].

Большое влияние на реакцию оказывают молярные отношения реагентов. Так, при взаимодействии бензола с изобутиленом

Таблица 54

Алкилирование бензола изобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Температура реакции, °С	Скорость пропускания изобутилена, л/час	Молярное отношение бензола к изобутилену	Количество катализатора, % к бензолу	Выход фракций, % от теорет.			Общее содержание в алкилате фракции 169—170°, %
				160—180°	выше 180°	169—170°	
50	6	2 : 1	5	52	34	46	60
50	6	2 : 1	10	55	31	49	64
50	6	2 : 1	15	59	29	54	67
50	6	2 : 1	25	63	26	58	71
50	12	2 : 1	15	59	29	54	67
50	20	2 : 1	15	59	29	54	67
50	30	2 : 1	15	55	32	50	64
50	60	2 : 1	15	54	32	48	62
50	20	1 : 1	15	40	43	36	48
50	20	2 : 1	15	59	29	54	67
50	20	4 : 1	15	71	20	64	77
50	20	8 : 1	15	71	20	65	78
0	20	2 : 1	15	29	50	26	36
10	20	2 : 1	15	44	39	37	48
20	20	2 : 1	15	49	36	45	60
80	20	2 : 1	15	69	21	63	76

в молярных отношениях, равных 1 : 1 и 2 : 1, повышаются соответственно выход алкилата с 83 до 88% от теоретического, а содержание в нем трет.бутилбензола с 48 до 67%. При отношении реагентов 4 : 1 выход алкилата достигает 91% от теоретического, а содержание в нем трет.бутилбензола 77%. Дальнейшее увеличение избытка бензола по отношению к изобутилену не оказывает существенного влияния на выход алкилата.

Реакция бензола с бутеном-1 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в меньшей степени сопровождается полимеризацией, и для подавления ее достаточно брать 5% катализатора. Поэтому общий выход алкилата и содержание в нем фракции втор.бутилбензола значительно выше, чем в реакции с изобутиленом, как это видно из табл. 55 [60].

Алкилирование бензола бутиленами (полученными дегидратацией бутилового и втор.бутилового спирта и содержащими изобутилен и бутен-2) в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ изучено на металлической непрерывно действующей установке, которая применялась для алкилирования бензолов пропиленом [50].

Состав реакционной смеси представлен в табл. 56.

Таблица 55

Алкилирование бензола бутеном-1 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Температура реакции, °С	Скорость пропускания бутилена, л/час	Молярное отношение бензола к бутилену	Количество катализатора, % к бензолу	Выход фракций, % от теорет.			Общее содержание в алкилате фракции втор.бутилбензола, %
				160—180°	выше 180°	172—174°	
50	6	2 : 1	5	87,4	9,0	81	91
50	6	2 : 1	10	87,7	9,8	81	91
50	3	2 : 1	15	91,0	6,3	85	94
50	6	2 : 1	25	91,3	6,3	85	94
50	10	2 : 1	15	76,6	16,7	71	82
50	20	2 : 1	15	91,0	6,3	85	94
50	30	2 : 1	15	91,0	6,3	85	94
50	30	2 : 1	15	83,4	11,8	79	88
50	30	2 : 1	15	91,0	6,3	85	94
50	30	4 : 1	15	92,0	6,1	85	94
10	30	2 : 1	15	79,3	14,9	74	83
20	30	2 : 1	15	89,4	7,5	82	91

Таблица 56

Состав реакционной смеси при алкилировании бензола бутиленами

(Условия алкилирования: молярное отношение $C_6H_6 : C_4H_8$ равно 1 : 0,46; концентрация катализатора в реакционной массе реактора 5 — 6% по объему; т-ра 50—55° С)

Пределы кипения фракции, °С	Содержание фракции, вес. %	Качественный состав
78—81	31—36	Бензол
81—169	2,6—3,5	Бензол + бутилбензол
169—171	6,0—6,3	Бутилбензол
171—172	49—50	»
172 и выше	7—9	Полибутилбензолы
Потери при разгонке	2,5—3	Полимер

Фракция с точкой кипения 169—172° С содержала 28—30% втор. бутилбензола и 70—72% трет.бутилбензола. Расход компонентов на единицу готового продукта (фракции 169—172° С) был следующий:

	Практически	Теоретически
Бензол	0,74—0,79	0,58 (74%)
Бутилены . .	180—194	179 (92%)
$BF_3 \cdot H_3PO_4$ . .	0,0121	—

Алкилирование бензола амиленами

Изучено алкилирование бензола 2-метилбутеном-2 и 3-метилбутеном-1 в присутствии: катализатора — 88,7%-ной H_3PO_4, насыщенной BF_3,— представляющего смесь двух молекулярных соединений 88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$ + 11,3% $H_2O \cdot BF_3$[61], BF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, HF, H_2SO_4 [62, 63], а также пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ [64].

При взаимодействии бензола с 2-метилбутеном-2 в молярных отношениях, равных 2 : 1, в присутствии 88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$ + + 11,3% $H_2O \cdot BF_3$ при 50° (время прибавления амилена 2,5 часа, дополнительное перемешивание 1 час) получается алкилат с общим выходом на фракции, кипящие выше 180° С, 87,6%. Из фракции, выкипающей в пределах 180—210° С, выделен с выходом 90% трет.амилбензол, а из фракции, кипящей выше 210° С, выделен с выходом 93% дитрет.амилбензол. В диамилбензольной фракции обнаружены продукты гидродегидрополимеризации амилена, но не обнаружены продукты деструкции и изомеризации 2-метилбутена-2. В табл. 57 приводится состав продуктов алкилирования.

Таблица 5

Алкилирование бензола 2-метилбутеном-2 в присутствии 88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$ + 11,3% $H_2O \cdot BF_3$

Продукты реакции	Состав, вес. %		d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число
	алкилата	полиалкилата			
Трет.амилбензол	63,0	—	0,8735	1,4951	0
Дитрет.амилбензол	35,5	96,0	0,8500	1,4840	0
Остаток, кипящий выше 290°С	1,5	4,0	0,8303	1,4601	18

При алкилировании бензола 3-метилбутеном-1 в присутствии того же катализатора получаются те же моно- и дитрет.амилбензолы. Допускается, что в данной реакции протекает предварительная изомеризация 3-метилбутена-1 в 2-метилбутен-2 под влиянием катализатора, а затем уже идет обычное присоединение бензола к олефину по правилу Марковникова с образованием трет.амилбензолов. Влияние на реакцию количества катализатора, температуры в пределах 0—80° С и молярных отношений реагентов иллюстрируются данными табл. 58.

При алкилировании бензола 2-метилбутеном-2 и 3-метилбутеном-1 в присутствии BF_3, а также $AlCl_3$, $AlBr_3$, HF и 96%-ной H_2SO_4 образуются $C_6H_5C(CH_3)_2C_2H_5$ (I) и $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)_2$ (II). Соотношение между указанными соединениями зависит

Таблица 58

Алкилирование бензола 3-метилбутеном-1 в присутствии 88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$ + 11,3% $H_2O \cdot BF_3$

(Для реакции бралось 35 *г* (0,5 моля) амилена и соответствующее количество бензола. Во всех опытах после прибавления амилена смесь дополнительно перемешивалась в течение 1 часа)

Температура реакции, ° С	Скорость прибавления амилена, *л/час*	Молярное отношение бензола к амилену	Количество катализатора, % к бензолу	Выходы фракций, % от теорет.			Общее содержание в алкилате фракции 189—191°, %
				180—210°	выше 210°	189—191°	
50	1,5	2 : 1	10	52	35	46	60
50	1,5	2 : 1	15	55	33	49	63
50	1,5	2 : 1	20	59	31	52	65
50	1,5	2 : 1	25	61	30	54	67
50	4,0	2 : 1	15	59	31	51	66
50	2,5	2 : 1	15	58	31	51	65
50	0,5	2 : 1	15	53	34	47	61
0	1,5	2 : 1	15	35	47	30	42
15	1,5	2 : 1	15	43	41	37	50
30	1,5	2 : 1	15	48	37	42	56
80	1,5	2 : 1	15	65	25	57	71
50	1,5	1 : 1	15	33	46	29,2	42
50	1,5	2 : 1	15	55	37	49	63
50	1,5	3 : 1	15	57	32,6	50,2	64
50	1,5	4 : 1	15	59	30,2	51,7	66
50	1,5	8 : 1	15	65	27	57	70

от типа, активности и количества катализатора и условий проведения реакции [62, 63].

С увеличением количества катализатора или продолжительности реакции понижается выход I и повышается выход II. Например, при алкилировании бензола 2-метилбутеном-2 и 3-метилбутеном-1 в присутствии $AlCl_3/HCl$ при —40° С образуется только I с выходом 39%; при 21° С с 2-метилбутеном-2 получается с выходом 42% смесь I и II в соотношении 55 : 45, а с 3-метилбутеном-1 получается с небольшим выходом только II. При увеличении продолжительности реакции с 30 до 180 мин. бензол с 2-метилбутеном-2 образует смесь I и II в соотношениях соответственно для 30° 75 : 25 и для 180° С 35 : 65. При алкилировании бензола 2-метилбутепом-2 в присутствии небольших количеств указанного катализатора или низких температурах наряду с изоамилбензолами образуется трет.амилбензол [63]. При некоторых условиях, например при добавлении небольших количеств *трет-*

$C_5H_{11}Cl$, трет.амилбензол является главным продуктом реакции, хотя, когда действуют на бензол одним *трет*-$C_{11}H_5Cl$, то трет.амилбензол вовсе не образуется. Некоторые результаты такого аномального алкилирования приводятся в табл. 59.

Таблица 59

Алкилирование ароматических углеводородов 2-метилбутеном-2

(Для реакции взято 5 молей ароматического углеводорода на 1 моль олефина) [63]

Ароматические углеводороды	Олефины	Катализатор		Ускоритель реакции	Температура, °С	Время, мин.	Выход, %	
		формула	количество, *г*				трет. амил-замещенные	изо-амил-замещенные
Бензол	2-Метилбутен-2	$AlCl_3$	27	HCl	—40	49	1	39
»	»	$AlCl_3$	27	HCl	21	34	5	42
»	»	$AlCl_3$	27	HCl	0	180	1	45
»*	2-Метилбутен-2+ + 5 *г* *трет*-$C_5H_{11}Cl$	$AlCl_3$	3,5	—	22	96	25	11
Толуол**	2-Метилбутен-2+ + 5 *г* *трет*-$C_5H_{11}Cl$	$AlCl_3$	3,5	—	25	82	20	46
Бензол	*трет*-$C_5H_{11}Cl$	$AlCl_3$	3,5	—	24	150	0	71
»***	2-Метилбутен-2	H_2SO_4	185	—	0	67	2	4
»	»	$AlBr_3$	27	HBr	25	1 сек.	17	22
»	»	$AlBr_3$	27	HBr	25	25	13	21
»	»	HF	100	—	100	34	2	32
»	»	BF_3	68	—	28	29	6	10
»	»	BF_3	68	—	119	30	6	11
»	»	HF BF_3	100 27	—	0	18	7	51
п-Ксилол	2-Метилбутен-2+ + 5 *г* *трет*-$C_5H_{11}Cl$	$AlCl_3$ CH_3NO_2	27 100	—	25	35	8	7
Хлорбензол	2-Метилбутен-2	$AlCl_3$	27	HCl	24	60	12	8
Бензол (15 молей)	Диизоамилен (0,75 *моля*)	$AlCl_3$	27	HCl	25	60	17	39
Хлорбензол	*трет*-$C_5H_{11}Cl$	$AlCl_3$	27	—	24	63	< 1	63
п-Ксилол	*трет*-$C_5H_{11}Cl$	$AlCl_3$ CH_3NO_2	27 100	—	23	1080	< 1	46

* В высших фракциях найдены два гексилбензола и децилбензол.

** Дизамещенные являются смесью мета- и пара-изомеров.

*** Трет.амилбензол загрязнен полимерами.

Алкилирование бензола пентеном-2, выделенным из кубовых остатков производства СК и содержащим 10—11% пиперилена, в присутствии эфирата фтористого бора протекает очень медленно, как видно из данных табл. 60 [64]. При нагревании на кипящей

Таблица 60

Алкилирование бензола пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(CH_5)_2$ и $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение бензола, амилена и катализатора	Степень насыщенности H_3PO_4 фтористым бором, %	Температура, ° С±2°	Получено алкилата, % от теорет.			
			моноалкилбензольной фракции (180—210°)	диалкилбензольной фракции (210—280°)	полиалкилбензольной фракции (280—305°)	всего
Катализатор $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$						
2 : 1 : 0,25		95	3,1	6,9	—	10,0
2 : 1 : 0,05		95	2,7	6,7	—	9,4
3 : 1 : 0,05		95	3,4	3,7	2,0	9,1
3 : 1 : 0,07		95	2,6	2,8	5,5	1,09
Катализатор $BF_3 \cdot H_3PO_4$ *						
2 : 1 : 0,8 : 0,32	40,2	20	1,6	6,2	4,4	12,2
2 : 1 : 0,8 : 0,36	45,9	60	5,4	4,3	1,9	11,6
2 : 1 : 0,8 : 0,40	56,2	20	2,9	4,0	5,7	12,6
1 : 1 : 0,8 : 0,50	72,3	20	1,6	4,3	5,4	11,3
2,5 : 1 : 0,35 : 0,45	132,3	20	2,1	7,1	4,1	13,3
2 : 1 : 0,25 : 0,32	132,3	20	3,8	6,2	9,9	19,9
2 : 1 : 1 : 1,3	132,3	0	11,6	6,7	7,5	25,8
4 : 1 : 0,8 : 0,8	101,5	20	11,3	6,6	2,0	19,9

* В последующих опытах приведены молярные отношения $C_6H_6 : C_5H_{10} : H_3PO_4 : BF_3$.

водяной бане в запаянной ампуле в течение 8 час. смеси бензола, пентена-2 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 2—3 : 1 : 0,05, выход алкилата не превышает 9—11% от теоретического. Значительная часть пентена-2 и содержащийся в нем пиперилен превращаются в полимеры, которые остаются в перегонной колбе в виде вязкой коричневой смолы, хорошо растворимой в бензоле и этиловом эфире. Алкилирование бензола пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре до 30° проводилось с различной степенью насыщенности ортофосфорной кислоты фтористым бором. Как видно из данных табл. 60, при 40—72%-ной насыщенности H_3PO_4 фтористым бором катализатор по своей активности не отличается от $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Оптимальными условиями, при которых алкилат получается

с выходом 26%, являются молярные отношения $C_6H_6 : C_5H_{10} : H_3PO_4 : BF_3$, равные 2 : 1 : 1 : 1,3, и температура 0°. Продукты представляют смесь моно-, ди- и полиамилбензолов. Судя по константам моноамилбензол имеет строение $C_6H_5CH(CH_3)(C_3H_7)$ [64].

По патентным сообщениям, бензол может алкилироваться высшими олефинами, например диизогексиленом или смесями углеводородов, содержащими значительные количества олефинов, в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ [65].

Циклоалкилирование бензола циклогексеном

Бензол с циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ образует моно- и дициклогексилбензолы. Дициклогексилбензол представляет смесь орто- и пара-изомеров с преобладанием *п*-дициклогексилбензола. Наиболее благоприятными условиями, при которых циклогексилбензол и дициклогексилбензолы получаются с выходом 85 и 6% соответственно, являются: молярные отношения бензол : циклогексен : катализатор, равные 4 : 1 : 0,34 температура 15° С и время реакции 2 часа. Некоторые данные суммированы в табл. 61.

Таблица

Алкилирование бензола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношения бензола, циклогексена, катализатора	Температура, ° С ± 2°	Время, часы		Выход, % от теорет.	
		прибавления циклогексена	дополнительного перемешивания	циклогексилбензола	дициклогексилбензола
4 : 1 : 0,34	15	2	1	81,4	4,0
4 : 1 : 0,20	30	5 м.	3	71,4	13,1
4 : 1 : 0,20*	25	5 м.	3	55,3	23,7
4 : 1 : 0,10	25	25 м.	3	64,3	14,5
3 : 1 : 0,50	15	2	—	85,3	6,0
2 : 1 : 0,34	15	2	3	71,4	9,2

* В этом опыте к реагентам прибавлялся катализатор, в остальных к смеси бензола и катализатора добавлялся циклогексен.

При алкилировании бензола 4-метилциклогексеном в присутствии BF_3 и HF при температуре 25° С моноалкилат получается только в виде следов, а основная масса представляет очень сложную смесь ди- и тризамещенных бензола и полимеров [66]. При более низкой температуре (2° С) моноалкилат образуется с выходом 42%. Состоит он из 1-метил-1-фенилциклогексана (63%),

1-метил-3-фенилциклогексана (30%) и 1-метил-2-фенилциклогексана (5%).

Для алкилирования бензола олефинами [67] и циклоолефинами [68] рекомендуются в качестве катализаторов фтористый бор с HCl, фторсульфоновой кислотой, органическими кислотами, спиртами и в виде комплекса $BF_3 \cdot HF \cdot H_2O$.

Алкилирование моноалкилбензолов олефинами

Алкилирование моноалкилбензолов олефинами изучено далеко неполно, а по применению катализатора BF_3 и его молекулярных соединений в этом процессе имеется лишь несколько оригинальных статей. Поэтому этот раздел включает в основном исследования авторов монографии. Алкилирование газообразными олефинами проводилось в приборе, представленном на рис. 12, а жидкими на рис. 13.

По вопросу реакционной способности бензола и его соединений нет единой точки зрения, как отмечалось выше. Однако, если судить по выходу продуктов алкилирования, то оказывается, что толуол в ряде случаев легче алкилируется олефинами, чем бензол, этилбензол по реакционной способности близок к бензолу. В присутствии эфирата фтористого бора, как показал Кондон [25, 69], и более сложные гомологи бензола, например, изопропил и трет.бутилбензолы, легче алкилируются пропиленом, чем бензол.

Анализ литературных данных и наши наблюдения показывают, что характерным для реакции моноалкилбензолов с олефинами является то, что при жестких условиях или в присутствии таких катализаторов, как $AlCl_3$, главными продуктами реакции являются *м*-диалкилбензолы, в значительных количествах образуются пара-производные и очень мало получается *о*-диалкилбензолов.

В присутствии мягких катализаторов на основе фтористого бора основными продуктами алкилирования являются *п*-диалкилбензолы; орто-производные присутствуют нередко в количестве 2—4% и практически отсутствуют *м*-диалкилбензолы.

Алкилирование толуола олефинами

Алкилирование толуола этиленом, пропиленом, амиленами, гексеном-3, циклогексеном, октиленом, диизобутиленом, тетрамерами пропилена, стиролом и α-пиненом изучено в присутствии таких катализаторов, как $AlCl_3$, P_2O_5, H_2SO_4, HF и др. С катализатором BF_3 имеется единственное исследование по алкилированию толуола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, о котором уже говорилось [69].

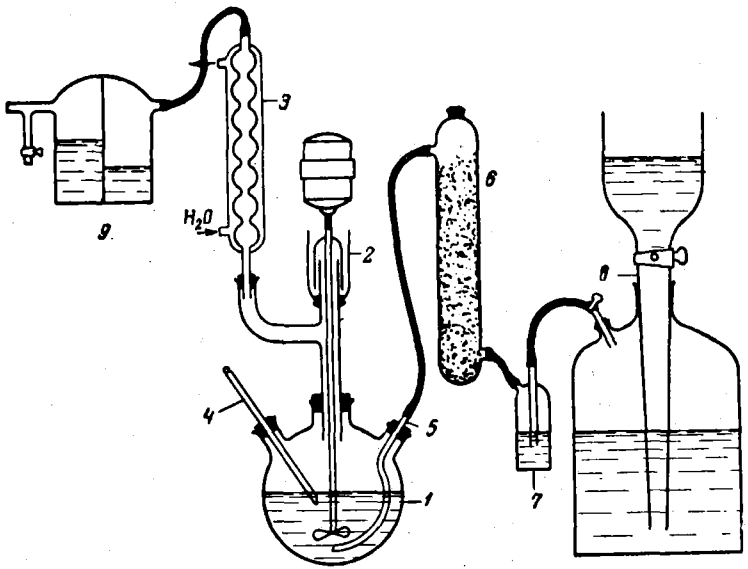


Рис. 12. Прибор для алкилирования ароматических соединений газообразными олефинами.

1 — реакционная колба; *2* — механическая мешалка; *3* — холодильник; *4* — термометр; *5* — газовводная трубка; *6*—осушительная колонка; *7*—счетчик пузырьков; *8* — газометр; *9* — поглотительная склянка.

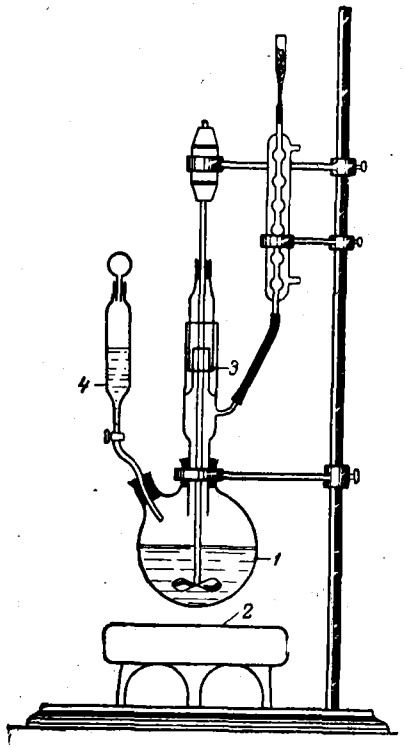


Рис. 13. Прибор для алкилирования ароматических соединений жидкими олефинами.

1 — реакционная колба; *2* — электроплитка; *3* — механическая мешалка; *4* — капельная воронка.

Алкилирование толуола и этилбензола бутеном-2 [70]

Катализатор $BF_3 \cdot П_3PO_4$ показал себя весьма эффективным в реакции алкилирования толуола и этилбензола бутеном-2. При соответствующих условиях он позволяет получать алкилат с выходом до 84% от теоретического. Причем вторичный бутильный радикал идет в пара-положение бензольного ядра по отношению к метильному и соответственно этильному радикалам. При температуре от 18 до 60° С и отношениях реагентов и катализатора в пределах от 5 до 0,5 моля ароматического углеводорода и от 0,4 до 0,05 моля катализатора на 1 моль бутена-2 получаются почти исключительно *п*-втор.бутилтолуол и соответственно *п*-втор.бутилэтилбензол.

Что же касается *о*- и *м*-втор.бутилзамещенных толуола и этилбензола, то они образуются в этой реакции в очень малых количествах и не выделены фракционированием в достаточно чистом для идентификации состоянии.

Наиболее благоприятными условиями алкилирования являются молярные отношения ароматических углеводородов (толуола и этилбензола соответственно), бутена-2 и катализатора, равные 2 : 1 : 0,2, и температура от 18 до 40° С. При указанных условиях втор.бутилтолуолы получаются с выходом до 84%, а втор.бутилэтилбензолы с выходом 73% от теоретического. Применение толуола и этилбензола в количестве 4—5 молей на 1 моль бутена-2 существенно не влияет на выход и состав алкилата даже в том случае, когда катализатора берется до 0,4 моля на 1 моль бутена-2. Следовательно, нецелесообразно брать в эту реакцию большой избыток ароматических углеводородов.

Если вводить в реакцию 1 моль бутена-2 на 1 моль толуола или соответственно этилбензола и 0,2 моля катализатора, то выход алкилата понижается в случае толуола до 62% и для этилбензола до 65%.

Уменьшение количества катализатора до 0,1 моля при прочих равных условиях также приводит к снижению выхода алкилата в обоих случаях до 42—44% от теоретического. При отношении этилбензола, бутена-2 и катализатора, равном 2 : 1 : 0,1, выход алкилата немного повышается и составляет 49% от теоретического, но он значительно ниже, чем для отношений реагентов катализатора, равных 2 : 1 : 0,2 (выход 71—73%). Применение катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$ в количестве 0,05 моля на 1 моль бутена-2 дает алкилат с выходом для толуола 14% и для этилбензола 9—12% от теоретического. Таким образом, алкилирование с таким количеством катализатора является малоэффективным.

Повышение температуры реакции до 60° С понижает интенсивность поглощения бутена-2, вводимого в реакционную смесь, и при прочих равных условиях дает алкилат со значительно меньшим выходом. Так, например, при алкилировании толуола буте-

ном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,2, при 16—35° С образуется алкилат с выходом 84%, а при 60° и этих же отношениях реагентов и катализатора выход алкилата достигает только 27% от теоретического. В реакции этилбензола с бутеном-2 в присутствии того же катализатора в молярных отношениях 1 : 1 : 0,2 при 20—40° С алкилат получается с выходом 68%, а при 60° С он составляет 49% от теоретического. Опыты приводятся в табл. 62.

Таблица 62

Алкилирование толуола и этилбензола бутеном-2 в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение ароматического углеводорода, бутена-2 и катализатора	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Температура реакции, ° С	Выход втор.бутилтолуолов и соответственно втор.бутилэтилбензолов, % от теорет.
Алкилирование толуола			
4 : 1 : 0,4	1,3	18—32	79,8
2 : 1 : 0,2	1,6	18—30	59,8
2 : 1 : 0,2	0,9	18—34	83,2
2 : 1 : 0,2	0,9	18—33	84,0
2 : 1 : 0,2	1,0	До 60	27,0
1 : 1 : 0,2	1,0	18—33	62,4
1 : 1 : 0,1	1,3	18—34	43,7
1 : 1 : 0,05	0,6	18—32	14,6
0,5 : 1 : 0,1	1,0	18—30	58,3
Алкилирование этилбензола			
5 : 1 : 0,4	1,3	18—25	75,6
2 : 1 : 0,2	3,7	18—30	72,8
2 : 1 : 0,2	1,6	До 40	71,2
2 : 1 : 0,1	1,4	18—32	49,2
1,5 : 1 : 0,2		30	77,0
1 : 1 : 0,2	1,1	До 40	65,1
1 : 1 : 0,2	0,8	До 60	47,9
1 : 1 : 0,1	1,0	До 40	41,9
1 : 1 : 0,05	0,5	18—25	11,6
0,5 : 1 : 0,05	0,7	18—28	7,1

Алкилирование этилбензола пропиленом

Алкилирование этилбензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ протекает таким образом, что в бензольное ядро вступает один изопропильный остаток, причем главным образом

в пара-положение. В результате основным продуктом реакции является *п*-этилизопропилбензол. Выход полиалкилбензолов не превышает 7% [71]. На выход *п*-этилизопропилбензола большое влияние оказывают соотношения реагентов, количества катализатора и температура.

Наиболее благоприятными условиями алкилирования являются молярные отношения этилбензола, пропилена и катализатора, равные 3 : 1 : 0,3, и температура 88—90° С. При этих условиях *п*-этилизопропилбензол получается с выходом 69,3% от теоретического.

При применении реагентов и катализатора в молярных отношениях, равных 4 : 1 : 0,3 и 1 : 1 : 0,2, при температуре 50° С реакция протекает очень медленно, и выход алкилата не превышает 20% от теоретического. При 100° С алкилирование проходит энергично, но при этих условиях наблюдается повышенная летучесть (и вероятно частичное расщепление) катализатора и унос его из реакционной смеси. Наиболее характерные опыты приводятся в табл. 63.

Таблица 63

Алкилирование этилбензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

(Пропилен вводится со скоростью 1 *г-моль/час*)

Взято в реакцию, *г*			Молярное отношение этилбензола, пропилена и катализатора	Температура, ° С ± 2°	Выход *п*-этилизопропилбензола, % от теорет.
этилбензола	пропилена	$BF_3 \cdot H_3PO_4$			
428	42	57	4 : 1 : 0,3	55	19,2
335	42	49	3 : 1 : 0,3	90	69,3
214	42	57	2 : 1 : 0,3	100	56,8
214	84	66	1 : 1 : 0,2	50	12,9
172	68	54	1 : 1 : 0,2	100	30,0

Алкилирование изопропилбензола пропиленом

При взаимодействии изопропилбензола с пропиленом и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 4 : 1 : 0,26, и температуре 100° образуется *п*-диизопропилбензол с выходом 73% от теоретического. При молярных отношениях реагентов и катализатора 3 : 1 : 0,2 и той же температуре выход *п*-диизопропилбензола составляет 61%, при температуре 55° он равен 19% от теоретического [72]. Некоторые данные опытов суммированы в табл. 64.

Таблица 64

Алкилирование изопропилбензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO$

(Пропилен вводился в смесь 3 *кг* изопропилбензола и 414 *г* катализатора)

Взято пропилена, *г*	Молярное отношение изопропилбензола, пропилена и катализатора	Время введения пропилена, часы	Температура, ° С ± 2°	Выход *п*-диизопропилбензола, % от теорет.*
403	4 : 1 : 0,26	3	100	73 (8)
525	3 : 1 : 0,20	3	100	61 (7)
617	2,75 : 1 : 0,17	4	55	19 (1)

*В скобках указан выход полиизопропилбензолов.

Алкилирование изопропилбензола бутеном-2

Изопропилбензол алкилируется бутеном-2 труднее, чем бензол, толуол и этилбензол в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при соответствующих условиях и образует продукты алкилирования с более низким выходом [73, 74]. Основным продуктом реакции является *п*-изопропилвтор.бутилбензол. Относительное содержание полиалкилбензолов в алкилате составляет 10—20%. Оптимальными условиями, при которых *п*-изопропилвтор.бутилбензол получается с выходом 62—65% от теоретического и относительным содержанием в алкилате 84%, являются молярные отношения изопропилбензола, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 3—3,5 : 1 : : 0,2—0,3, температура 50—60° и скорость введения бутена-2 1,5—2,5 *л/час*. Увеличение количества катализатора до 0,35—0,5 моля при тех же условиях понижает выход *п*-изопропилвтор.бутилбензола до 52—55% от теоретического и содержание его в алкилате до 73—75%. Аналогично протекает реакция при отношении реагентов и катализатора 2 : 1 : 0,3 и температуре 50° С.

Применение изопропилбензола свыше 3 молей на 1 моль бутена-2 дает *п*-изопропилвтор.бутилбензол с выходом ниже оптимального и даже тогда, когда катализатора берется 0,4 моля на 1 моль бутена-2. Заметное влияние на выход *п*-изопропилвтор.бутилбензола и относительное содержание его в алкилате оказывает температура. Влияние последней изучено для молярных отношений изопропилбензола, бутена-2 и катализатора, равных 2 : 1 : 0,2. Найдено, что при комнатной температуре алкилирование проходит очень медленно. Повышение температуры от 20 до 60° С ускоряет процесс алкилирования, повышает выход *п*-изопропилвтор.бутилбензола и понижает относительное содержание его в алкилате за счет накопления полиалкилбензолов. Так, например, при 20, 30—35 и 50—60° С *п*-изопропилвтор.бутилбензол получается с выходом соответственно 18, 47 и 55% от теоретического

Таблица 65

Алкилирование изопропилбензола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение изопропилбензола, бутена-2 и катализатора	Температура, °С	Скорость введения бутилена, *л/час*	Изопропилвтор.бутилбензол	
			выход, %	содержание в алкилате, %
5 : 1 : 0,4	20—30	1,8	31,0	78,5
4 : 1 : 0,4	До 50	2,5	51,9	72,9
4 : 1 : 0,2	50—55	2,5	58,3	81,1
3,5 : 1 : 0,2	50—60	3,0	65,5	84,1
3 : 1 : 0,5	До 50	1,2	51,9	72,9
3,1 : 0 : 0,35	До 50	1,6	55,4	74,6
3 : 1 : 0,3	50—55	1,6	62,1	80,3
3 : 1 : 0,3	30—35	1,7	50,9	75,6
3 : 1 : 0,2	50—60	3,4	56,4	85,1
3 : 1 : 0,1	До 30	1,6	12,2	73,7
2 : 1 : 0,5	50—55	2,6	46,5	74,3
2 : 1 : 0,3	До 50	1,6	52,8	71,8
2 : 1 : 0,2	До 20	2,4	17,7	81,7
2 : 1 : 0,2	30—35	1,8	47,4	78,6
2 : 1 : 0,2	50—60	3,0	54,9	76,4
2 : 1 : 0,2	80	1,8	49,4	73,3
2 : 1 : 0,15	До 40	2,6	40,9	84,6
2 : 1 : 0,1	50—60	2,6	32,3	81,1
1 : 1 : 0,5	До 55	2,0	50,3	70,2
1 : 1 : 0,3	30—35	1,6	44,1	70,1
1 : 1 : 0,3	До 55	2,4	56,9	78,0
1 : 1 : 0,2	До 60	2,8	42,4	67,7
1 : 1 : 0,1	25—30	3,0	27,1	70,2
1 : 1 : 0,1	До 50	2,4	32,6	78,5

(табл. 65) и относительным содержанием в алкилате соответственно 82, 79 и 76%.

Проведение реакции при более высокой температуре, например 80° С, понижает как общий выход *n*-изопропилвтор.бутилбензола, так и относительное содержание его в алкилате. При 100° С бутен-2 поглощается реакционной смесью плохо, катализатор частично расщепляется и постепенно из жидкого превращается в твердый белый продукт. Индукционный период реакции составляет 15—20 мин.

Алкилирование изопропилбензола смесью бутиленов

Изопропилбензол сравнительно легко алкилируется смесью бутиленов, содержащих 54% бутена-1, 36% бутена-2, 8% изобутилена и 2% бутанов в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ [75]. При этом

основным продуктом реакции является *п*-изопропилвтор.бутилбензол со следами орто-изомера. Изобутилен в условиях алкилирования, вероятно, легко полимеризуется и, таким образом, не участвует в процессе как алкилирующий агент. Лучшими условиями, при которых *п*-изопропилвтор.бутилбензол получается с выходом 75—76% от теоретического, являются: молярные отношения изопропилбензола, бутиленов и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 2 : 1 : 0,3, температура 88—92° и скорость введения бутиленов 22 *л/час*. Наиболее характерные опыты суммированы в табл. 66.

Таблица 66

Алкилирование изопропилбензола бутиленами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Взято для реакции, г			Молярное отношение реагентов и катализатора	Время реакции, часы	Температура, °С±2°	Скорость введения бутиленов, *л/час*	Выход изопропилвтор.бутилбензола	
изопропилбензола	бутиленов	$BF_3 \cdot H_3PO_4$					г	% от теорет.
720	112	100	3 : 1 : 0,3	2,5	80	18	258	74,4
3240	504	498	3 : 1 : 0,3	7	100	29	1132	72,9
3960	672	869	2,7 : 1 : 0,4	7,5	100	36	1385	66,8
720	168	166	2 : 1 : 0,3	3	90	22	376	76,0

Продукты во всех опытах выкипали в пределах 117—120° С при 30 *мм*.

Циклоалкилирование изопропилбензола циклогексеном

Изопропилбензол и циклогексен в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ очень легко вступают во взаимодействие с образованием в качестве основного продукта *п*-изопропилциклогексилбензола [76]. Наиболее благоприятными условиями, при которых *п*-изопропилциклогексилбензол получается с выходом 78% от теоретического, являются: молярные отношения изопропилбензола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 3 : 1 : 0,3, температура 20—25° С и время реакции 19 час. Полициклогексилизопропилбензолы при этих условиях образуются с выходом около 6%. Уменьшение времени реакции до 11,5 и 8,5 час. понижает выход *п*-изопропилциклогексилбензола до 73 и 70% соответственно. Изменение температуры в пределах 20—65° С не оказывает существенного влияния на реакцию. При 85° С *п*-изопропилциклогексилбензол получается с более низким выходом. Уменьшение молярных отношений катализатора от 0,3 до 0,1 моля, а также изопропилбензола до 1—2 молей на 1 моль циклогексена ведет к понижению выхода *п*-изопропилциклогексилбензола. Результаты приводятся в табл. 67.

Таблица 67

Циклоалкилирование изопропилбензола циклогексеном

Молярное отношение изопропилбензола, циклогексена и катализатора	Время реакции, часы	Температура реакции, °С	Получено		
			изопропилциклогексилбензольной фракции		высококипящих продуктов, *г*
			% от теорет.	пределы кипения, °С/*мм* рт. ст.	
4 : 1 : 0,3	8,5	65—70	70,3	128—134/6	1,36
4 : 1 : 0,2	8,5	65—70	63,6	130—137/7	3,00
3 : 1 : 0,3	8,5	80—85	66,3	120—125/3	1,46
3 : 1 : 0,3	8,5	60—65	71,3	120—127/4	1,34
3 : 1 : 0,3	8,5	40—45	69,5	126—133/5	—
3 : 1 : 0,3	8,5	20—25	70,0	110—114/1	4,63
3 : 1 : 0,3	11,5	20—25	72,9	119—125/3	1,95
3 : 1 : 0,3	19	20—25	77,7	121—126/3	2,82
3 : 1 : 0,2	8,5	65—70	60,8	128—133/5	1,94
3 : 1 : 0,1	8,5	65—70	60,0	135—143/20	0,40
2 : 1 : 0,3	8,5	65—70	59,4	112—116/1	2,50
2 : 1 : 0,2	8,5	65—70	57,4	130—138/10	2,28
1 : 1 : 0,2	8,5	65—70	55,9	118—122/2	5,70

Алкилирование бутил- и втор. бутилбензола бутеном-2

Алкилированием бутил- и втор.бутилбензола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ удается ввести в бензольное ядро только по одному бутильному радикалу и получить дибутилбензолы. Высококипящие продукты образуются в очень малых количествах и представляют сложную массу, из которой ректификацией не удается выделить индивидуальные соединения. Монобутилбензолы алкилируются бутеном-2 хуже, чем бензол и его низшие гомологи, например, толуол, этилбензол и изопропилбензол, и образуют алкилат в аналогичных условиях с более низким выходом, как это видно из данных табл. 68. Основные продукты реакции — дибутилбензолы представляют смесь орто- и пара-изомеров. Судя по продуктам окисления в реакции бутилбензола с бутеном-2, относительное содержание *п*-бутилвтор.бутилбензола составляет приблизительно 90% и орто-изомера — 10%. В реакции втор.бутилбензола относительное содержание *п*-дивтор.бутилбензола равно 93—94% и орто-изомера 6—7%.

Наиболее благоприятными условиями алкилирования бутилбензола бутеном-2 являются молярные отношения реагентов и катализатора, равные 1—2 : 1 : 0,2, температура 50° С и скорость введения олефина 2 *л/час*. Для алкилирования втор.бутилбензола

оптимальными условиями являются молярные отношения реагентов и катализатора, равные 1—2 : 1 : 0, 2 — 0,3, та же температура и скорость введения олефина 1,5—2 *л/час*. При этих условиях алкилат получается с выходом соответственно 49—56% и 54—56%. Влияние на выход продуктов алкилирования иных отношений реагентов, количеств катализатора и температуры видно из приведенных ниже в табл. 68 данных.

Таблица 68

Алкилирование бутил- и втор.бутилбензола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение бутилбензола, бутена-2 и катализатора	Температура реакции, °C±2°	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Выход дибутилбензола, % от теорет.
3 : 1 : 0,3	50	2,8	47,6
3 : 1 : 0,2	50	2,2	39,2
2 : 1 : 0,2	50	2,0	49,2
2 : 1 : 0,2	30	2,0	41,0
1 : 1 : 0,2	50	2,0	55,5
4 : 1 : 0,4	30	2,2	42,9
4 : 1 : 0,4	50	2,2	52,6
4 : 1 : 0,4	100	0,3	41,8
3 : 1 : 0,3	30	1,0	42,2
3 : 1 : 0,3	45	2,0	38,4
2 : 1 : 0,5	50	2,8	41,5
2 : 1 : 0,3	20	2,0	36,5
2 : 1 : 0,3	30	2,0	35,6
2 : 1 : 0,3	50	1,4	55,9
2 : 1 : 0,3	80	2,0	37,4
2 : 1 : 0,2	50	1,5	51,1
1 : 1 : 0,6	50	2,0	41,4
1 : 1 : 0,3	30	3,4	21,7
1 : 1 : 0,3	60	3,4	37,5
1 : 1 : 0,3	80	2,0	38,6
1 : 1 : 0,2	60	2,0	49,6
1 : 1 : 0,1	40	1,5	23,6
1 : 1 : 0,1	50	1,5	27,6

Опыты 1—5 табл. 68 относятся к реакции с бутилбензолом, а все остальные к реакции с втор.бутилбензолом.

При алкилировании втор.бутилбензола на металлической укрупненной лабораторной установке бутиленами состава, указанного на стр. 89—90, в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,3 и температуре 100° C *п*-дивтор.-бутилбензол получался с выходом (средним) 78% от теоретического [58].

Алкилирование галоидбензолов олефинами

Обычно при исследовании алкилирования ароматических углеводородов стремятся найти условия, при которых процесс протекал бы с образованием максимального выхода моноалкилпроизводных. В последние годы уделяется внимание также диалкилбензолам в связи с применением их в промышленности. Триалкилбензолы пока остаются в виде полиалкилбензольных фракций и рассматриваются как нежелательные побочные продукты. Поэтому и алкилирование диалкилбензолов олефинами в триалкилбензолы изучается крайне недостаточно, хотя триалкилбензолы уже на данном этапе могут служить ценным сырьем для синтеза ряда важных соединений.

Алкилирование ксилолов олефинами

В литературе описана реакция алкилирования *м*- и *п*-ксилолов этиленом и пропиленом в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot P_2O_5$ на кизельгуре [77]. Показано, что *м*-ксилол в этом случае является более реакционноспособным углеводородом. Нри алкилировании его образуется смесь 1,2,4- и 1,3,5-триалкилбензолов. *п*-Ксилол дает только 1,2,4-триалкилбензолы. Так, например, при взаимодействии *м*-ксилола с пропиленом при 80—85° С получается моноалкилат, содержащий 65—75% 1, 2, 4-триалкилбензола и 21—34% 1,3,5-триалкилбензола. Эти же реагенты, но в присутствии катализатора $BF_3 \cdot P_2O_5$ при температуре 140° С образуют алкилат с содержанием 75—82% 1,2,4-алкилбензола и 8—13% 1,3,5-триалкилбензола. *м*-Ксилол с этиленом в присутствии $BF_3 \cdot P_2O_5$ при 94—97° С образует моноалкилат, содержащий 80—90% 1, 2, 4-триалкилбензола. *п*-Ксилол с пропиленом в присутствии этого же катализатора при 75—80° С дает алкилат, состоящий на 100% из 1,2,4-триалкилбензола.

По патентным данным, при алкилировании ксилолов пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ на носителе силикатного характера образуются моно- и диизопропилксилолы с выходом соответственно 55 и 8% [78]. При алкилировании ксилолов этиленом, пропиленом и бутиленами в присутствии жидкой HF и BF_3 основными продуктами реакции являются 1,3,5-триалкилбензолы. Содержание их в алкилате составляет 68% и выше [79]. При попытке алкилировать *п*-ксилол 2-метилбутеном-2 и 3-метилбутеном-1 в присутствии BF_3, а также $FeCl_3$ и H_2SO_4 были получены только продукты полимеризации [80].

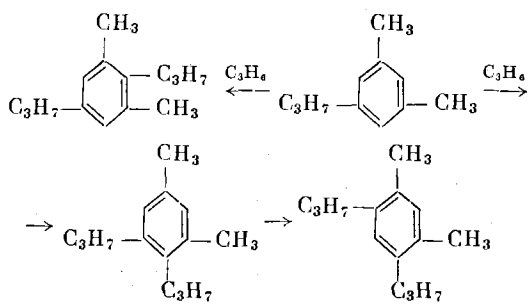
Как показали А. В. Топчиев, Р. Н. Волков и С. В. Завгородний [81], ксилолы очень легко алкилируются пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ без носителя. При подходящих условиях изопропилксилолы можно получать с выходом около 90%. Реакция

является двуступенчатым последовательным процессом. Образующиеся изопропилксилолы практически не диспропорционируют в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Диизопропилксилолы с ксилолами и тем же катализатором при 60—80° С подвергаются медленному переалкилированию в изопропилксилолы. Реакционная способность ксилолов уменьшается в ряду орто > мета > пара.

п-Ксилол при алкилировании пропиленом образует 2-изопропил-*п*-ксилол и 2,5-диизопропил-*п*-ксилол. *о*-Ксилол даёт 4-изопропил-*о*-ксилол, 3-изопропил-*о*-ксилол и 4,5-диизопропил-*о*-ксилол. *м*-Ксилол алкилируется с образованием более сложной смеси продуктов, в которой были идентифицированы: 2-изопропил-*м*-ксилол, 4-изопропил-*м*-ксилол, 5-изопропил-*м*-ксилол, 4, 6-диизопропил-*м*-ксилол и 2,5-диизопропил-*м*-ксилол. Путем варьирования условий реакции можно изменить изомерный состав алкилата. Так, например, при продолжительном контакте изопропил-*о*-ксилолов и изопропил-*м*-ксилолов с $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и температуре 60—80° С получаются чистый 4-изопропил-*о*-ксилол и 98%-ный 5-изопропил-*м*-ксилол соответственно. При определенных условиях возможно получить моноалкилат *о*-ксилола, содержащий до 40% рядового изомера. Даже при алкилировании *м*-ксилола образуется до 2% 2-изопропил-*м*-ксилола. Можно отметить, что при алкилировании *м*-ксилола условия реакции оказывают меньшее влияние на соотношение изомеров, чем при алкилировании *о*-ксилола, что объясняется более легкой необратимой внутримолекулярной изомеризацией образующегося в реакции 3-изопропил-*о*-ксилола в 4-изопропил-*о*-ксилол по сравнению с изомеризацией 4-изопропил-*м*-ксилола в 5-изопропил-*м*-ксилол. Общее направление перемещения алкильных групп в полиалкилбензолах можно представить такими схемами:

$$1,2\text{-и } 1,4\text{-}C_6H_4R_2 \rightarrow 1,3\text{-}C_6H_4R_2;\ 1,2,3\text{-}C_6H_3R_3 \rightarrow 1,2,4\text{-}C_6H_3R_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 1,3,5\text{-}C_6H_3R_3;\ 1,2,3,5\text{-}C_6H_2R_4 \rightarrow 1,2,4,5\text{-}C_6H_2R_4.$$

При алкилировании 5-изопропил-*м*-ксилола наряду с ожидаемым 1, 2, 3, 5-тетраалкилбензолом получается также и 4, 6-диизопропил-*м*-ксилол вследствие легкой изомеризации образующегося 4, 5-диизопропил-*м*-ксилола:



Таким образом, и в данной реакции комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$ обладает довольно высокой каталитической активностью и является моноалкилирующим катализатором, позволяющим получать моноизопропилксилолы с хорошим выходом даже при молярных отношениях ксилола и пропилена, равных 1 : 1, как это видно из данных опытов, суммированных в табл. 69. Такой результат объясняется главным образом относительно низкой реак-

Таблица 69

Алкилирование ксилолов пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Взято сантимолей на 1 моль ксилола		Температура, °С ± 2°	Скорость пропускания пропилена, сантимоли/час	Выход, % от теорет.		Состав изопропилксилола, %		
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	пропилена			изопропилксилолов	диизопропилксилолов	1,2,4-	1,2,3-	1,3,5-
			о-Ксилол					
2,5	50	60	10	69,6	14,4	75	25	—
5,0	52	60	15	82,7	15,0	80	20	—
7,5	51	60	20	86,5	12,3			
10	50	60	25	89,0	10,4	85	15	—
20	50	60	25	89,6	9,6	88	12	—
10	60	20	15	59,7	22,6	60	40	—
10	51	40	20	85,3	13,7			
10	51	50	25	87,9	11,8			
10	50	80	25	84,8	9,6	96	4	—
10	60	60	40	78,0	16,6	80	20	—
10	60	60	60	64,2	20,7	65	35	—
10	80	60	10	75,7	23,0	76	24	—
10	33	60	20	93,3	6,6			
			м-Ксилол					
10	31	60	20	89,9	8,4	68	2	30
10	78	60	25	72,7	25,4	65	2	33
10	65	20	15	60,0	33,8	70	2	28
			п-Ксилол					
10	30	50	15	84,6	6,7	100	—	—
10	50	20	10	59,8	20,0	100	—	—
10	30	80	15	89,3	8,0	100	—	—
10	40	60	10	86,5	12,5	100	—	—

ционной способностью изопропилксилолов по сравнению с исходными ксилолами.

На общий выход моно- и диизопропилксилолов и конверсию пропилена определенное влияние оказывают температура в пределах 20—80° С, количество катализатора и скорость введения пропилена, что хорошо видно из результатов, приведенных в табл. 69.

Алкилирование *п*-диизопропилбензола пропиленом

Алкилирование *п*-диизопропилбензола пропиленом в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ изучено в интервале температур от 3 до 105° С и соотношениях *п*-диизопропилбензола, пропилена и катализатора, равных 1—5 : 1 : 0,1—0,5 [82]. Найдено, что при алкилировании получаются триизопропилбензолы и тетраизопропилбензол. Триизопропилбензолы представляют смесь 1,2,4- и 1,3,5-триизопропилбензолов. Относительное содержание их в смеси составляет соответственно 80—82 и 18—20%; в зависимости от условий общий выход равен 53—84% от теоретического, 1,2,4,5-Тетраизопропилбензол получается с выходом 2—29% от теоретического [82].

Лучшими условиями алкилирования являются молярные отношения *п*-диизопропилбензола, пропилена и катализатора 3 : : 1 : 0,3, температура 60°, скорость введения пропилена 1,5 *л/час* и дополнительное перемешивание реакционной смеси (после введения рассчитанного количества пропилена) в течение 40 мин. В этих условиях триизопропилбензолы получаются с выходом 81% и 1,2,4,5-тетраизопропилбензол — с выходом 15%. Никаких других продуктов в данном случае практически не образуется. Увеличение скорости пропускания пропилена до 24 *л/час* немного понижает выход три- и тетраизопропилбензолов. Понижение температуры реакции до 20 и 40° С уменьшает выход триизопропилбензолов соответственно до 53 и 74%, а тетраизопропилбензола — до 5 и 9%. При 2—5° С реакция протекает очень медленно. Выход триизопропилбензола составляет 18% и тетраизопропилбензола около 1%. Повышение температуры реакции до 80° С не оказывает заметного влияния на выход основных продуктов. При 105° С наблюдается расщепление молекулярного соединения $BF_3 \cdot H_3PO_4$, значительно уменьшается конверсия пропилена и понижаются выходы триизопропилбензолов и тетраизопропилбензола. Уменьшение относительных количеств *п*-диизопропилбензола до 2 молей и меньше на 1 моль пропилена значительно снижает выход триизопропилбензолов и повышает выход тетраизопропилбензола и количество остатка.

Существенное влияние на выход продуктов алкилирования оказывает количество катализатора, что видно из данных, приведенных в табл. 70.

Таблица 70

Алкилирование *п*-диизопропилбензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO$

(Для каждого опыта бралось 0,5 моля *п*-диизопропилбензола и соответствующие количества бутена-2 и катализатора)

Молярное отношение *п*-диизопропилбензола, пропилена и катализатора	Температура, С° ± 2°	Скорость введения пропилена, *л/час*	Дополнительное перемешивание, часы	Выход, %	
				триизопропилбензолов	тетраизопропилбензола
3 : 1 : 0,5	60	2,4	4	73,1	9,1
3 : 1 : 0,4	60	2,4	4	77,1	8,6
3 : 1 : 0,3	60	2,4	4	78,8	9,6
3 : 1 : 0,2	60	2,0	4	76,5	9,0
3 : 1 : 0,15	60	0,8	8	71,0	6,8
3 : 1 : 0,1	60	2,0	4	60,2	6,0
3 : 1 : 0,3	3	2,0	3	17,8	0,8
3 : 1 : 0,3	20	2,4	4	52,8	4,9
3 : 1 : 0,3	40	2,4	4	74,0	9,4
3 : 1 : 0,3	80	2,4	4	79,2	8,9
3 : 1 : 0,3	95	2,4	4	75,4	8,4
3 : 1 : 0,3	105	2,4	2	62,3	6,1
5 : 1 : 0,5	60	1,8	3	84,2	8,7
3 : 1 : 0,3	60	2,7	0,5	73,6	13,3
3 : 1 : 0,3	60	1,5	0,7	81,3	15,1
2 : 1 : 0,2	60	2,2	4	65,4	13,8
1,5 : 1 : 0,15	60	2,4	5	56,8	15,1
1 : 1 : 0,1	60	2,2	6	47,5	16,8
0,7 : 1 : 0,7	65	2,2	6	49,4	28,9

Алкилирование п-диизопропилбензола бутеном-2

Реакция *п*-диизопропилбензола с бутеном-2 в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ имеет небольшой индукционный период (20—30 мин.). Процесс протекает таким образом, что в бензольное ядро входит один бутильный радикал, и в качестве главного конечного продукта получается 1,3,5-диизопропилвтор.бутилбензол, который идентифицирован окислением в тримезиновую кислоту и превращением последней в ее триметиловый эфир. Наряду с 1,3,5-диизопропилвтор.бутилбензолом при температуре 60° С и выше образуется также в небольшом количестве кристаллический продукт с т. пл. 214—215° С (с возгонкой). Этот продукт выкристаллизовывается из высококипящих фракций при стоянии (не идентифицирован).

Наиболее благоприятными условиями, при которых диизопропилвтор.бутилбензол получается с выходом 52,5% от теоретиче-

ского, являются: молярные отношения *п*-диизопропилбензола, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 2,5 : 1 : 0,25, температура 30° С и скорость введения бутена-2 1 *л/час*. Влияние на реакцию различных отношений реагентов, катализатора и температуры видно из результатов опытов, приведенных в табл. 71.

Таблица 71

Алкилирование *п*-диизопропилбензола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

(Для каждого опыта бралось 0,4—0,5 моля *п*-диизопропилбензола и соответствующие количества бутена-2 и катализатора)

Молярное отношение диизопропилбензола, бутена-2 и катализатора	Время введения бутена-2, часы	Температура, °С±2°	Получено	
			диизопропилвтор. бутилбензола, % от теорет.	кристаллического продукта, *г*
2 : 1 : 0,3	4	60	18,4	0,8
2,5 : 1 : 0,25	3	30	52,2	—
2,5 : 1 : 0,3	3	40	25,7	—
3 : 1 : 0,3	2	20	26,6	—
3 : 1 : 0,2	4,5	30	30,0	—
3 : 1 : 0,3	3,5	30	40,2	—
3 : 1 : 0,3	4,5	40	34,6	0,4
3 : 1: 0,3	4	60	22,4	—
3 : 1 : 0,3	2,5	80	39,6	1,1
4 : 1 : 0,35	4	30	22,7	—
4 : 1 : 0,35	3,5	60	32,4	2,4
4 : 1 : 0,4	4	30	30,3	—

Циклоалкилирование п-диизопропилбензола циклогексеном

п-Диизопропилбензол с циклогексеном в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ образует *п*-диизопропилциклогексилбензол. Реакция протекает несколько медленнее, чем с пропиленом и бутеном-2. Оптимальными условиями, при которых получаются *п*-диизопропилциклогексилбензол и *п*-диизопропил-2,5-дициклогексилбензол с выходом соответственно 42 и 5% от теоретического, являются молярные отношения *п*-диизопропилбензола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 3 : 1 : 0,3, температура 30—35° С и время реакции 8—9 час. Уменьшение количеств катализатора до 0,2 моля на 1 моль циклогексена, а также применение температуры ниже 20 и выше 70° С в несколько раз снижают выход продуктов алкилирования. Увеличение количества катализатора до 0,4 моля и отношений *п*-диизопропилбензола до 5 молей на 1 моль циклогексена не оказывают существенного влияния на выход продукта. Сравнительно низкий выход основного продукта

алкилирования в данной реакции, вероятно, объясняется не только пониженным ориентирующим действием изопропильных групп в результате наличия π,σ-сопряжения, но главным образом пространственными затруднениями вступления циклогексильного радикала в орто-положения. Увеличение времени прибавления циклогексена при одинаковых других условиях также немного повышает выход алкилата. Наиболее характерные опыты суммированы в табл. 72.

Таблица 72

Циклоалкилирование *п*-диизопропилбензола циклогексеном

На 10,3 *г* циклогексена взято для реакции, *г*		Молярное отношение диизопропилбензола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$	Температура, °С ± 2°	Время, часы		Выход *п*-диизопропилциклогексилбензола, % от теорет.
диизопропилбензола	$BF_3 \cdot H_3PO_4$			прибавления циклогексена	дополнительного перемешивания	
101,3	7,27	5 : 1 : 0,3	40	2,5	4	39,7
86,7	7,35	4,3 : 1 : 0,3	40	4,7	2,7	41,8
81,0	7,67	4 : 1 : 0,3	35	6	2	43,4
60,8	9,60	3 : 1 : 0,4	35	4,2	2,7	40,7
60,8	6,72	3 : 1 : 0,3	20	6,5	2	7,0
60,8	6,22	3 : 1 : 0,3	35	1,7	3	27,1
60,8	7,12	3 : 1 : 0,3	35	6,5	2	46,1
60,8	7,22	3 : 1 : 0,3	40	3	14	44,7
60,8	6,83	3 : 1 : 0,3	45	4,8	2	33,6
60,8	6,95	3 : 1 : 0,3	50	5	2	27,3
60,8	6,17	3 : 1 : 0,3	70	6,5	2	8,1
60,8	4,55	3 : 1 : 0,2	35	2,5	6	7,1

Относительная реакционная способность бензола и его гомологов в реакции алкилирования олефинами

С целью установления относительной реакционной способности бензола и некоторых его гомологов по отношению к ряду олефинов Р. Н. Волковым и С. В. Завгородним [83] были проведены специальные опыты по взаимодействию бензола и его гомологов, а также бинарных смесей ароматических углеводородов с олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Реакция проводилась обычным способом. Для каждого опыта брался 1 моль ароматического углеводорода. Алкилирование трет.бутилбензола нормальными олефинами и циклогексеном осуществлялось при 20°. Алкилирование бензола изобутиленом проводилось при 35—40° С в присутствии 10 мол. % катализатора и времени 1—1,5 часа, а смесей

ароматических углеводородов изобутиленом при 30° С в присутствии 5 мол. % катализатора и времени 0,6—1 часа. С остальными углеводородами реакция изучалась при 60° С в присутствии 0,1 моля $BF_3 \cdot H_3PO_4$ на 1 моль ароматического углеводорода и времени 1—2 часа. Состав алкилата устанавливался ректификацией на колонке, эффективностью 20—25 теоретических тарелок. Относительная реакционная способность *(r)* ароматических углеводородов вычислялась по формуле:

$$r = \frac{k_a}{k_b} = \lg \frac{A}{A_0} \Big/ \lg \frac{B}{B_0},$$

где A_0 и A, B_0 и B — исходные и конечные количества взятых в реакцию веществ;

k_a и k_b — константы соответствующих скоростей алкилирования.

Результаты исследований суммированы в табл. 73.

Таблица 73

Относительная реакционная способность ароматических углеводородов

Ароматический углеводород	Относительная скорость алкилирования*				
	пропиленом	бутеном-2	бутеном-1	изобутиленом	циклогексеном
Толуол	0,62	0,56	0,72	3,78	0,94
Этилбензол	0,35	0,29	0,38	3,04	0,61
Изопропилбензол	0,19	0,17	0,20	2,15	0,34
Втор.Бутилбензол	0,17	0,16	0,17	—	—
Трет.Бутилбензол	0,14	0,12	—	0,89	0,23
о-Ксилол	0,45	0,40	0,49	7,51	1,07
м-Ксилол	0,38	0,31	0,39	0,68	0,58
п-Ксилол	0,32	0,26	0,34	0,00	0,46

* Скорость алкилирования бензола принята равной 1.

Как видно из данных табл. 73, большинство изученных алкилбензолов алкилируется изобутиленом легче бензола, несмотря на практически полное отсутствие бутилирования в орто- и мета-положения к алкильной группе. Это можно объяснить весьма легкой поляризацией изобутилена катализатором с образованием иона с большим эффективным положительным зарядом, сосредоточенным на реакционном атоме углерода. Трет.бутилбензол алкилируется изобутиленом в 1,1 раза медленнее, чем бензол. С нормальными олефинами, например пропиленом, бутиленами и циклогексеном, бензол взаимодействует легче, чем его гомологи.

Так, втор.бутилбензол алкилируется бутеном-1 и бутеном-2 в 6 раз медленнее, чем бензол. Циклоалкилирование бензола протекает в 3,2 раза медленнее, чем циклогексилбензола. При пропилировании бензола константы скоростей первой и последующих стадий консекутивных реакций имеют следующие соотношения: $k_1 : k_2 : k_3 : k_4 = 1 : 0{,}185 : 0{,}074 : 0{,}037$, т. е. изопропилбензол алкилируется пропиленом в 5,4 раза, диизопропилбензол — в 13,5 раза, а триизопропилбензол — в 27 раз медленнее, чем бензол.

Из бипарных смесей сравнительно хорошо изучено алкилирование бензола и толуола пропиленом. Результаты суммированы в табл. 74.

Таблица 74

Алкилирование смеси бензола и толуола пропиленом

Взято для реакции, сантимоли				Время, часы	Состав углеводородного слоя, сантимоли					r
бензола	толуола	пропилена	$BF_3 \cdot H_3PO_4$		бензол	толуол	кумол	цимол	полиалкилбензолы	
50	50	50	10	1,0	23,6	31,4	24,8	17,8	2,4	0,62
25	75	50	10	0,8	10,3	43,8	14,1	29,7	2,1	0,61
65	35	50	10	0,9	30,2	22,1	32,8	12,2	2,7	0,60
50*	50	55	10	2,0	21,3	29,3	25,6	18,8	5,0	0,63
50*	50	41	10	0,7	26,5	33,9	22,5	15,5	1,6	0,61
40	60	50	20	1,0	17,8	36,4	21,0	22,6	2,2	0,62
50	50	50	5	4,0	23,8	31,0	24,1	17,8	3,3	0,64
48	52	45	3	1,5	25,1	34,3	20,8	16,2	3,6	0,63
50	50	50	10	6,0	23,2	31,1	24,9	18,3	2,5	0,62
50	50	26	10	0,5	35,1	40,3	14,6	9,4	0,6	0,62
30**	30	30	10	1,2	14,5	19,0	—	—	—	0,63

* Реакция проводилась соответственно при 30 и 80°, в остальных случаях при 60°.
** К алкилируемой смеси добавлялось 40 сантимолей цимола.

Из данных табл. 74 видно, что условия реакции (температура в пределах 30—80° С, время, концентрация $BF_3 \cdot H_3PO_4$, молярные отношения реагентов) не оказывают заметного влияния на отношение констант скоростей пропилирования толуола и бензола, т. е. на величину r, которая в среднем равна 0,62. Не оказывает влияния на эту величину и добавка к бензолу и толуолу цимола.

Аналогичные результаты получены и при алкилировании других бинарных смесей гомологов бензола пропиленом, нормальными бутиленами и циклогексеном. И только в случае реакции

бензола и его гомологов с изобутиленом имело место заметное влияние температуры и продолжительности опыта на отношение констант скоростей, что, вероятно, связано с диспропорционированием третичных бутильных групп и, возможно, с большей разницей энергии активации конкурирующих реакций.

Алкилирование бензола олефинами

Как известно, алкилированные галоидбензолы получаются или галогенированием алкилбензолов или через диазотирование алкиланилинов. Оба метода имеют ряд недостатков (образование сложных смесей и различных побочных продуктов).

Непосредственное алкилирование галоидбензолов олефинами в литературе описано на примере реакций хлорбензола с этиленом [84—86], пропиленом, бутиленом [87, 88], циклогексеном [89—91] и алкилциклогексенами [90], бромбензола с пропиленом, бутиленом [85], изобутиленом [92] и циклогексеном [91] и *п*-дихлорбензола с пропиленом [93] в присутствии катализаторов $AlCl_3$, H_2SO_4 и алюмосиликатов.

С. В. Завгородний и В. Г. Вахтин изучили алкилирование фтор-, хлор- и бромбензолов бутеном-2 [94] и фторбензола пропиленом и циклогексеном [95] в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Как показали исследования, моногалоидбензолы, как и алкилбензолы, алкилируются олефинами с образованием п-алкилгалоидбензолов. Выход их понижается от фторбензола к бромбензолу.

Алкилирование фторбензола олефинами

Фторбензол алкилируется олефинами в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ почти с такой же легкостью, как и бензол. При алкилировании его пропиленом образуются моно- и диизопропилфторбензолы практически с количественным выходом. Изопропилфторбензол является в основном пара-изомером, диалкилированный продукт представляет 1,3-диизопропил-4-фторбензол. Максимальные выходы моно- и диизопропилфторбензолов составляют соответственно 85 и 15% от теоретического и получаются при молярном отношении фторбензола, пропилена и катализатора, равном 3 : 1 : 0,3, температуре 80° С и скорости введения пропилена 0,17 моля на 1 моль фторбензола в час.

Изменение количества катализатора в пределах 0,15—0,3 моля на 1 моль пропилена при температуре 60° С не оказывает заметного влияния на выход и состав алкилата. В присутствии 0,5 моля катализатора и том же соотношении реагентов выход изопропилфторбензола снижается вследствие частичной полимеризации пропилена в этих условиях.

Большое влияние на реакцию оказывает температура. При соотношении реагентов и катализатора 3 : 1 : 0,3 и температуре

30, 60 и 80° С выходы изопронилфторбензола составляют соответственно 68, 78 и 85% от теоретического. Некоторые результаты опытов суммированы в табл. 75 [95].

Таблица 75

Алкилирование фторбензола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

(Скорость введения пропилена во всех опытах 3,5 *л/час* на 1 *г-моль*, время реакции — 2 часа)

Молярное отношение фторбензола, пропилена и катализатора	Температура, °С±2°	Изопропилфторбензольная фракция		Диизопропилфторбензольная фракция	
		выход, % от теорет.	пределы кипения, °С/*мм* рт. ст.	выход, % от теорет.	пределы кипения, °С/*мм* рт. ст.
2 : 1 : 0,10	60	62,4	152—153	9,3	90—101/10
2 : 1 : 0,15	60	78,7	152—160	9,0	80—95/9
3 : 1 : 0,15	60	78,0	151—160	10,7	90—108/10
3 : 1 : 0,30	30	67,7	42—43/10	9,6	78—82/10
3 : 1 : 0,30	60	78,1	151—157	8,9	76—78/8
3 : 1 : 0,30	80	85,0	151—154	15,0	57—61/3
3 : 1 : 0,50	60	66,0	151—156	7,9	89—95/7
5 : 1 : 0,30	60	78,9	152—155	10,1	58—63/4

Реакция фторбензола с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ даже при 30° С начинается практически без индукционного периода и протекает со значительной скоростью. При 60° С алкилирование идет еще более энергично, хотя несколько медленнее, чем с пропиленом. Но в отличие от пропилена в этом случае получается единственный продукт — втор.бутилфторбензол. Оптимальными условиями для получения *п*-втор.бутилфторбензола с выходом 60% от теоретического являются: молярные отношения фторбензола, пропилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 5 : 1 : 0,3, температура 60° С и время введения бутена-2 1,4 *л/час*. Влияние на реакцию других отношений реагентов и катализатора, а также температуры видно из опытов табл. 76 [94].

Таблица 76

Алкилирование фторбензола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение фторбензола, бутена-2 и катализатора	Температура °С±2°	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Выход моновтор. бутилфторбензола, % от теорет.
5 : 1 : 0,5	60	1,4	60,2
5 : 1 : 0,3	60	1,1	59,6
3 : 1 : 0,3	60	1,2	56,9
3 : 1 : 0,3	30	2,2	48,9
1 : 1 : 0,3	60	2,7	28,1

Циклогексен с фторбензолом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ реагирует приблизительно с такой же скоростью, как и бутен-2. И в данном случае в качестве единственного продукта реакции получается *п*-циклогексилфторбензол. Оптимальными условиями, при которых выход его составляет 62% от теоретического, являются: молярные отношения фторбензола, циклогексена и катализатора, равные 3 : 1 : 0,3, и температура 30° С. Бо́льшие отношения фторбензола к циклогексену значительно понижают выход *п*-циклогексилфторбензола. Влияние температуры и других отношений реагентов и катализатора видно из опытов, приводимых в табл. 77 [95].

Таблица 77

Циклоалкилирование фторбензола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение фторбензола, циклогексена и катализатора	Температура, °С±2°	Получено циклогексилфторбензольной фракции	
		выход, % от теорет.	пределы кипения, °С/*мм* рт. ст.
2 : 1 : 0,3	30	55,6	130—135/40
2 : 1 : 0,3	60	49,0	232—235
3 : 1 : 0,2	30	38,0	94—95/5
3 : 1 : 0,2	60	46,8	94—97/5
3 : 1 : 0,3	30	62,4	120—121/13
3 : 1 : 0,3	60	56,2	96—97/7
4 : 1 : 0,3	60	38,6	103—105/11
5 : 1 : 0,3	60	37,4	109—111/12

Алкилирование хлорбензола бутеном-2

Взаимодействие хлорбензола с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в первые минуты проходит очень медленно, олефин поглощается слабо, через 20—25 мин. от начала реакции интенсивность поглощения бутена-2 улучшается, а после 1 часа идет почти неограниченно. Основным продуктом реакции является *п*-втор.бутилхлорбензол. Выход его при молярных отношениях реагентов и катализатора, равных 3 : 1 : 0,3, и температуре 60—80° С составляет 18—21% и при 3 : 1 : 0,6 и 60° С равен 52% от теоретического [94].

Реакция сопровождается частичной полимеризацией бутена-2, вероятно, в димерные и тримерные продукты, которые мало отличаются по температурам кипения от основных продуктов алкилирования, поэтому *п*-втор.бутилхлорбензол даже после многократной перегонки и обработки серной кислотой имеет заниженные удельный вес и показатель преломления.

Количество $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равное 0,04 моля на 1 моль бутена-2, не активирует алкилирование. При употреблении его от 0,1 до 0,6 моля на 1 моль бутена-2 выход *п*-втор.бутилхлорбензола повышается и для молярных отношений, равных 3 : 1 : 0,1 (30° С), 3 : 1 : 0,2 (30° С), 3 : 1 : 0,3 (60° С) и 3 : 1 : 0,6 (60° С), составляет соответственно 3, 11, 18 и 25% от теоретического. Увеличение молярных отношений хлорбензола от 1 до 3 молей на 1 моль бутена-2 повышает, а с дальнейшим разбавлением понижает выход *п*-втор.бутилхлорбензола и для соотношений, равных 1 : 1 : 0,3 (30° С), 2 : 1 : 0,3 (60° С), 3 : 1 : 0,3 (60° С) и 5 : 1 : 0,3 (30° С), составляет соответственно 11, 14, 18 и 9% от теоретического.

Алкилирование бромбензола бутеном-2

Бромбензол хуже, чем хлорбензол алкилируется бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ с образованием *п*-втор.бутилбромбензола. Наиболее высокий выход для изученных условий, 13% *п*-втор.бутилбромбензола, получается при молярных отношениях бромбензола, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 2 : 1 : 0,3—0,4, и температуре 60° С [94]. Реакция, как и с хлорбензолом, сопровождается полимеризацией олефина, поэтому продукты алкилирования имеют заниженные удельные веса и показатель преломления. Харак-

Таблица 78

Алкилирование хлор- и бромбензолов бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение галоидобензола, бутена-2 и катализатора	Температура, °С±2°	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Выход втор.бутилгалоидбензолов, % от теорет.
	Хлорбензол		
5 : 1 : 0,3	30	3,5	9,2
3 : 1 : 0,6	60	1,8	25,0
3 : 1 : 0,3	60	2,1	17,5
3 : 1 : 0,3	80	2,5	20,7
3 : 1 : 0,2	30	3,4	10,7
3 : 1 : 0,1	30	2,7	3,3
2 : 1 : 0,3	60	2,3	14,0
1 : 1 : 0,3	30	2,5	10,8
	Бромбензол		
3 : 1 : 0,3	60	1,8	8,3
3 : 1 : 0,3	80	1,6	8,6
3 : 1 : 0,3	100	1,4	9,8
2 : 1 : 0,4	60	1,1	12,7
2 : 1 : 0,3	60	2,0	13,0
2 : 1 : 0,3	30	1,4	6,8
2 : 1 : 0,2	30	3,0	3,8

терной особенностью этой реакции является то, что в ней наблюдается миграция атома брома с образованием дибромбензола. Это является первым наблюдением, когда в присутствии катализаторов на основе фтористого бора имеет место миграция атома галоида в бензольном ядре. Результаты опытов по алкилированию хлор- и бромбензолов бутеном-2 суммированы в табл. 78.

Алкилирование многоядерных ароматических углеводородов олефинами

Значение алкилзамещенных многоядерных ароматических углеводородов трудно переоценить в настоящее время. Они применяются в качестве синтетических смазочных масел и присадок, понижающих температуру застывания смазочных масел; могут служить исходным сырьем для получения каучукогенов, т. е. соединений с этиленовой связью в боковой цепочке.

Весьма важное значение алкилпроизводные нафталина, антрацена, фенантрена приобрели в производстве алкиларилсульфонатов, которые широко используются в качестве эмульгаторов эмульсионной сополимеризации диеновых углеводородов со стиролом, в качестве моющих средств, заменяющих мыла при очистке шерсти, и для различных других целей.

Алкилнафталины могут быть получены алкилированием нафталина всеми теми реагентами, которыми алкилируется бензол и его гомологи, а именно: олефинами, галоидными алкилами, спиртами, эфирами, а также различными другими способами, которые достаточно полно изложены в обзорной статье Ю. Т. Мамедалиева и Ш. Т. Ахметова [96].

Среди известных многочисленных способов получения алкилнафталинов наиболее экономичным и перспективным является синтез через каталитическое алкилирование нафталина олефинами. Однако следует констатировать, что по алкилированию нафталина олефинами оригинальных исследований пока очень мало.

Алкилирование нафталина олефинами

Как показывает обзор литературы, нафталин алкилируется этиленом в присутствии фосфорного ангидрида при 250° С [97] и в присутствии 85—90%-ной ортофосфорной кислоты при 300° С [98] с образованием этил- и диэтилнафталинов. Нафталин с пропиленом в присутствии ортофосфорной кислоты при 200° С или серной кислоты в растворителе — четыреххлористом углероде образует изопропилнафталин [99], а в присутствии фтористого водорода при температуре от 0 до 20° С и времени от 6 до 20 час. дает тетраизопропилнафталин с выходом 98% [100].

Нафталин и гексен-3 с фтористым водородом образуют гексилнафталин и полигексилнафталины с выходом соответственно 30 и 28% [101].

По патентным данным, нафталин легко алкилируется этиленом, пропиленом и другими высшими олефинами в присутствии H_2SO_4, толуолсульфокислоты, метафосфата церия и других солей минеральных кислот [102]. В производстве для получения некаля вначале нафталин алкилируют псевдобутиленом, а затем сульфируют концентрированной H_2SO_4 не выделяя продукта. При алкилировании нафталина фракцией крекинг-бензина, выкипающей в пределах 50—75° С и содержащей непредельных 49,2%, а также фракцией, выкипающей в пределах 175—200° С и содержащей 33,2% непредельных, в присутствии H_2SO_4 образуются моно-, ди- и триалкилнафталины [103].

Для алкилирования нафталина олефинами часто применяют в качестве катализатора $AlCl_3$. Эта реакция для нафталина изучена почти со всеми олефинами от этилена до дециленов [104]. Этилен с нафталином в присутствии $AlCl_3$ при температуре 100—180° С и повышенном давлении дает тетра- и более высокоэтилированные нафталины [105]. В присутствии растворителей (бензол, толуол, или ксилол) процесс можно осуществлять ступенчато: проэтилировать нафталины этиленом, а затем алкилировать олефинами более высокого молекулярного веса и, таким образом, получать полиалкилнафталины с различными алкильными радикалами, которые пригодны в качестве синтетических смазочных масел [106]. В случае октилена, полученного полимеризацией изобутилена, образуется смесь трет.бутилнафталинов наряду с небольшими количествами трет.октилнафталина [107]. При взаимодействии, например, нафталина с гексен-5-оном-2 в хлористом этилидене в присутствии $AlCl_3$ образуются 5-(нафтил-1)гексанон-2 и 5-(нафтил-2)гексанон-2 с выходом 85% [108].

Сравнительно хорошо изучена реакция нафталина с циклоолефинами в присутствии $AlCl_3$. Нафталин с циклопентеном в присутствии $AlCl_3$ образует смесь от моно- до пентациклопентилнафталинов, которые выделены и идентифицированы [109]. С циклогексеном в растворителе CS_2 при температуре 25° С главным продуктом реакции является смесь α- и β-циклогексилнафталинов [110, 111]. В небольших относительных количествах образуются также три- и тетрациклогексилнафталины [112]. Без растворителя нафталин и циклогексен в присутствии $AlCl_3$ при температуре 80° С и времени 18 час. образуют β-циклогексилнафталин с выходом 30% и небольшие количества, 2,6-дициклогексилнафталина [113].

В ряде патентов [114] в качестве катализаторов алкилирования нафталина этиленом, пропиленом и другими олефинами среднего молекулярного веса рекомендуются отбеливающие земли, глинозем или силикагель и природные глины. Реакция проводится обычно при повышенном давлении и температуре 200—400° С.

По алкилированию нафталина олефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора имеется около десятка патентных сообщений и лишь несколько оригинальных исследований. По патентным данным, нафталин с этиленом и пропиленом в присутствии BF_3 и HF образует смесь моно- и полиалкилнафталинов [115]. Д. В. Сокольский с сотр. [37] установил, что при взаимодействии нафталина с этиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_2SO_4$ энергично идет сульфирование нафталина с образованием алкилсерной кислоты, приводящей к дезактивации катализатора, а поэтому алкилирование не происходит. Алкилирование нафталина пропиленом в присутствии этого же катализатора в растворителе CCl_4 приводит к образованию β-изопропилнафталина [116].

Нафталин сравнительно легко алкилируется олефинами в присутствии $BF_3 \cdot 2H_2O$ [117]. Причем в реакции с пропиленом образуются моно- и диизопропилнафталины, с изобутиленом и высшими олефинами получаются моноалкилнафталины. Повышение температуры и увеличение времени реакции повышают выход алкилата. В ряду олефинов, начиная с пропилена, с увеличением числа С-атомов выход алкилата падает.

Нафталин алкилируется продуктами полимеризации олефинов (додециленом) в присутствии $BF_3 \cdot H_2O$ [118]. Хорошо алкилируется нафталин пропиленом и бутиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ с образованием моно- и диалкилнафталинов [36, 119]. С повышением температуры в пределах 25—80° повышается выход моно- и падает выход полиалкилнафталинов. Так, например, при взаимодействии нафталина с пропиленом при 25° С получаются моно- и полиизопропилнафталины с выходом соответственно 62 и 11%, а при 95° С — 69 и 6%. С бутиленом выходы моно- и поливтор.бутилнафталинов составляют соответственно при 25° С 64 и 11%, при 80° С — 68 и 8%. Количество катализатора влияет только при увеличении его концентрации от 10 до 15%; дальнейшее повышение концентрации катализатора заметно не влияет на реакцию. Увеличение скорости введения олефина от 20 до 100 *л/час* понижает выход моноалкилнафталинов и повышает выход полиалкилнафталинов при пропилировании с 64 и 11% до 60 и 13% соответственно и при бутилировании с 67 и 9% до 52 и 22%. Существенное влияние на состав продуктов оказывает молярное отношение реагентов. Так, при отношениях нафталина к бутилену, равных 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1, выход втор.бутилнафталина составляет соответственно 58, 66 и 72%, а выход поливтор.бутилнафталинов равен 14, 9 и 4% соответственно. Приблизительно такая же закономерность имеет место и при алкилировании нафталина пропиленом. Алкилат нафталина с н.бутиленом состоит только из моно- и дивтор.бутилнафталинов. Алкилат, полученный при алкилировании нафталина пропиленом в отношении 1 : 1 имел состав: моно- 85%, ди- 12%, триизопропилнафталина — 1%.

Таблица 79

Алкилирование нафталина пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Температура, °С	Скорость подачи пропилена, *л/час*	Молярное отношение нафталина к пропилену	Количество катализатора, %	Выход фракции, % от теорет.			Общее содержание в алкилате фракции 250—265° С, %
				260—280°С	выше 280°С	260—265°С (изопропилнафталин)	
50	20	2 : 1	10	83	11	62	87
50	20	2 : 1	15	84	11	64	88
50	20	2 : 1	30	84	10	64	89
50	20	2 : 1	35	85	10	65	89
50	20	2 : 1	15	84	22	64	82
50	60	2 : 1	15	83	11	63	88
50	100	2 : 1	15	80	13	60	86
25	20	2 : 1	15	82	11	62	87
80	20	2 : 1	15	87	9	65	90
95	20	2 : 1	15	91	6	69	94
50	20	1 : 1	15	66	13	50	74
50	20	2 : 1	15	84	10	64	88
50	20	4 : 1	15	94	4	70	95
50	20	6 : 1	15	95	4	71	96

Таблица 80

Алкилирование нафталина бутиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Температура, °С	Скорость подачи н. бутилена, *л/час*	Молярное отношение нафталина к бутилену	Количество катализатора, %	Выход фракции, % от теорет.			Общее содержание в алкилате фракции 260—280° С,%
				260—290°С	выше 290°С	275—280°С (втор. бутилнафталин)	
50	20	2 : 1	10	84	10	65	89
50	20	2 : 1	15	87	9	67	91
50	20	2 : 1	30	87	9	67	91
50	20	2 : 1	35	87	9	67	91
50	30	2 : 1	15	85	10	65	89
50	60	2 : 1	15	79	14	61	85
50	100	2 : 1	15	67	22	52	75
25	20	2 : 1	15	83	11	64	88
50	20	2 : 1	15	86	9	66	91
80	20	2 : 1	15	88	8	68	92
50	20	1 : 1	15	66	13	50	74
50	20	2 : 1	15	84	10	64	88
50	20	4 : 1	15	94	4	70	95
50	20	6 : 1	15	95	4	71	96

В табл. 79 и 80 суммированы данные по алкилированию нафталина пропиленом и бутиленом [36, 119].

Нафталин с пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в растворителе циклогексане образует изопропилнафталин практически с количественным выходом [120]. С циклогексеном в присутствии BF_3 при 25° С получается β-циклогексилнафталин с выходом 35% [121].

Аналогично нафталин алкилируется бутеном-2 в присутствии ортофосфорной кислоты, насыщенной фтористым бором в растворителе CCl_4 с образованием моно- и дивтор.бутилнафталинов [122]. Выход их зависит от условий и колеблется между 5—84% от теоретического. Большое влияние на реакцию оказывает степень насыщенности ортофосфорной кислоты фтористым бором. Обычно при молярных отношениях H_3PO_4 и BF_3, равных до 1 : 0,8, катализатор обладает пониженной активностью. Для получения катализатора высокой активности надо, чтобы ортофосфорная кислота и BF_3 были в равномолекулярных отношениях или даже чтобы было немного больше фтористого бора. Температура ниже 35—40° С снижает эффективность алкилирования.

Катализатор $BF_3 \cdot H_3PO_4$ легко отслаивается от реакционной смеси, образуя нижний слой, и может быть использован в последующих опытах. При повторном использовании катализатора алкилат получается с выходом даже немного выше, чем со свежеприготовленным. Это объясняется тем, что часть алкилата предшествующего опыта остается в катализаторном слое (возможно в виде комплекса) и вместе с ним переносится в последующий опыт.

Наиболее благоприятными условиями алкилирования нафталина бутеном-2, при которых моно- и дивтор.бутилнафталины получаются с выходом 84%, являются: молярные отношения нафталина и бутена-2, равные 0,5 : 1, комнатная температура, скорость введения бутена-2 1,5 *л/час* и степень насыщенности ортофосфорной кислоты фтористым бором 146%. Результаты опытов приводятся в табл. 81.

Алкилирование нафталина пентеном-2, выделенным из кубовых остатков производства дивинила из этилового спирта и содержащего 10% пиперилена, в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре кипящей водяной бани и времени 6—12 час. протекает очень медленно и сопровождается полимеризацией присутствующего пиперилена.

Алкилат получается с выходом 4—8% от теоретического. Продукты содержат примеси и при стоянии темнеют. Имеют заниженные уд. веса и показатель преломления.

Алкилирование нафталина этим же пентеном-2 в присутствии ортофосфорной кислоты, насыщенной фтористым бором, в растворителе CCl_4 при комнатной температуре также сопровождается полимеризацией пиперилена, но дает алкилат с более высоким выходом (23% от теоретического).

Таблица 81

Алкилирование нафталина бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Взято в реакцию					Молярное отношение нафталина, бутена-2, H_3PO_4 и BF_3	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Общий выход алкилата*, %	Относительное содержание в алкилате моно-втор. бутилнафталина, %
реагентов, *г*		катализатора, *г*		растворителя CCl_4, *мл*				
нафталина	бутена-2	H_3PO_4	BF_3					
38,4	40,3	18,0	10,0	100	0,4 : 1 : 0,3 : 0,2	6,5	5,2 / 7,4	63,6
38,4	17,0	От предыдущего опыта		100	1 : 1 : 0,3 : 0,2	6,0	6,5 / 6,5	
16,0	14,0	19,0	18,0	70	0,5 : 1 : 0,8 : 1	7,0	56,7 / 73,9	33,3
16,0	7,0	От предыдущего опыта		70	1 : 1 : 0,8 : 1	4,6	68,7 / 68,7	51,0
16,0	14,0	18,9	19,1	70	0,5 : 1 : 0,8 : 1	3,5	69,3 / 90,4	75,4
16,0	14,0	От предыдущего опыта		70	0,5 : 1 : 0,8 : 1	3,5	83,7 / 109,1	51,0

* В числителе выход рассчитан на сумму реагентов, а в знаменателе — на нафталин.

Таблица 82

Фракционный состав продуктов алкилирования нафталина пентеном-2

Пределы кипения, °С (при 30 *мм* рт. ст.)	Содержание фракции, %	d_4^{20}	n_D^{20}
186—193	15,8	0,9547	1,5540
194—200	12,7	0,9485	1,5500
203—208	11,6	0,9472	1,5472
218—230	13,2	0,9554	1,5460
235—245	15,8	0,9546	1,5478
252—303	30,9	0,9691	1,5510

Таблица 83

Алкилирование пафталина пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Молярное отношение нафталина, амилена и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Время нагревания смеси на кипящей водяной бане, часы	Выход алкилата, % от теорет.
1 : 1 : 0,08	8	7,1
1,3 : 1 : 0,04	8	6,1
1 : 1 : 0,06	8	8,0
1,3 : 1 : 0,04	12	5,6
1 : 1 : 0,05	6	4,6

Таблица 84

Алкилирование нафталина пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

(Для каждого опыта бралось нафталина по 16 *г*)

Молярное отношение нафталина, амилена, фосфорной кислоты и фтористого бора	Степень насыщенности фосфорной кислоты фтористым бором, %	CCl_4, *мл*	Скорость прибавления амилена, *г/час*	Выход алкилата, %	
				на нафталин	на сумму реагентов
1 : 1 : 0,32 : 0,36	108,7	110	4,4	10,1	10,1
1 : 1 : 0,72 : 1	153,4	118	4,4	10,8	10,8
1 : 1 : 0,72 : 1	*	112	4,4	16,0	16,0
0,5 : 1 : 0,80 : 1	126,7	121	7,0	18,4	25,0
0,5 : 1 : 0,80 : 1	*	123	7,2	18,4	25,4
0,5 : 1 : 0,72 : 1	135,8	139	5,0	19,6	27,7
0,5 : 1: 0,72 : 1	*	131	9,5	23,3	32,7
2 : 1 : 3,2 : 4,8	155,3	118	2,2	16,5	(на амилен)
2 : 1 : 3,2 : 4,8	*	116	2,3	13,5	(на амилен)

* Катализатор от предыдущего опыта.

Реакционная смесь всегда имеет темно-фиолетовую окраску, что затрудняет отделение катализаторного слоя от алкилата. В перегонной колбе остаются значительные количества вязкой черной смолы, которая хорошо растворяется в бензоле и этиловом эфире. В табл. 82 приводится фракционный состав алкилата, в табл. 83 — выход алкилата с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и в табл. 84 — с $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

Алкилирование нафталина фракцией моторного топлива из побочных продуктов СК, выкипающей в пределах 35—70° С

Так называемое «моторное топливо» побочных продуктов производства СК по внешнему виду представляет подвижную жидкость желтоватого цвета, резкого углеводородного запаха. Состав его хорошо не изучен, но известно, что оно имеет высокую непредельность и в основном представляет углеводороды, среди которых значительное место занимают амилены и гексилены.

С. В. Завгородним была сделана попытка выяснить возможность использования указанного моторного топлива, вернее некоторых его фракций, в качестве алкилирующего средства. С целью удаления растворимых в воде соединений неуглеводородного характера моторное топливо обрабатывалось многократно холодной водой. Для этого брался 1 *л* моторного топлива, смешивался с 1 *л* воды и взбалтывался в течение 5 мин.; образовавшаяся эмульсия хорошо отстаивалась, отделялся углеводородный слой, прибавлялся к нему 1 *л* свежей воды, взбалтывался и т. д. При обработке таким образом 1 *л* моторного топлива 10 *л* воды в среднем остается 600—650 *мл* углеводородов, представляющих подвижную прозрачную жидкость желтоватого цвета d_4^{20} 0,807, n_D^{20}, 1,4587. Отмытые углеводороды сушились хлористым кальцием и фракционировались. Результаты перегонки приводятся в табл. 85 [122].

В реакции алкилирования использовалась фракция, выкипающая в пределах 35—70° С. Она представляет собой бесцветную легколетучую жидкость и состоит главным образом из амиленов и гексиленов (несколько опытов проведено с моторным топливом не фракционированным).

Как показали опыты, нафталин почти не алкилируется этой фракцией, а также отмытым и просушенным, но не фракционированным моторным топливом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре кипящей водяной бани и времени 6—8 час.

Выход алкилата, выкипающего в пределах 85—278° С при 12—14 *мм*, составляет 5—9%. Продукты представляют вязкую жидкость коричневого цвета с показателем преломления 1,5250—1,5333 (20° С).

При применении в качестве катализатора H_3PO_4, насыщенной фтористым бором, алкилирование идет более энергично, чем с

Реакционная смесь всегда имеет темно-фиолетовую окраску, что затрудняет отделение катализаторного слоя от алкилата. В перегонной колбе остаются значительные количества вязкой черной смолы, которая хорошо растворяется в бензоле и этиловом эфире. В табл. 82 приводится фракционный состав алкилата, в табл. 83 — выход алкилата с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и в табл. 84 — с $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

Алкилирование нафталина фракцией моторного топлива из побочных продуктов СК, выкипающей в пределах 35—70° С

Так называемое «моторное топливо» побочных продуктов производства СК по внешнему виду представляет подвижную жидкость желтоватого цвета, резкого углеводородного запаха. Состав его хорошо не изучен, но известно, что оно имеет высокую непредельность и в основном представляет углеводороды, среди которых значительное место занимают амилены и гексилены.

С. В. Завгородним была сделана попытка выяснить возможность использования указанного моторного топлива, вернее некоторых его фракций, в качестве алкилирующего средства. С целью удаления растворимых в воде соединений неуглеводородного характера моторное топливо обрабатывалось многократно холодной водой. Для этого брался 1 *л* моторного топлива, смешивался с 1 *л* воды и взбалтывался в течение 5 мин.; образовавшаяся эмульсия хорошо отстаивалась, отделялся углеводородный слой, прибавлялся к нему 1 *л* свежей воды, взбалтывался и т. д. При обработке таким образом 1 *л* моторного топлива 10 *л* воды в среднем остается 600—650 *мл* углеводородов, представляющих подвижную прозрачную жидкость желтоватого цвета d_4^{20} 0,807, n_D^{20}, 1,4587. Отмытые углеводороды сушились хлористым кальцием и фракционировались. Результаты перегонки приводятся в табл. 85 [122].

В реакции алкилирования использовалась фракция, выкипающая в пределах 35—70° С. Она представляет собой бесцветную легколетучую жидкость и состоит главным образом из амиленов и гексиленов (несколько опытов проведено с моторным топливом не фракционированным).

Как показали опыты, нафталин почти не алкилируется этой фракцией, а также отмытым и просушенным, но не фракционированным моторным топливом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре кипящей водяной бани и времени 6—8 час.

Выход алкилата, выкипающего в пределах 85—278° С при 12—14 *мм*, составляет 5—9%. Продукты представляют вязкую жидкость коричневого цвета с показателем преломления 1,5250—1,5333 (20° С).

При применении в качестве катализатора H_3PO_4, насыщенной фтористым бором, алкилирование идет более энергично, чем с

Таблица 85

Фракционный состав отмытого «моторного топлива» из побочных продуктов производства СК

Взято для перегонки, *мл*	Пределы кипения фракций и их относительное содержание										Остаток в перегонной колбе		Потери при перегонке, %
	35—70° С		70—100° С		100—120° С		120—165° С		170—180° С				
	мл	%	*мл*	%	*мл*	%	*мл*	%	*мл*	%	*мл*	%	
540	100	18,5	87	15,7	75	13,9	85	15,7	25	4,6	100	20,3	11,3
550	110	20,0	90	16,4	80	14,5	75	13,6	25	4,5	120	21,8	9,2
580	105	18,1	90	15,5	90	15,5	85	14,6	27	4,5	135	23,0	8,8
580	115	19,8	100	17,2	85	14,6	100	17,2	25	4,3	120	20,7	6,2
580	110	18,9	95	16,3	60	10,3	130	22,4	25	4,3	110	19,0	8,8
Средние показатели:													
d_4^{20}	0,7052		0,7364		0,7773		0,8120		0,8341		0,9107		—
n_D^{20}	1,3980		1,4182		1,4357		1,4525		1,4696		1,4906		—
Мол. вес	82,1		—		—		—		—		—		—
Иодное число	190,6		186,0		—		—		—		—		—

вождается изомеризацией бутена-2 в изобутилен и приводит к получению смеси *п*-втор.бутилдифенила и *п*-трет.бутилдифенила. Относительные количества их зависят от температуры и других факторов. Например, при взаимодействии дифенила с бутеном-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,2, температуре 70° С и скорости введения бутена-2 6 *л/час* монобутилдифенилы получаются с выходом 46,4% от теоретического. Относительное содержание в смеси вторичного и третичного бутилдифенилов составляет 81 и 19%. Приблизительно с таким же выходом (47,2%) получаются втор.бутилдифенил и трет.бутилдифенил при температуре 90° С, но относительные их количества в смеси меняются и составляют соответственно 58 и 42%. При отношении реагентов и катализатора 2 : 1 : 0,2 и температуре 90° С монобутилдифенилы образуются с общим выходом 38,8% от теоретического и относительным содержанием в смеси *п*-втор.бутилдифенила 74% и *п*-трет.бутилдифенила 26%.

Наиболее благоприятными условиями, при которых монобутилдифенилы получаются с выходом 58—60% от теоретического и относительным содержанием в алкилате до 92%, являются молярные отношения дифенила, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 1,75 : 1 : 0,25, температура 90° С и скорость введения бутена-2 2,5—3 *л/час*.

Уменьшение катализатора до 0,13 моля (при указанных условиях) понижает выход монобутилдифенилов до 32%. Увеличение количества дифенила до 3 и 4 молей на 1 моль бутена-2 также снижает выход монобутилдифенилов до 19—29%, но при этих условиях практически отсутствуют в алкилате полибутилдифенилы. При употреблении реагентов и катализатора в отношениях 1 : 1 : 0,2 монобутилдифенилы получаются с выходом 43—45% и полибутилдифенилы — 7—8% от теоретического. Алкилирование дифенила бутеном-2 в растворителе CCl_4 протекает очень медленно и при молярных отношениях реагентов и катализатора, равных 1 : 1 : 0,15; 1 : 1 : 30 и 3 : 1 : 0,3, приводит к образованию монобутилфенилов с выходом соответственно 12, 14 и 18% от теоретического. Основные данные опытов приводятся в табл. 87.

Алкилирование 1,1,3-триметил-3-фенилиндана пропиленом

При производстве фенола из кумола в качестве побочного продукта образуется α-метилстирол, который трудно поддается очистке от фенола, а поэтому пока не используется химической промышленностью. Такой α-метилстирол в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ или $BF_3 \cdot H_3PO_4$ легко димеризуется в 1,1,3-триметил-3-фенилиндан, который перегоняется при атмосферном давлении без разложения при 308—309° С, имеет т. пл. 51—52° С d_4^{65} 0,960—0,963, n_D^{20} 1,5574 (в растворе циклогексана). Превращения этого углеводорода почти не изучены.

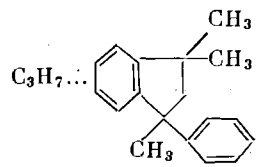
Таблица 87

Алкилирование дифенила бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение дифенила, бутена-2 и катализатора	Температура, °С ± 2°	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Выход монобутилдифенилов, % от теорет.
1 : 1 : 0,15	65	3,5—4	12,3
1 : 1 : 0,20	70	5,5—6	46,4
1 : 1 : 0,20	90	4,5—5	47,2
1 : 1 : 0,30	55	4,5—5	14,2
1,75 : 1 : 0,13	90	2,5—3	32,5
1,75 : 1 : 0,25	50	1	15,0
1,75 : 1 : 0,25	90	2	57,9
1,75 : 1 : 0,30	90	2,5—3	59,3
2 : 1 : 0,20	90	5,5—6	38,8
2 : 1 : 0,30	100	1	37,6
2 : 1 : 0,30	90	2,5—3	38,4
3 : 1 : 0,30	60	2,5—3	18,3
3 : 1 : 0,30	90	2	23,5
3 : 1 : 0,40	80	0,5—1	44,7
4 : 1 : 0,30	90	0,5—1	29,1

При алкилировании 1,1,3-триметил-3-фенилиндана пропан-пропиленовой фракцией состава: пропилена 80—84%, этилена 2—3%, бутиленов 0,5—1% (остальное — пропан и другие попутные газы) в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ образуется изопропил-1,1,3-триметил-3-фенилиндан. Оптимальными условиями реакции, при которых выход изопропил-1,1,3-триметил-3-фенилиндана составляет 51% от теоретического, являются: молярные отношения 1,1,3-триметил-3-фенилиндана, пропилена и катализатора, равные 5 : 1 : 0,3, температура 52—53° С и скорость пропускания пропилена 0,5 *л/час*. Влияние отношений реагентов, температуры и концентрации катализатора видно из результатов опытов, приведенных в табл. 88.

Моноизопропил-1,1,3-триметил-3 фенилиндан представляет собой бесцветную глицериноподобную жидкость. Перегоняется при 329—331° С без разложения, легко окисляется кислородом воздуха в присутствии резината марганца и соды в гидроперекиси. На основании ультрафиолетового и инфракрасного спектра поглощения ему приписывается следующая структура:



Имеются патентные сообщения о циклоалкилировании циклогексилдифенила, несимметричного дифенилэтана, 1,3-диметил-1,3-дифенилциклобутана циклогексеном в присутствии BF_3 [124].

Таблица 88

Алкилирование 1,1,3-триметил-3-фенилиндана пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение индана, пропилена и катализатора	Скорость введения пропилена, *л/час*	Время реакции, часы	Температура, °C ± 2°	Выход изопропил-1,1,3-триметил-3-фенилиндана, % от теорет.
5 : 1 : 0,3	0,5	4,5	53	51
5 : 1 : 0,3	0,5	4,0	53	50
4 : 1 : 0,3	0,5	6,0	53	47
3 : 1 : 0,3	1,0	3,5	53	41
3 : 1 : 0,3	1,0	3,5	60	30
3 : 1 : 0,3	1,5	3,0	70	25
3 : 1 : 0,4	1,0	3,5	53	31
3 : 1 : 0,4	1,3	4,0	70	22
3 : 1 : 0,5	1,5	3,0	70	17
3 : 1 : 0,2	1,0	4,5	53	23
2 : 1 : 0,3	1,0	6,0	53	32

Б. ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛЕФИНАМИ

В первой части этой главы было показано, что молекулярное соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$ по своей каталитической активности превосходит все другие катализаторы на основе фтористого бора. Во всех изученных реакциях оно является более активным катализатором, чем применяемые в отдельности BF_3 и H_3PO_4. Представляло интерес изучить каталитическую активность в подобных реакциях соединения хлористого алюминия с ортофосфорной кислотой $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$. Ожидалось, что и это соединение, подобно $BF_3 \cdot H_3PO_4$, будет обладать иными каталитическими свойствами, отличными от $AlCl_3$ и от H_3PO_4 как в смысле общей активности, так и изомеризующего и ориентирующего влияния. В литературе имелось единственное указание патента [125] на возможное применение $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ в качестве катализатора. С. В. Завгородним с сотрудниками [126] изучено алкилирование в присутствии катализатора $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ бензола этиленом и пропиленом газа после скрубберов производства СК; бензола, толуола, этилбензола, втор.бутил-

бензола бутеном-2; дифенила бутеном-2; фтор-, хлор- и бромбензолов бутеном-2. Исследования показали, что соединение $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ является очень активным катализатором алкилирования, хотя в некоторых случаях оно уступает комплексу $BF_3 \cdot H_3PO_4$: в ряде реакций дает более низкий выход алкилата, может быть использовано только однократно. Однако во многих реакциях оно является даже более активным, чем соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$, позволяет получать продукты алкилирования с высоким выходом и менее загрязненные примесями, чем при использовании других катализаторов. К таким реакциям относится прежде всего алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газа после скрубберов, бромбензола бутеном-2 и др.

Подобно комплексу $BF_3 \cdot H_3PO_4$, но в отличие от $AlCl_3$, соединение $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ при температуре 20—60° С не вызывает побочных реакций изомеризации и полимеризации олефинов. Даже при молярном отношении реагентов, равном 1 : 1, и указанной выше температуре оно позволяет проводить моноалкилирование. Выход полиалкилзамещенных обычно не превышает 10% от теоретического. Соединение $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ менее гигроскопично, чем хлористый алюминий. При алкилировании монозамещенных бензолов (алкилбензолов, галоидбензолов, алкоксибензолов), так же как и соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$, оно ориентирует алкильный радикал в пара-положение, поэтому продуктами реакции в основном являются *п*-алкилпроизводные ароматических соединений.

На общий выход продуктов и состав алкилата, как и в реакции с другими катализаторами, влияют молярные отношения реагентов, концентрация катализатора и температура. При температуре ниже 60° С почти всегда алкилат получается с более низким общим выходом, но с более высоким относительным содержанием в нем полиалкилбензолов.

При алкилировании бензола этилен-пропиленовой смесью газа после скрубберов основными продуктами реакции являются этил- и изопропилбензолы. Относительное содержание их в алкилате составляет 70—80% и полиалкилбензолов 20—30% [55]. Причем при алкилировании в сравнительно мягких условиях — небольшие количества катализатора (0,1 моля на 1 моль олефинов), температура не выше 35° С и скорость пропускания газа 4,6—9 *л/час* — полиалкилбензолы состоят главным образом из гексаэтилбензола, относительное содержание которого в алкилате колеблется от 8 до 20%. В присутствии больших количеств катализатора при более высокой температуре и медленном пропускании газа полиалкилбензолы представляют в основном смесь диэтил-, этилизопропил- и диизопропилбензолов. Гексаэтилбензол в этих условиях или совсем не образуется или получается в незначительных количествах, что можно объяснить дезалкилированием полиалкилбензолов при сравнительно жестких условиях в присутствии катализатора $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$.

Существенное влияние на состав алкилата (выход этил- и изопропилбензолов), конверсию этилена и пропилена оказывает количество катализатора. При алкилировании бензола этилен-пропиленовой смесью в отношениях 2,5 : 1 в присутствии 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 и 0,35 моля $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ на 1 моль олефина и температуре

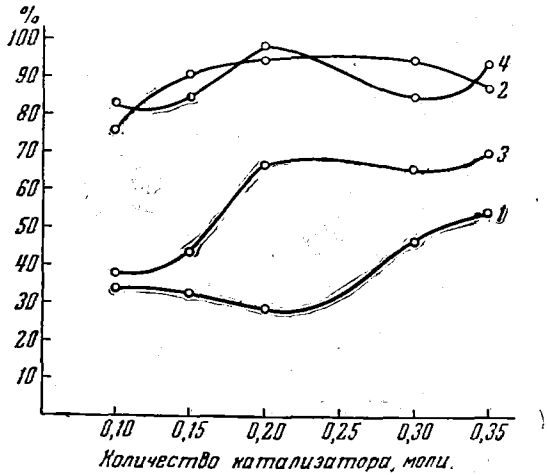


Рис. 14. Влияние количества $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ на выход этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и на конверсию этилена (*3*) и пропилена (*4*) при температуре 28—30°С и отношении бензол: олефины, равном 2,5 : 1.

28—30° С выход этилбензола вначале падает с ростом количества катализатора до 0,20 моля на 1 моль олефинов, а при дальнейшем увеличении количества катализатора до 0,35 моля растет. Выход изопропилбензола, наоборот, растет с повышением количества катализатора до 0,20 моля, приближается к теоретическому (96%) и таким остается при дальнейшем увеличении количества катализатора до 0,30 моля, а после этого начинает понижаться. Конверсия этилена и попилена возрастает при увеличении количества катализатора до 0,20 моля, немного снижается к 0,30 моля и дальше снова повышается (рис. 14). Относительное содержание в алкилате этилбензола при этих условиях почти все время растет, содержание изопропилбензола растет до 0,15 моля катализатора, а затем начинает постепенно уменьшаться по мере увеличения количеств катализатора. Содержание полиалкилбензолов существенно не изменяется (рис. 15). Однако при применении 0,10 и 0,15 моля $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ полиалкилбензолы в основном представляют гексаэтилбензол, который после отгонки этил- и изопропилбензолов до 178° С выпадает в осадок в виде желтых кристаллов. По мере увеличения количества катализатора содержание

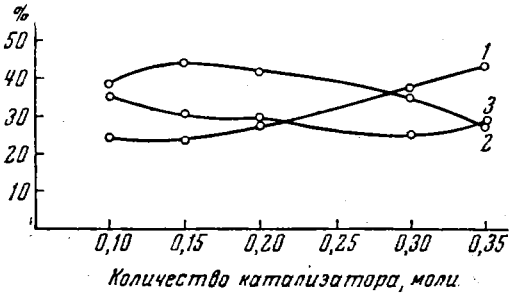


Рис. 15. Влияние количества катализатора на относительное содержание в алкилате этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и полиалкилбензолов (*3*) при температуре 28—30°С и молярных отношениях бензол : олефины, равном 2,5 : 1.

его уменьшается и в присутствии 0,35 моля $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ он уже не выпадает в осадок из реакционной смеси.

В ряду молярных отношений бензола олефинов и катализатора, равных 1 : 0,2 : 0,1; 1 : 0,4 : 0,1; 1 : 0,7 : 0,1; 1 : 1 : 0,1, при

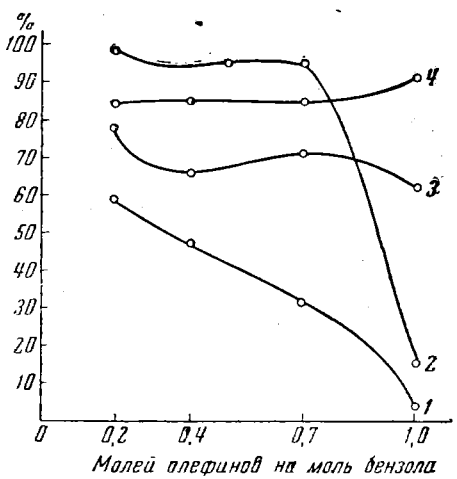


Рис. 16. Влияние молярных отношений бензола к олефинам на выход этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и на конверсию этилена (*3*) и пропилена (*4*) при температуре 30—35°С.

30—35° С и скорости пропускания газа 4,2—4,7 *л/час*, выход этилбензола снижается постепенно, а изопропилбензола резко падает при содержании олефинов 0,7 моля на 1 моль бензола. Конверсия этилена падает при увеличении молярной доли олефинов до 0,4, затем немного повышается и снова снижается. Конверсия пропи-

лена в указанном ряду молярных отношений реагентов остается постоянной до молярной доли его 0,7, далее несколько повышается и для отношений реагентов, равных 1 : 1, составляет 92% (рис. 16). Относительное содержание в алкилате этилбензола в приведенном ряду молярных отношений реагентов и катализатора все время уменьшается, содержание изопропилбензола повышается до 0,4 моля олефинов на 1 моль бензола, а далее начинает понижаться. Количество полиалкилбензолов для 0,2—0,4 моля олефинов остается на уровне 25—26%, затем резко возрастает и при отношениях реагентов, равных 1 : 1, составляет 87% (рис. 17).

Определенное влияние на реакцию оказывает и температура. Так, при соотношении реагентов и катализатора 2,5 : 1 : 0,30 при 30° С выход этилбензола составляет 48%. При 50° С он достигает своего максимума 80% и после этого падает до 73% при 80° С.

Выход изопропилбензола с повышением температуры падает и для 30, 50 и 80° С составляет соответственно 96, 79 и 64%. Конверсия этилена постепенно понижается с повышением температуры, а конверсия пропилена при 30 и 50° С составляет 86%, затем повышается до 95% при 80° С (рис. 18). Влияние температуры на состав алкилата наглядно видно из кривых рис. 19. Содержание в алкилате изопропилбензола падает с повышением температуры. Содержание этилбензола достигает максимума при 50° С. Полиалкилбензолы при этой температуре образуются в очень малых количествах.

На конверсию олефинов и состав алкилата оказывает некоторое влияние и скорость пропускания газа. Для молярных отношений бензола, олефинов и катализатора, равных 2,5 : 1 : 0,30, и температуры 28—30° С увеличение подачи газа с 2 до 9 *л/час* понижает конверсию этилена с 86 до 59% и почти не влияет на конверсию пропилена. Выход этилбензола при этом остается почти на одном уровне (48%), а выход изопропилбензола дает пологий максимум, равный 96% при скорости подачи газа 4,6 *л/час* (рис. 20). Относительное содержание в алкилате этилбензола постепенно уменьшается с увеличением скорости подачи газа, содержание полиалкилбензолов увеличивается, а содержание изопропилбензола до скорости 4,6 *л/час* повышается, затем снижается (рис. 21). Весьма примечательно то, что при подаче газа со скоростью 2 *л/час* в алкилате после отгонки этил- и изопропилбензолов до 193,5° С не обнаруживается гексаэтилбензола в остатке, тогда как при подаче газа со скоростью 4,6 и 9 *л/час* и тех же условиях из остатка кристаллизуется гексаэтилбензол.

Оптимальными условиями алкилирования являются молярные соотношения бензола, олефинов и катализатора 2,5 : 1, 0,30, температура 50° С и скорость подачи газа 4,6 *л/час*. При этих условиях этил- и изопропилбензолы получаются с выходом 80% и

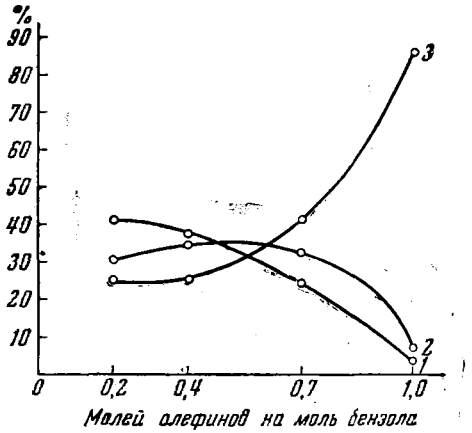


Рис. 17. Влияние молярных отношений бензола к олефинам на относительное содержание в алкилате этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и полиалкилбензолов (*3*) при температуре 30—35° С.

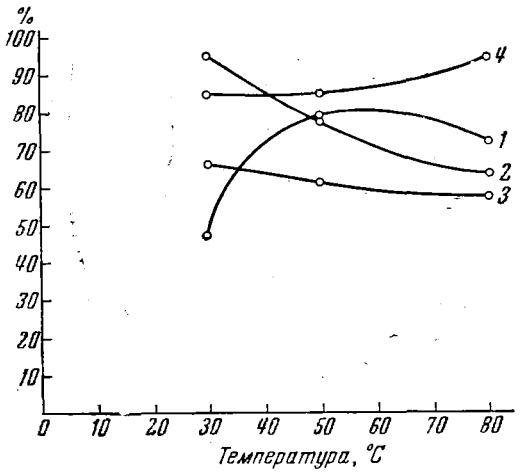


Рис. 18. Влияние температуры на выход этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и на конверсию этилена (*3*) и пропилена (*4*) при молярных отношениях бензол : олефины: катализатор, равных 2,5 : 1: 0,3.

относительным содержанием их в алкилате соответственно 52 и 27%. Конверсия этилена 62%, пропилена — 86% [55].

Для алкилирования бензола бутеном-2 катализатор $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ оказался менее подходящим, чем молекулярное соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$; при соответствующих условиях он позволяет получать алкилат с выходом несколько ниже, чем в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$,

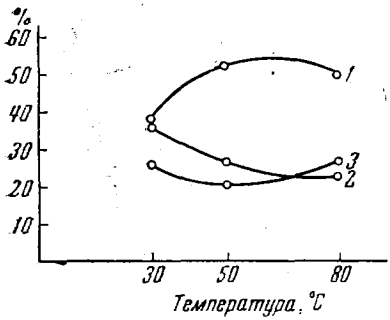


Рис. 19. Влияние температуры на относительное содержание в алкилате этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и полиалкилбензолов (*3*) при молярных отношениях бензол : олефины : катализатор, равных 2,5 : 1 : 0,3.

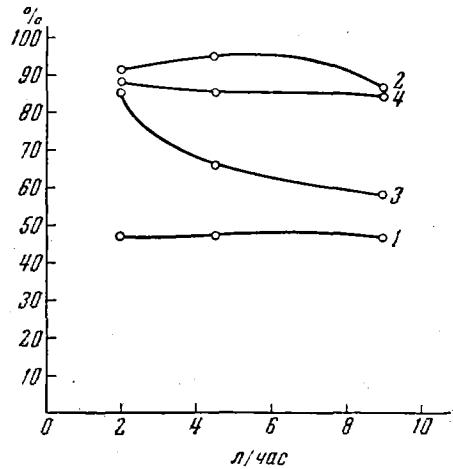


Рис. 20. Влияние скорости пропускания газа на выход этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и на конверсию этилена (*3*) и пропилена (*4*) при молярных отношениях бензол : олефины : катализатор, равных 2,5 : 1 : 0,3, и температуре 28—30° С.

но с более высоким относительным содержанием дивтор.бутилбензола и полибутилбензолов. Наиболее благоприятными условиями, при которых алкилат получается с общим выходом 82% от теоретического и относительным содержанием в нем моновтор.бутилбензолов 86%, являются молярные отношения бензола, бутена-2 и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$, равные 3 : 1 : 0,2, температура 50° С и скорость введения бутена-2 2,3 *л/час*. С таким же общим выходом получается алкилат при молярных отношениях реагентов и катализатора, равных 3 : 1 : 0,3. Но при этом относительное содержание в алкилате моновтор.бутилбензола составляет только 71%. Увеличение количества катализатора до 0,5 моля понижает как общий выход алкилата, так и относительное содержание моновтор.бутилбензола. Понижение температуры до 30—35° С для этих условий не оказывает заметного влияния на процесс. Таким образом, и в данной реакции

основным продуктом является втор.бутилбензол. Дивтор.бутилбензол представлен пара-изомером. Орто-изомер присутствует, вероятно, в очень маленьких количествах, так же как и в реакции с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

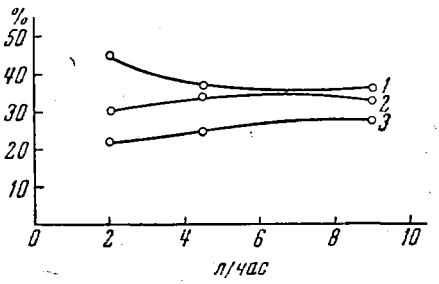


Рис. 21. Влияние скорости пропускания газа на относительное содержание в алкилате этилбензола (*1*), изопропилбензола (*2*) и полиалкилбензолов (*3*) при молярных отношениях бензол : олефины : катализатор, равных 2,5 : 1 : 0,3, и температуре 28—30° С.

Сравнительно легко алкилируются бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ толуол и этилбензол. Лучшими условиями, при которых образуются втор.бутилтолуолы с выходом 75% и втор.бутилэтилбензолы с выходом 64%, являются молярные отношения ароматического углеводорода, бутена-2 и катализатора, равные 2 : 1 : 0,2, температура до 35° С, скорость введения бутена-2 1—2 *л/час*. Продукты в основном являются *п*-втор.бутилэтилбензолом и соответственно *п*-втор.бутилтолуолом. Однако соединение $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ обладает меньшей активностью в этой реакции, чем комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и дает выход алкилата на 9—10% ниже.

При алкилировании изопропилбензола бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ получается алкилат практически с количественным выходом. Так, при молярных отношениях изопропилбензола, бутена-2 и катализатора, равных 3 : 1 : 0,3, температуре 50° С и скорости введения бутена-2 2 *л/час* алкилат получается с выходом 98% от теоретического, а моновтор.бутилизопропилбензолы с выходом 70% и относительным содержанием в алкилате 72%. Уменьшение количества катализатора до 0,2 моля почти не влияет на общий выход алкилата, но ведет к снижению относительного содержания в алкилате моновтор.бутилизопропилбензола. Увеличение относительных количеств изопропилбензола до 4 молей на 1 моль бутена-2 понижает общий выход алкилата, но повышает содержание в

нем моновтор.бутилизопропилбензола. Монопродукт представлен в основном пара-изомером. Содержание орто-изомера, судя по продуктам окисления, составляет до 12%.

Особенно ярко и резко проявляются более высокие каталитические свойства соединения $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ по сравнению с $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в реакции втор.бутилбензола с бутеном-2. При молярных отношениях втор.бутилбензола, бутена-2 и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$, равных 3 : 1 : 0,3, температуре 40—45° С и скорости пропускания бутена-2 1,3 *л/час* алкилат получается с выходом 99% и относительным содержанием в нем дивтор.бутилбензола 80% (в лучших условиях с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$ алкилат получается с выходом 56% и относительным содержанием в нем дивтор.бутилбензола 74%).

Приблизительно с таким же выходом образуются продукты при отношении реагентов и катализатора, равных 2 : 1 : 0,2, при температуре 30—60° С, но с меньшим относительным содержанием дивтор.бутилбензола, особенно при температуре 30—35° С. Основным продуктом и в данном случае является *п*-дивтор.бутилбензол. Орто-изомер содержится только в виде следов.

Дифенил сравнительно легко алкилируется бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$. В данной реакции катализатор проявляет достаточную эффективность даже тогда, когда применяется в количестве 0,05 моля на 1 моль бутена-2. Особенно хорошо протекает реакция при молярных отношениях дифенила, бутена-2 и катализатора, равных 3 : 1 : 0,2, температуре 80° С и скорости введения бутена-2 2,5—3 *л/час*. При этих условиях алкилат получается с общим выходом 82% и относительным содержанием в нем монобутилдифенилов 84%. С таким же общим выходом, но немного меньшим относительным содержанием моновтор.бутилдифенилов получается алкилат при применении 0,1 и 0,3 моля катализатора. При молярных отношениях реагентов и катализатора в отношениях, равных 3 : 1 : 0,5, и температуре 90° С снижаются общий выход продуктов алкилирования до 60% и относительное содержание моноалкилированных продуктов до 59%. Относительное содержание смолообразных продуктов равно 40%.

Из моногалоидобензолов наиболее легко алкилируется бутеном-2 фторбензол. Так, при взаимодействии фторбензола с бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ в молярных отношениях 3 : 1 : 0,3 и температуре 60° С втор.бутилфторбензол получается с выходом 41,5%. Напомним, что в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при этих условиях втор.бутилфторбензол образуется с выходом 56,9%.

Хлорбензол алкилируется бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$, как и с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$, труднее чем фторбензол и при условиях, указанных выше, дает втор.бутилхлорбензол с выходом 33%, а при молярных отношениях реагентов и катализатора, равных 5 : 1 : 0,3 — с выходом 18%.

Бромбензол (против ожиданий) более легко взаимодействует с бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ и при отношениях реагентов и катализатора, равных 3 : 1 : 0,3 и 5 : 1 : 0,3, и температуре 60° С образует втор.бутилбромбензол с выходом соответственно 43,4% и 45,2% (при 80° С). Однако в реакции с этим катализатором наблюдается более интенсивная полимеризация.

Получение соединения $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$. В круглодонную колбочку, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой (соединенной через хлоркальциевую трубку со склянками с водой и раствором щелочи для поглощения хлористого водорода), помещалось определенное количество растертого в порошок безводного $AlCl_3$ и медленно при периодическом встряхивании приливалось эквимолекулярное количество 100%-ной ортофосфорной кислоты.

При этом обычно наблюдается сильное вспенивание и бурное выделение хлористого водорода. После прибавления рассчитанного количества ортофосфорной кислоты реакционная масса разжижается, становится тестообразной серовато-желтого цвета. Такая масса для полного завершения реакции нагревалась на масляной бане (температура не превышала 80° С) до полного прекращения выделения хлористого водорода (10—12 час.).

Соединение $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ представляет собой твердую пористую серовато-желтого цвета массу, растирающуюся в порошок и плотно прилипающую к стенкам колбы; вероятно, содержит небольшие количества свободного $AlCl_3$. Из 51,95 *г* $AlCl_3$ и 38,20 *г* H_3PO_4 получается $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ 80,02 *г* или 105,6% от теоретического выхода.

Методика алкилирования. В колбу-реактор, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и газовводной трубкой, помещалось определенное количество ароматического углеводорода и катализатора, растертого в порошок и при определенной температуре и энергичном перемешивании пропускался газ после скрубберов со скоростью 3—5 *л/час* или вводился бутен-2 с такой скоростью, при которой он полностью поглощался реакционной смесью, т. е. не проскакивал в газометр. Газ после скрубберов по выходе из реактора анализировался через каждые 2 часа в приборе Орс'а [56] на содержание этилена, пропилена, двуокиси углерода и кислорода. После пропускания рассчитанных количеств олефинов реакционная смесь продолжала размешиваться при температуре опыта в течение 1—3 час., затем в реакции алкилирования этилен-пропиленовой смесью оставлялась стоять ночь, а в случае бутена-2 в течение 1—3 час. при комнатной температуре выливалась в ледяную воду, подкисленную соляной кислотой, в делительной воронке отделялся верхний углеводородный слой, который промывался водой, 5—10%-ным водным раствором щелочи, снова водой, сушился хлористым кальцием и фракционировался. После испарения не вступивших в реак-

цию исходных углеводородов продукты алкилирования вначале разгонялись на фракции, выкипающие в пределах 10—18° С и выше; для идентификации они повторно перегонялись. При этом собирались фракции, выкипающие в возможно более узких пределах.

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газов после скрубберов

Для начала алкилирования требуется небольшой индукционный период порядка 20—30 мин. Реакция сопровождается тепловым эффектом и выделением хлористого водорода, особенно интенсивным при температуре 50—80° С и скорости пропускания газа свыше 9 *л/час*. При протекании реакции в нижнем слое постепенно образовывалось комплексное соединение катализатора с углеводородами в виде зеленовато-желтых маслянистых комочков, которые через 1—2 часа от начала введения газа превращались в вязкое зеленовато-оранжевого цвета маслообразное вещество, прилипающее к стенкам колбы и забивающее газовводную трубку, особенно при медленном введении газа. После 3 час. такое масло разжижалось, приобретало подвижность и оставалось на дне реакционной колбы в виде оранжево-коричневой жидкости. Замечено, что на скорость образования комплекса определенное влияние оказывает температура реакции: при 50° С маслообразование начинается через 1 час, при 80° С через 0,5 часа от начала реакции.

После окончания реакции и соответствующей обработки продуктов отгонялся не вступивший в реакцию бензол, а алкилат разгонялся на фракции: этилбензольную, изопропилбензольную и полиалкилбензольную. Наиболее характерные опыты суммированы в табл. 89.

Как видно из опытов, основными продуктами алкилирования являются этилбензольная фракция, выкипающая в пределах 115—143° С и изопропилбензольная фракция, выкипающая в пределах 144—170° С. Относительное содержание этих двух фракций в алкилате составляет 60—80%. При повторной перегонке этилбензольной фракции получен этилбензол. Из изопропилбензольной фракции выделен изопропилбензол. Полиалкилбензольная фракция, выкипающая в пределах 170—200° С, в основном содержала диалкилбензолы. Остаток в колбе обычно являлся твердым гексаэтилбензолом и только при температуре выше 50° С и количествах катализатора свыше 0,2 моля на 1 моль олефинов он содержал также жидкие полиалкилбензолы.

В табл. 90 приводим фракционный состав полиалкилбензолов, выкипающих выше 170° С, включая и остаток в реакционной колбе [55].

Таблица 89

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газа после скрубберов в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ [55]

Молярное отношение бензола, олефина и катализатора	Температура реакции, °С	Фракционный состав алкилата, отн.%					Выход, % от теорет.		Конверсия, %		Скорость введения газа, *л/час*
		этилбензольной фракции, т. кип. 115—143° С	изопропилбензольной фракции, т. кип. 144—170° С	диалкилбензольной фракции, т. кип. 171—200° С	фракции выше 200° С	твердого остатка, гексаэтилбензола	этилбензола	изопропилбензола	этилена	пропилена	
1 : 1 : 0,10	30—35	4,2	8,3	29,3	44,2	14,0	4,1	16,5	63	92	—
1,5 : 1 : 0,15	30—35	24,7	33,2	34,2	—	7,8	31,6	96,0	72	86	—
2,5 : 1 : 0,15	28—30	24,0	45,2	—	—	30,8	34,1	92,2	45	86	—
2,5 : 1 : 0,20	28—30	28,4	41,6	—	—	30,0	30,0	96,1	68	100	—
2,5 : 1 : 0,30	28—30	38,2	35,8	14,3	—	11,7	48,0	96,1	67	86	4,6
2,5 : 1 : 0,30	28—30	36,9	34,4	8,3	—	20,4	47,3	84,3	59	86	9,0
2,5 : 1 : 0,30	28—30	45,9	30,9	12,3	—	10,9	47,5	92,0	86	89	2,0
2,5 : 1 : 0,30	50—52	51,8	26,8	10,3	—	11,1	79,7	79,2	62	86	—
2,5 : 1 : 0,30	78—80	50,0	23,4	6,6	—	20,0	73,1	63,8	58	95	—
2,5 : 1 : 0,35	28—30	43,8	28,3	14,1	—	13,8	55,5	89,0	71	95	—
3 : 1 : 0,30	28—30	24,9	39,1	11,4	—	24,6	39,3	77,0	35	84	—
4,5 : 1 : 0,45	30—35	42,2	31,4	14,8	—	11,6	60,0	99,4	79	85	—

Таблица 90

Фракционный состав полиалкилбензолов

(Для фракционирования взято 59,81 г)

Выделено			Продукт
г	отн. %	пределы кипения, °С	
8,13	13,59	До 178	
5,20	8,69	179—186	Диэтилбензолы
9,85	16,47	187—196	Этилизопропилбензолы
12,11	20,25	197—212	Диизопропилбензолы
9,27	15,50	213—227	Триалкилбензолы
15,25	25,50	Кристаллический	Гексаэтилбензол

Алкилирование бензола бутеном-2

Алкилирование проводилось как описано в общей методике. Начало реакции, как и при применении катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$, требует индукционного периода, который длится 20—30 мин. После этого интенсивность поглощения бутена-2 возрастает, и алкилирование протекает с разогреванием реакционной смеси в отдельных опытах до 50° С. Катализатор в процессе комкуется, прилипает к мешалке и стенкам реакционной колбы, из сероватого постепенно принимает светло-коричневую окраску. Результаты наиболее характерных опытов суммированы в табл. 91.

Повторной перегонкой бутилбензольных фракций всех опытов на колонке эффективностью 18—20 теоретических тарелок выделен втор.бутилбензол, а перегонкой полиалкилбензольных фракций получен *п*-дивтор.бутилбензол. Оба соединения по физико-химическим константам практически не отличаются от соединений, полученных с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

Алкилирование моноалкилбензолов бутеном-2

Реакция толуола, этилбензола, изопропилбензола и втор.бутилбензола с бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ так же, как и в случае бензола, сопровождается небольшим тепловым эффектом и начинается после некоторого индукционного периода. Результаты наиболее характерных опытов сведены в табл. 91. При алкилировании толуола и этилбензола алкилат после удаления не вступивших в реакцию исходных ароматических углеводородов почти нацело перегонялся в сравнительно узком интервале температур (в пределах 10° С). Остаток обычно составлял от 1 до 2,5 *г*. В ре-

Таблица 91

Алкилирование ароматических углеводородов в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ бутеном-2

Углеводород	Молярное отношение ароматического углеводорода, бутена-2 и катализатора	Температура, °С	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Моноалкилированные ароматические углеводороды		Выход высших углеводородов, % от теорет.
				название	выход, % от теорет.	
Бензол	4 : 1 : 0,3	До 50	2,0	Втор. бутилбензол	53,8	14,4
»	3 : 1 : 0,5	30—35	2,0	»	61,8	11,8
»	3 : 1 : 0,5	До 50	2,1	»	61,4	8,4
»	3 : 1 : 0,3	До 50	2,5	»	58,7	17,8
»	3 : 1 : 0,2	До 50	2,3	»	70,3	5,6
»	2 : 1 : 0,2	До 50	3,1	»	60,6	12,9
Толуол	2 : 1 : 0,2	25—35	2,0	Втор.бутилтолуолы	68,3	—
Этилбензол	2 : 1 : 0,2	До 40	2,0	Этилвтор. бутилбензолы	60,6	—
Изопропилбензол	4 : 1 : 0,2	До 50	2,3	Изопропилвтор.-бутилбензолы	61,7	11,0
То же	3 : 1 : 0,3	До 50	1,8	То же	70,4	21,8
»	3 : 1 : 0,2	До 55	4,0	»	55,5	25,1
»	2 : 1 : 0,2	50—60	1,2	»	41,8	16,3
»	2 : 1 : 0,2	40—50	2,1	»	41,4	18,3
Втор.бутилбензол	3 : 1 : 0,3	40—45	1,5	Дивтор.бутилбензолы	83,0	8,2
То же	3 : 1 : 0,2	40—45	2,0	То же	78,9	14,0
»	2 : 1 : 0,2	До 35	1,5	»	61,4	28,0
»	2 : 1 : 0,2	50—60	1,0	»	70,5	16,4
»	4 : 1 : 0,1	40—45	1,2	»	72,2	7,6

акции с изопропил- и втор.бутилбензолами основными продуктами алкилирования также были диалкилбензолы, которые перегонялись в узких пределах. Относительное содержание остатка в реакционной колбе составляло от 10 до 17%.

При повторной перегонке основной фракции продуктов алкилирования толуола бутеном-2 получен *п*-втор.бутилтолуол со следами орто-изомера. Повторной перегонкой основной части алкилата, полученного при алкилировании этилбензола бутеном-2, выделен *п*-этилвтор.бутилбензол.

При перегонке изопропилвтор.бутилбензольных фракций, выкипающих в пределах 65—75° С при 2—3 *мм*, выделен *п*-изопропилвтор.бутилбензол, содержащий 13% орто-изомера.

Основным продуктом реакции втор.бутилбензола с бутеном-2 является также *п*-дивтор.бутилбензол, содержащий небольшие количества орто-изомера.

Алкилирование дифенила бутеном-2

Эта реакция в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ протекает более энергично, чем в присутствии комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$, и в аналогичных условиях позволяет получать монобутилдифенилы с выходом приблизительно на 10% выше. Обычно при температуре до 70° С алкилат получается с более низким общим выходом, чем при температуре 80°, но с более высоким относительным содержанием полибутилдифенилов. При температуре 90° С и выше алкилат получается также с низким выходом, но в нем почти отсутствуют полибутилдифенилы и образуется большой смолообразный остаток. Увеличение количеств катализатора до 0,4 моля и выше на 1 моль бутена-2 и времени реакции приводит к пониженному общему выходу алкилата и повышенному содержанию смолообразных продуктов,

Таблица 92

Алкилирование дифенила бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$

Молярное отношение дифенила, бутена-2 и катализатора	Температура, °С ± 2°	Время реакции, часы	Получено, %	
			моновтор.бутилдифенилов	дивтор.бутилдифенилов
3 : 1 : 0,05	80	0,7	58,0	19,7
3 : 1 : 0,1	80	0,7	68,1	14,5
3 : 1 : 0,2	80	1,0	72,2	10,0
3 : 1 : 0,2	70	1,0	61,6	14,3
3 : 1 : 0,3	80	1,0	69,5	13,1
3 : 1 : 0,4	80	1,0	66,9	12,2
3 : 1 : 0,4	80	4,5	65,2	5,2
3 : 1 : 0,5	90	4,0	59,8	—
2 : 1 : 0,2	80	4,0	50,0	26,1
2 : 1 : 0,3	80	4,0	67,2	3,1

что не наблюдается при применении комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Это, вероятно, можно объяснить способностью катализатора $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ деалкилировать полибутилдифенилы и, таким образом, при определенных условиях повышать выход монобутилдифенилов и способствовать накоплению смолообразных продуктов. В отличие от катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в данном случае не обнаружен трет.бутилдифенил; отсюда делается вывод, что соединение $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ не обладает изомеризующими свойствами в изученных условиях. Результаты наиболее характерных опытов суммированы в табл. 92. Моноалкилированный продукт является *п*-втор.-бутилдифенилом.

Алкилирование галоидбензолов бутеном-2

Алкилирование фтор-, хлор- и бромбензолов бутеном-2 проводилось как описано выше. Фторбензол по индукционному периоду, по тепловому эффекту и интенсивности поглощения бутена-2 напоминает бензол, хотя алкилат образует с более низким выходом. Хлорбензол оказался наименее реакционноспособным в данной реакции, как это видно из данных табл. 93, по выходу основных продуктов реакции.

Таким образом, новый катализатор $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ обладает довольно высокой каталитической активностью в реакциях алкилирования ароматических соединений олефинами. Подобно молекулярному соединению $BF_3 \cdot H_3PO_4$, он является моноалкилирующим, пара-ориентирующим катализатором. При температуре 20—60° С $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ не проявляет заметно изомеризующих свойств и не вызывает других побочных реакций. Во многих случаях этот катализатор позволяет получать продукты алкилирования с более высоким выходом, чем те, которые получены с катализатором $BF_3 \cdot H_2PO_4$. Но применение его менее удобно: затрудняется дозировка и немного усложняется процесс выделения продуктов алкилирования, так как требуется предварительное разрушение катализаторного комплекса. По-видимому, его можно пока рекомендовать только для лабораторных синтезов [126].

В. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА $AlCl_2 \cdot HSO_4$

Соединение $AlCl_2 \cdot HSO_4$ впервые применили в качестве катализатора А. Г. Сидорова и Е. А. Вдовцова [15] для алкилирования бензола нормальным и изобутилхлоридом. При этом найдено, что при нагревании на водяной бане в течение 8—10 час. смеси C_6H_6 + *н*-C_4H_9Cl + $AlCl_2 \cdot HSO_4$ в молярных отношениях, равных 3 : 1 : 0,11, получается бутилбензольной фракции, выкипающей в пределах 140—186° С 74% и фракции, выкипающей при 186—250° С 3,5% (общий выход 77,5%). При увеличении количеств $AlCl_2 \cdot HSO_4$ до 0,5 моля выход указанных фракций составляет 66,5 и 16,5% соответственно, т. е. при этом, как видно, падает выход монопродуктов и повышается выход полибутилбензолов. При взаимодействии C_6H_6 + *изо*-C_4H_9Cl и $AlCl_2 \cdot HSO_4$ в молярных отношениях, равных 3 : 1 : 0,07 (температура кипящей водяной бани), бутилбензольная фракция, выкипающая при 160—210° С получается с выходом 60%.

Детально это соединение изучил А. В. Топчиев с сотрудниками в качестве катализатора алкилирования ароматических соединений галоидными алкилами. На примере реакции бензола с изопропилхлоридом показано влияние на выход изопропилбензола молярных отношений реагентов, катализатора и времени. Установлено, что

Таблица 93

Алкилирование галоидбензолов бутеном-2 в присутствии $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$

Взято для реакции				Молярное отношение галоидбензолов, бутена-2 и катализатора	Температура реакции, °C ± 2°	Время введения бутена-2, часы	Выход втор.-бутилгалоидбензолов, %
галоидбензолов		бутен-2, г	$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$				
название	г						
Фторбензол	72,4	14,7	14,6	3 : 1 : 0,3	60	2	41,5
Хлорбензол	85,5	11,8	14,8	3 : 1 : 0,3	60	2	33,4
»	140,7	17,6	24,3	3 : 1 : 0,3	80	2	23,4
»	42,0	7,0	7,5	3 : 1 : 0,3	60	2	20,4
»	140,3	12,6	14,7	5 : 1 : 0,3	60	2	18,5
Бромбензол	77,9	11,2	9,7	3 : 1 : 0,3	30	3	29,0
»	49,5	5,4	6,0	3 : 1 : 0,3	60	3	43,4
»	150,4	11,5	9,8	5 : 1 : 0,3	60	2	38,6
»	82,1	6,2	6,4	5 : 1 : 0,3	80	2	45,2

этот катализатор обладает деалкилирующими свойствами и не изомеризует пропилхлорид при 30° С [127]. При алкилировании хлорбензола изопропилхлоридом в присутствии $AlCl_2 \cdot HSO_4$ выход продуктов алкилирования колеблется от 65 до 74% и не зависит от изменения молярных отношений бензола и изопропилхлорида в пределах от 1 : 1 до 4 : 1, но зависит от количеств катализатора [128]. Основным продуктом реакции является *п*-изопропилхлорбензол.

При алкилировании нафталина изопропилхлоридом в молярных отношениях, равных 1 : 4, в присутствии $AlCl_2 \cdot HSO_4$ при температуре 25—27° С и времени 4,5 часа получается тетраизопропилнафталин почти с количественным выходом [129].

При алкилировании бензола спиртами (C_4H_9OH, *изо*-C_4H_9OH, *изо*-C_3H_7OH и *трет*-$C_5H_{11}OH$) соединение $AlCl_2 \cdot HSO_4$ оказалось не эффективным как катализатор [15].

По данным А. В. Топчиева и Я. М. Паушкина [47], соединение $AlCl_2 \cdot HSO_4$ является наименее активным катализатором в реакции алкилирования бензола пропиленом (см. табл. 40). А. Г. Сидорова и Е. А. Вдовцова [15] нашли, что бензол с бутеном-2 и амиленом в присутствии $AlCl_2 \cdot HSO_4$ (0,3—0,6 моля на 1 моль олефина) при температуре 20—30° С образует алкилбензолы с выходом 84—86% от теоретического, т. е. более высокий, чем в присутствии катализаторов $AlCl_3$ и H_2SO_4, к тому же реакция не сопровождается такими побочными процессами, как полимеризация олефинов и сульфирование бензола.

Как показали Т. Б. Гонсовская и С. В. Завгородний [55, 130], при алкилировании бензола этилен-пропиленовой смесью газов после скрубберов, образующихся в производстве дивинила, катализатор $AlCl_2 \cdot HSO_4$ по своей активности, хотя немного и уступает соединению $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$, но обладает высокой каталитической активностью. При оптимальных условиях (молярные отношения бензола, олефинов и катализатора, равные 2,5 : 1 : 0,3, температура 50° С и скорость пропускания этилен-пропиленовой смеси около 4 *л/час* основные продукты этил- и изопропилбензолы получаются с выходом 68 и 85% от теоретического. Относительное содержание их в алкилате составляет соответственно 52 и 32%. Конверсия этилена при этом составляет 67% и пропилена — 89%.

В реакции с этим катализатором ди- и высшие алкилбензолы если и образуются, то в очень незначительных количествах. Среди полиалкилбензолов, полученных при температуре 30° С, основным является гексаэтилбензол. Содержание его в алкилате составляет 13—26%. Соединение $AlCl_2 \cdot HSO_4$ можно рекомендовать как хороший катализатор алкилирования бензола этилен-пропиленовой смесью, который позволяет получать высокие выходы очень чистых продуктов. Соединение $AlCl_2 \cdot HSO_4$ является относительно стойким к влаге, не вызывает побочных процессов, свойственных другим катализаторам.

Получение $AlCl_2 \cdot HSO_4$. В колбочку помещались эквимолекулярные количества $AlCl_3$ и H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и смесь нагревалась при 110—120° С до прекращения выделения хлористого водорода. Соединение $AlCl_2 \cdot HSO_4$ представляет собой твердую ноздреватую массу серого цвета, хорошо растирается в порошок, как и $AlCl_2 \cdot HSO_4$, по-видимому, не является индивидуальным соединением. Получается с выходом 97—99% от теоретического.

Методика алкилирования. Для проведения реакции катализатор $AlCl_2 \cdot HSO_4$ хорошо растирался и вместе с сухим бензолом помещался в реакционную колбу, куда при энергичном перемешивании вводился газ после скрубберов. Через 1 час на дне колбы постепенно начинал образовываться маслообразный слой, который постепенно разжижался и после 3—3,5 час. становился подвижной светло-коричневого цвета жидкостью. После пропускания заданных количеств этилен-пропиленовой смеси и прекращения перемешивания реакционная масса разделялась на два слоя: верхний углеводородный очень подвижный и нижний — в виде окрашенного в коричневый цвет масла с желтыми крупинками на дне колбы. Смесь без разделения выливалась в ледяную подкисленную воду с целью разрушить комплекс, углеводородный слой отделялся и обрабатывался как обычно. Влияние молярных отношений реагентов, количеств катализатора, температуры и скорости пропускания газа на выход и состав алкилата, а также на конверсию олефинов хорошо видно из результатов опытов, суммированных в табл. 94.

Таблица 94

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью в присутствии катализатора $AlCl_2 \cdot HSO_4$

Молярное отношение бензола, олефина и катализатора	Условия реакции		Конверсия, %		Выход, % на поглощенные олефины	
	температура, °С ± 2°	время, часы	этилена	пропилена	этилбензола	изопропилбензола
1,5 : 1 : 0,15	23	16	43	100	20,9	90,5
2,5 : 1 : 0,05	26	9	—	71	—	88,4
2,5 : 1 : 0,15	26	9	28	90	48,7	72,6
2,5 : 1 : 0,30	26	9	47	100	60,7	69,2
3 : 1 : 0,30	29	5	55	100	56,5	87,9
3 : 1 : 0,30	27	14	70	100	33,0	94,6
3 : 1 : 0,30	50	9	67	89	67,6	84,6
3 : 1 : 0,30	80	9	—	32	—	100,0
5 : 1 : 0,5	23	6	65	100	39,0	90,1

Г. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОЙ СМЕСЬЮ ГАЗОВ ПОСЛЕ СКРУББЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ $AlCl_3$

Как известно, $AlCl_3$ является самым распространенным катализатором и применяется в ряде промышленных процессов алкилирования, в частности в синтезе кумола [28]. Хлористый алюминий оказался наиболее подходящим и для алкилирования бензола этилен-пропиленовой смесью газов после скрубберов [130]. С этим катализатором получаются хорошие выходы моноалкилбензолов с высокой конверсией олефинов; при этом требуются очень малые количества $AlCl_3$ (0,05 моля на 1 моль олефина). Оптимальными условиями реакции являются: молярные отношения реагентов и катализатора, равные 2,5 : 1 : 0,05, температура 78—80° С и скорость пропускания газа 4,5—5 *л/час*. При этих условиях этилбензол получается с выходом 70%, а изопропилбензол — с выходом 90% от теоретического, рассчитанного на поглощенные олефины. Относительное содержание этил- и изопропилбензолов в алкилате составляет соответственно 51 и 32%. Конверсия этилена равняется 77% и пропилена 89%. Влияние на реакцию соотношения реагентов, количеств катализатора, температуры и скорости пропу-

Таблица 95

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью в присутствии $AlCl_3$

(Скорость пропускания газа 4,5—5 *л/час*)

Молярное отношение бензола, олефинов и катализатора	Условия реакции		Конверсия, %		Выход, % на поглощенные олефины	
	температура, °С ± 2°	время, часы	этилена	пропилена	этилбензола	изопропилбензола
0,5 : 1 : 0,01	80	27	27	81	3,8	6,0
1,5 : 1 : 0,03	80	15	28	86	38,5	70,5
2,5 : 1 : 0,01	80	7	—	85	—	84,2
2,5 : 1 : 0,02	80	8	61	86	63,6	80,0
2,5 : 1 : 0,05	30	8	36	90	53,8	85,8
2,5 : 1 : 0,05	50	9	75	88	69,6	84,0
2,5 : 1 : 0,05	78	9	58	68	71,7	88,4
2,5 : 1 : 0,05	80	4	57	82	84,4	88,0
2,5 : 1 : 0,05	80	8	77	89	69,6	90,5
2,5 : 1 : 0,05	80	19	75	87	67,5	90,2
3 : 1 : 0,10	80	9	56	78	60,3	95,8
3 : 1 : 0,20	80	11	66	46	41,2	88,1
3 : 1 : 0,35	80	10	69	69	50,7	72,0
3 : 1 : 0,45	80	10	55	49	50,2	73,3
4,5 : 1 : 0,08	80	5	45	86	93,5	90,6

скания газа хорошо видно из результатов опытов, представленных в табл. 95. Заслуживает внимания следующее интересное наблюдение. При проведении алкилирования бензола этилен-пропиленовой смесью в присутствии $AlCl_3$ в молярных отношениях, равных 25 : 1 : 0,05, при 30° С и скорости пропускания газа 5 *л/час* получается алкилат, в составе которого содержится 74,4% этил- и изопропилбензолов, а остальные 25,6% являются в основном гексаэтилбензолом, который выпадает в осадок после охлаждения остатка от перегонки алкилата. При проведении реакции при температуре 50 и 80° С получается алкилат, состоящий на 81—84% из этил- и изопропилбензолов. Остальные 16—19% составляют ди- и полиалкилбензолы, не содержащие гексаэтилбензола. Таким образом, алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью при низких температурах (30°) приводит к образованию главным образом этил- и изопропилбензолов и гексаэтилбензола. Другие алкилбензолы образуются в очень незначительных количествах [55].

Таблица 96

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газов после скрубберов в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Условия реакции			Выход, % от теорет.		Конверсия, %	
	молярное отношение реагентов и катализатора	температура, °С	скорость пропускания газа, *л/час*	этилбензола	изопропилбензола	этилена	пропилена
$AlCl_3$	2,5 : 1 : 0,05	80	5	69,6	90,5	77	89
$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	2,5 : 1 : 0,30	50	4	79,7	79,2	62	86
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	3,0 : 1 : 0,30	50	4	67,6	84,6	67	89
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2,0 : 1 : 0,45	20	3	—	65,7	—	81

В табл. 96 приводятся данные каталитической активности изученных катализаторов для оптимальных условий алкилирования бензола этилен-пропиленовой смесью. В табл. 97 показано влияние природы катализатора на состав алкилата [55]:

Таблица 97

Влияние природы катализатора на фракционный состав алкилата

Катализатор	Фракционный состав алкилата, %		
	этилбензол	изопропилбензол	полиалкилбензол
$AlCl_3$	51,3	31,9	16,8
$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	51,8	26,8	21,4
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	52,0	32,3	15,7
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	Не выделен	62,4	8,2

Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газов после скрубберов в присутствии $AlCl_3$ на укрупненной лабораторной установке непрерывного действия

Т. Б. Гонсовская в 1955—1956 гг. детально изучила реакцию алкилирования бензола олефинами газа после скрубберов в присутствии $AlCl_3$ на укрупненной лабораторной установке непрерывного действия [55]. В результате установлено влияние соотношения реагентов, катализатора и скорости пропускания газа на выход этил- и изопропилбензолов и состав алкилата. Показано, что изменение молярных отношений реагентов и катализатора в пределах 2—5 : 1 : 0,05—0,07 и скорости пропускания газа от 75 до 124 *л/час* при температуре 76—80° С не оказывает существенного влияния на общий выход алкилата. Во всех случаях алкилат получается с выходом 96—98%. Что же касается выходов этил- и изопропилбензолов, то они зависят от молярных отношений реагентов и катализаторов, а также от скорости пропускания этилен-пропиленовой смеси. Так, при молярных отношениях бензол : олефины : катализатор, равных 2 : 1 : 0,05 и скорости пропускания газа 124 *л/час* выход этилбензола составляет 57%, а изопропилбензола — 78% от теоретического. При одновременном увеличении количества бензола до молярных отношений 4 : 1 : 0,07 и уменьшении скорости пропускания газа до 75 *л/час* выход этилбензола повышается до 68%, а выход изопропилбензола составляет 74% от теоретического.

При дальнейшем увеличении количества бензола до молярных отношений 5 : 1 : 0,07 при скорости пропускания газа 80 *л/час* выход этилбензола остается таким же (68%), а изопропилбензола повышается до 76%.

Состав алкилата в значительной степени зависит от изменения молярных отношений реагентов и катализатора. В ряду молярных отношений бензол, олефины, катализатор 2 : 1 : 0,05, 4 : 1 : 0,07 и 5 : 1 : 0,07 содержание этилбензола в алкилате составляет соответственно 41, 48 и 52%, а содержание изопропилбензола при этих условиях почти не меняется.

Продукты, выкипающие выше 152° С, в основном представляют диалкилбензолы, и только при применении двух молей бензола на 1 моль олефинов на долю более сложных соединений, выкипающих выше 195° С, приходится 11%.

Наиболее благоприятными условиями алкилирования являются молярные отношения бензола, олефинов и катализатора, равные 4 : 1 : 0,07, температура 78—80° С и скорость пропускания газа после скрубберов 75 *л/час*. При этих условиях, этил- и изопропилбензолы получаются с выходом соответственно 68 и 74% от теоретического, суммарное содержание их в алкилате составляет 72%, конверсия этилена равняется 83 и пропилена — 100%. Производительность установки 38 *г* алкилата в час (табл. 98). Исходя из этих

данных, по предварительным подсчетам на основе газа после скрубберов одного завода производительностью 70 тыс. *т* дивинила в год, можно получать этилбензола 12 200—15 850 *т* и изопропилбензола 750—4400 *т*. Стоимость этих двух продуктов составит 53—54 млн. руб. в масштабе цен, действовавшем до 1 января 1961 года.

Алкилирование проводилось в установке непрерывного действия, представленной на рис. 22.

В реакторе (*1*) помещались 1600 *г* бензола (т. кип. 79—80° С, d_4^{20} 0,8770, n_D^{20} 1,5014) и 66 *г* безводного хлористого алюминия, 1017 *г* бензола заливались в отделители *(2, 3)*, и содержимое колонны нагревалось при непрерывном пропускании азота до 78—80° С. По достижении этой температуры подавались одновременно бензол из дозатора со скоростью 60,5 *г/час* и газ после скрубберов, содержащий этилен и пропилен, через нижний патрубок колонны со средней скоростью 75 *л/час*.

Газ после скрубберов подавался непосредственно из производственной линии и перед поступлением в колонну очищался от CO_2 пропусканием через три поглотительные склянки (*13*), заполненные 50%-ным раствором едкого калия, проходил через газовые часы (*16*) и три осушительные колонки (*18*) с прокаленным хлористым кальцием. Через каждые 8 час. производился анализ газа на содержание олефинов, CO_2 и кислорода. Обычно после очистки он содержал в среднем этилена 9,2%, пропилена 2,8% и кислорода 1,6% при полном отсутствии двуокиси углерода.

Подача хлористого алюминия производилась через верхний патрубок колонны периодически через каждые 4 часа из расчета 2,35 *г* $AlCl_3$ в 1 час.

Отходящий из колонны газ увлекал с собой значительные количества бензола (около 20%) и хлористый водород. Поэтому он через обратный холодильник (*8*) направлялся в абсорберы (*11*) с насадкой из фарфоровых колец, орошаемые водой, и освобождался от хлористого водорода. Затем проходил 2 ловушки (*12*), в которых улавливалась вода (периодически спускалась в приемник (*6*)), и две поглотительные склянки (*13*) с 50%-ным раствором КОН. Далее очищенный таким образом от хлористого водорода отходящий газ поступал в три ловушки — конденсаторы (*14*) для бензола, охлаждаемые соляно-ледяной смесью, в абсорберы (*15*) с активированным углем и после газовых часов выпускался в атмосферу. Отходящий после алкилирования газ через каждые 2 часа анализировался на содержание олефинов. Обычно в нем полностью отсутствовал пропилен, а содержание этилена равнялось 1,6 объемн. %. Остальное составляли водород и незначительное количество метана и кислорода.

Из колонны алкилирования продукты реакции вместе с непрореагировавшим бензолом через отводную трубку самотеком непрерывно отводились в первый отделитель (*2*), где основная часть

Влияние соотношений реагентов, катализатора и скорости пропуска

Условия алкилирования			Выход, %		Конверсия, %		Производительность установки, г алкилата/час
молярное отношение бензола олефинов и катализатора	температура, °С	скорость пропускания, л/час	этилбензола	изопропилбензола	этилена	пропилена	
4 : 1 : 0,07	78—80	75	67,8	73,7	83	100	38
2 : 1 : 0,05	78—80	124	56,9	77,7	70	86	55
5 : 1 : 0,07	76—78	80	68,0	76,5	73	75	33

комплекса быстро отделялась в нижнем слое и снова возвращалась через нижний патрубок в колонну алкилирования (*1*). Не успевший отделиться комплекс вместе с углеводородами верхнего слоя поступал во второй отделитель (*3*), в котором комплекс постепенно накапливался, периодически сливался и по окончании реакции обрабатывался совместно с нижним слоем колонны. Из этого же отделителя через каждые 4 часа отбирались пробы по 100 *г* (первая проба брадась через 8 час. после начала реакции) и перегонялись из колбы с елочным дефлегматором. При этом собирались три фракции:

1 фракция — бензольная, выкипающая в пределах 76—112° С;

2 фракция — этилбензольная, выкипающая в пределах 113—143° С;

3 фракция — изопропилбензольная, выкипающая в пределах 144—170° С.

Остаток, кипящий выше 170° С, принимался за полиалкилбензолы.

Таким образом устанавливалось, что реакционная масса колонны и отделителей содержит в среднем до 73% бензола. Перегонка такого продукта реакции привела бы к непроизводительному увеличению емкости аппаратуры. Поэтому реакционная масса после второго отделителя (*3*) через гидрозатвор поступала в куб (*4*), из которого отгонялся бензол (при температуре 80—82° С), пока содержание его в алкилате не понижалось до 38%. «Укрепленная» реакционная масса периодически через сифон поступала в приемник (*6*), охлаждаемый солью со льдом, и, по мере накопления, сливалась в бутыль. Отогнанный из куба бензол через гидрозатвор вновь поступал в колонну алкилирования (*1*).

Опыт продолжался 46 час. Температура все время поддерживалась 78—80° С, давление в системе до колонны было на 56 *мм*, а после колонны на 12 *мм* рт. ст. выше атмосферного. При этом было

Таблица 98

ния газа на выход этил- и изопропилбензолов и состав алкилата

Состав алкилата, отн. %						
этилбензол	изопропилбензол	этилбензол и изопропилбензол в промежуточных фракциях	диэтилбензолы	этилизопропилбензолы	диэтилбензолы и этилизопропилбензолы в промежуточных фракциях	другие алкилбензолы
48,5	23,6	9,3	6,3	5,1	1,9	5,3
40,8	23,5	5,7	9,5	6,8	2,9	10,8
52,3	21,3	12,6	13,8			

дополнительно подано в колонну бензола 2783 *г*, хлористого алюминия 108 *г* и газа после скрубберов 3470 *л* [1], в котором содержалось этилена 399 *г* и пропилена 196 *г*; из них поглощено этилена 330 *г*, пропилена 196 *г*. Следовательно, конверсия этилена составляла 83%, пропилена 100%, молярные отношения бензол : олефины : катализатор равнялись 4 : 1 : 0,07, скорость пропускания газа 75 *л/час*.

После окончания реакции выключался обогрев и содержимое колонны перемешивалось в течение 1 часа под током азота, пока температура смеси не снизилась до 40—45° С. Затем подача азота прекращалась, реакционная смесь отстаивалась в течение 0,5 часа и продукты реакции из колонны, отделителей, куба и нижнего слоя каждый в отдельности выливались в подкисленную ледяную воду, нейтрализовались водным раствором щелочи, промывались водой, сушились хлористым кальцием и перегонялись.

В результате из 3225 *г* углеводородов колонны и отделителей получено продуктов алкилирования 910 *г* и возвращено бензола 2279 *г* (потери 36 *г*). Из 1148 *г* углеводородов куба выделено продуктов алкилирования 692 *г* и возвращено бензола 434 *г* (потери 22 *г*). Из 513 *г* реакционной массы нижнего слоя после соответствующей обработки и перегонки получено продуктов алкилирования 146 *г* и бензола 213 *г* (потери 3 *г*).

Итак, за 46-часовой цикл непрерывного алкилирования 5399 *г* бензола этилен-пропиленовой смесью, содержащей 399 *г* этилена и 196 *г* пропилена, в присутствии 174 *г* хлористого алюминия при 78—80° С получено алкилата 1748 *г*, что составляет в расчете на поглощенные олефины 98% от теоретического выхода. Возвращено бензола 2926 *г*, потери его с отходящим газом составили 1248 *г*, или 21,1% по отношению к исходному бензолу. Производительность установки 38 *г* алкилата в 1 час или 912 *г* в сутки.

[1] Объем газа приведен к нормальным условиям.

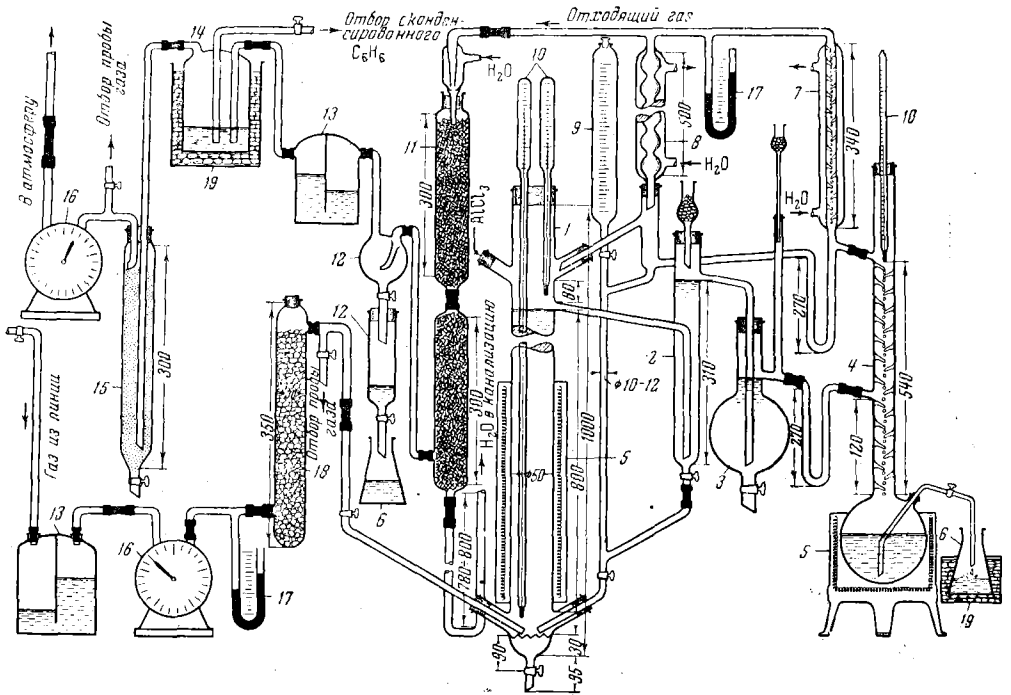


Рис. 22. Схема установки непрерывного алкилирования бензола этилен-пропиленовой смесью в присутствии $AlCl_3$.

1 — колонна алкилирования; *2* — отделитель комплекса; *3* — отделитель комплекса; *4* — куб отгонки бензола; *5* — электропечь; *6* — приемник; *7* — елочный холодильник; *8* — шариковый холодильник; *9* — дозатор бензола; *10* — термометр; *11* — абсорбер; *12*—ловушка; *13* — поглотительная склянка; *14* — конденсатор бензола; *15* — адсорбер; *16* — газовые часы; *17* — манометр; *18* — осушительная колонка; *19* — баня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Кружалов. Хим. пром., № 2, 70 (1957).
2. Ю. Г. Мамедалиев, А. Г. Ханларова, Ш. А. Мирзоева, Ф. А. Мектиева. Уч. зап. Азерб. ун-та, № 7, 23 (1956).
3. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Труды МНИ пм. И. М. Губкина, вып. 5, 51 (1947).
4. R. A. Sanford, S. M. Kovach, B. S. Friedman. J. Am. Chem. Soc., 75, 6326 (1953).
5. Я. М. Паушкин. Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 381.
6. M. Balson. Bull. soc. chim., 31, 539 (1879).
7. М. Д. Тиличиев, К. С. Курындин. Нефт. хоз., 19, 586 (1930).
8. V. N. Ipatieff. J. Am. Chem. Soc., 58, 1056 (1936).
9. К. С. Курындин, В. И. Воеводова, Г. А. Рассказова. ЖПХ, 10, 877 (1931).
10. W. M. Potts, L. L. Cerpenter. J. Am. Chem. Soc., 61, 663 (1939).
11. V. N. Ipatieff, A. F. Grosse. J. Am. Chem. Soc., 57, 1616 (1935).
12. G. Kraemer, A. Spilker. Ber., 23, 3169 (1890).
13. G. Kraemer, A. Spilker, P. Eberhardt. Ber., 23, 3269 (1890).
14. Ю. Г. Мамедалиев. Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив. Баку, Азнефтеиздат, 1945.
15. А. Г. Сидорова, Е. А. Вдовцова. ЖОХ, 19, 337 (1949).
16. Ю. Г. Мамедалиев. Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 385.
17. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Scherling. J. Org. Chem., 5, 253 (1940).
18. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Scherling. J. Am. Chem. Soc., 60, 353 (1938).
19. H. Pines, L. D. Lerte, V. N. Ipatieff. J. Am. Chem. Soc., 72, 2850 (1950).
20. W. M. Kutz, J. E. Nickels, J. J. Mc Covern, B. B. Corson. J. Org. Chem., 16, 699 (1951).
21. Пат. США 2742513, 2742514 (1956); РЖХим., 1958, 8918, 26107.
22. T. M. Berry, E. E. Reid. J. Am. Chem. Soc., 49, 3142 (1927).
23. J. H. Simons, H. Hart. J. Am. Chem. Soc., 69, 979 (1947).
24. S. J. Slanina, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 57, 1547 (1935).
25. F. E. Condon. J. Am. Chem. Soc., 71, 3544 (1949).
26. V. N. Ipatieff, H. Pines, R. C. Olberg. J. Am. Chem. Soc., 70, 2123 (1948).
27. F. W. Melopolder, J. E. Woodbridge, C. E. Headington. J. Am. Chem. Soc., 70, 935 (1948).
28. М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шейдерова, Т. В. Прокофьева. Алкилирование бензола олефинами. М., Госхимиздат, 1957.
29. P. W. Schewood. Petroleum Refiner, N 1, 97 (1953).
30. Герм. пат. 632223; Zbl., 2, 2422 (1936); Англ. пат. 545441; 451359; С. А., 31, 511 (1937); Канад. пат. 424000; С. А., 39, 1046 (1945); Пат. США 2378040, 2382506, 2404887, 2412595; С. А., 39, 4462, 5474 (1945), 40, 6248 (1946), 41, 1701 (1947).
31. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Ф. Ф. Мачус. Докл. АН СССР, 58, 815 (1947).
32. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Нефт. хоз., 6, 54 (1947).
33. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Труды МНИ им. И. М. Губкина, вып. 5 (1947).
34. А. В. Топчиев. Труды МНИ им. И. М. Губкина, вып. 6, 35 (1945).
35. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Л. И. Сергачева. Докл. АН СССР, 64, 81 (1949).

36. А. В. Топчиев, М. В. Курашов, Я. М. Паушкин, И. Ф. Баев. Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 414.
37. В. П. Шмонина, Г. Ф. Гребенкина, Д. В. Сокольский. Уч. зап. Казах. ун-та, **16**, 42 (1954).
38. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1956.
39. P. Beltram. Chimica e industria, **39**, 270 (1957); РЖХим., **1958**, 39510.
40. Р. Н. Волков. Дипломная работа. Воронежский гос. ун-т, 1957.
41. H. L. Wunderly, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1007 (1936).
42. V. N. Ipatieff, A. V. Grosse. J. Am. Chem. Soc., **58**, 2339 (1936).
43. A. V. Grosse, V. N. Ipatieff. J. Org. Chem., **1**, 559 (1937).
44. Пат. США 2412595 (1946); С. А., **41**, 1701 (1947).
45. А. В. Топчиев, В. Н. Андронов. Докл. АН СССР, **112**, 666 (1957).
46. Пат. США 2488752 (1949); С. А., **44**, 2022 (1950).
47. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. IV Международный нефтяной конгресс. Химическая переработка нефти и газа (ГНТИ), **5**, 149 (1955).
48. Я. М. Паушкин, А. В. Топчиев. ЖПХ, **21**, 1065 (1948).
49. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Соединения фтористого бора как катализаторы в реакции алкилирования, полимеризации и конденсации. М., Гостоптехиздат, 1949.
50. И. Ф. Баев, А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов. Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 422.
51. А. В. Топчиев, В. Н. Андронов. Докл. АН СССР, **112**, 876 (1957).
52. Пат. США 2376119 (1945), 2403963 (1946); С. А., **39**, 4892 (1945), **40**, 6501 (1946); Франц. пат. 793250 (1936); Zbl., **1**, 4622 (1936).
53. Пат. США 2399662, 2408173, 2411047 (1946), 2442342, (1948); С. А., **40**, 4876 (1946), **41**, 778, 854 (1947), **42**, 6849 (1948).
54. С. В. Завгородний, Т. Б. Гонсовская. Вестник Совнархоза Воронежского эконом. р-на, № 6-7, 26 (1959).
55. Т. Б. Гонсовская. Кандидатская диссертация. Воронежский гос. ун-т, 1956.
56. А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, З. К. Ремиз. Анализ производства дивинила из этилового спирта по Лебедеву. М., Госхимиздат, 1950.
57. С. В. Завгородний, Л. С. Швецова, Б. С. Хромых. ЖОХ, **26**, 2180 (1956).
58. В. С. Завгородний. Изв. ВШ, Химия и хим. технол., **3**, вып. 6, 1045, (1960).
59. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов. Докл. АН СССР, **107**, 702 (1956).
60. Ю. Г. Мамедалиев, А. А. Бахши-Заде. Докл. АН Азерб. ССР, **12**, 819 (1956).
61. М. В. Курашов, А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Докл. АН СССР, **107**, 839 (1956).
62. B. S. Friedmann, F. L. Morritz. J. Am. Chem. Soc., **78**, 2000 (1956).
63. B. S. Friedmann, F. L. Morritz. J. Am. Chem. Soc., **78**, 3430 (1956).
64. С. В. Завгородний. Докторская диссертация. М., ИОХ, АН СССР, 1952.
65. Англ. пат. 497353 (1938); С. А., **33**, 3817 (1939); Пат. США 2382506 (1945); С. А., **39**, 5474 (1945).
66. B. S. Friedmann, F. L. Morritz, C. J. Morrissey. J. Am. Chem. Soc., **79**, 1465 (1957).
67. Пат. США 2425839, 2428279 (1947), 2534072; С. А., **42**, 353 (1948), **45**, 7785 (1951); Франц. пат. 779016 (1936); Zbl., **1**, 1278 (1937).

68. Пат. США 2480268, 2623912 (1952); С. А., **44**, 1137 (1950); **48**, 5223 (1954); Англ. пат. 307802; Zbl., **2**, 2101 (1929); Герм. пат. 513414; Zbl., **2**, 331 (1934).
69. F. E. Condon. J. Am. Chem. Soc., **70**, 2265 (1948).
70. С. В. Завгородний, Т. Г. Федосеева, А. Я. Шумахер. Труды Воронежского гос. ун-та, **57**, 107 (1959).
71. С. В. Завгородний, В. И. Сигова. Изв. ВШ, Химия и хим. технол., **4**, вып. 1, 99 (1961).
72. С. В. Завгородний, О. В. Сигов, И. Ф. Баев. ЖОХ, **28**, 1279 (1958).
73. С. В. Завгородний, Л. С. Швецова. ЖОХ, **28**, 2668 (1958).
74. Л. С. Швецова. Труды Воронежского гос. ун-та, **60**, 23 (1957).
75. С. В. Завгородний, Г. П. Филинов. Изв. ВШ, Химия и хим. технол., 4, вып. 5, 792 (1961).
76. С. В. Завгородний, В. Л. Завгородняя. Докл. АН СССР, **129**, 113 (1959).
77. E. V. Kirkland, O. P. Funderburk, F. T. Wadsworth. J. Org. Chem., **23**, 1631 (1958).
78. Пат. США 2754341 (1956); РЖХим., **1958**, 26109.
79. Пат. США 2766307 (1956); РЖХим., **1959**, 12746.
80. B. S. Friedmann, F. L. Morritz, C. J. Morrissey, R. Konson. J. Am. Chem. Soc., **80**, 5867 (1958).
81. А. В. Топчиев, Р. Н. Волков, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **134**, 144 (1960).
82. С. В. Завгородний, Р. Н. Волков. ЖОХ, **29**, 1447 (1959)
83. Р. Н. Волков, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **133**, 843 (1960).
84. S. Iwai, K. Toshima. J. Soc. Chem. Ind. Japan, **46**, 125 (1948).
85. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велиев. IV Международный нефтяной конгресс. Химическая переработка нефти и газа. М., Изд-во АН СССР, 5, 142 (1946).
86. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велиев. Уч. зап. Азерб. ун-та, **4**, 7 (1955).
87. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велиев. Докл. АН СССР, **92**, 325 (1953).
88. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велиев. Докл. АН СССР, **92**, 573 (1953).
89. R. Truffault, J. Monteils. Bull. Soc. Chim. France, **1951**, 230.
90. J. Monteils. Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 749.
91. R. Truffault. C. r., **207**, 676 (1938).
92. Ю. Г. Мамедалиев, Р. А. Бабаханов. Изв. АН Азерб. ССР, **1958**, 65.
93. Ю. Г. Мамедалиев, Р. А. Бабаханов. Докл. АН Азерб. ССР, **13**, 853 (1957).
94. С. В. Завгородний, В. Г. Вахтин. Сборник трудов Воронежского отд. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, вып. 1, 195 (1957).
95. В. Г. Вахтин, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 109 (1960).
96. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. Т. Ахмедов. Усп. химии, **23**, 876 (1954).
97. Malichew. J. Am. Chem. Soc., **57**, 883 (1935).
98. V. N. Ipatieff, H. Pines, V. Komarewski. Ind. Eng. chem., **28**, 222 (1936).
99. V. N. Ipatieff, B. Corson, H. Pines. J. Am. Chem. Soc., **58**, 919 (1936).
100. W. Calcott, J. Tinker, V. Weimayr. J. Am. Chem. Soc., **61**, 1010 (1939).
101. L. Spiegler, J. Tinker. J. Am. Chem. Soc., **61**, 1002 (1939).
102. Пат. США 2199806, 2462792; С. А., **34**, 5970 (1940), **43**, 4458 (1949); Англ. пат. 327382; С. А., **24**, 5044 (1930); Швейц. пат. 127252; Zbl., **1**, 578 (1929).
103. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. Т. Ахмедов. Уч. зап. Азерб. ун-та, **1**, 23 (1955).
104. J. Ambelang, J. Shotton, G. Goottscholk, H. Stevens, G. Smith. Ind. Eng. chem., **45**, 204 (1953).

105. H. Sihildwächter. Angew. Chem., **47**, 677 (1934).
106. Пат. США 2439729; С. А., **42**, 9158 (1948).
107. Датск. пат. 62470; С. А., **43**, 3194 (1949).
108. J. Colonge, R. Domenech. Bull. Soc. Chim. France, **1952**, 1000.
109. Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева. ЖОХ, **9**, 2291 (1939).
110. D. Bodroux. Ann. Chim. (10), **11**, 511 (1929).
111. G. Hennion. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1801 (1944).
112. Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева. ЖОХ, **9**, 1953 (1939).
113. C. Price, A. Tomisek. J. Am. Chem. Soc., **65**, 439 (1943).
114. Пат. США 2128102; С. А., **42**, 928 (1948); Японск. пат. 162258; С. А., **43**, 3606 (1949).
115. Франц. пат. 801883, 799016; Zbl., **2**, 3945 (1936), **1**, 1278 (1937).
116. S. Slanina, F. Sowa, J. Niuwland. J. Am. Chem. Soc., **57**, 1547 (1935).
117. Л. А. Гиляровская, С. Л. Любимов. Труды МИТХТ, вып. 8, 21 (1958).
118. Франц. пат. 793250; Zbl., **1**, 4622 (1936); Англ. пат. 481909; Zbl., **2**, 952 (1938).
119. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов. Докл. АН СССР, **108**, 95 (1956).
120. Пат. США 2412595; С. А., **41**, 1701 (1947).
121. C. Price, J. Ciskowski. J. Am. Chem. Soc., **60**, 2499 (1933).
122. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, **57**, 117 (1959).
123. С. В. Завгородний, В. И. Сидельникова. Докл. АН СССР, **118**, 96 (1958).
124. Пат. США 2221271, 2233964, 2246988 (1941), 2263448 (1942); С. А., **35**, 1897, 3738, 6270 (1941), **36**, 1404 (1942).
125. Пат. США 2402051 (1946); С. А., **40**, 4859 (1946).
126. С. В. Завгородний, Т. Б. Гонсовская, Л. С. Швецова, В. Г. Вахтин, В. И. Сидельникова. ЖОХ, **31**, 726 (1961).
127. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев. Докл АН СССР, **92**, 781 (1953).
128. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев. Докл. АН СССР, **107**, 265 (1956).
129. А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель. Докл. АН СССР, **98**, 411 (1954).
130. С. В. Завгородний, Т. Б. Гонсовская. Изв. ВШ, Химия и хим. технол., **4**, вып. **1**, 128 (1961).

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И ИХ АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИСТОГО БОРА

Алкилфенолы и их алкиловые эфиры широко применяются в самых различных отраслях народного хозяйства. Они используются в качестве присадок, улучшающих качество моторных топлив и смазочных масел, и как средство против накипи [1—3]. В промышленности особый интерес приобрели *п*-трет.бутил- и *п*-трет.амилфенолы, а также *о*- и *п*-фенилфенолы, *п*-оксидифенилметан, 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенол и им подобные соединения для получения смол, применяемых в производстве быстросохнущих специального назначения лаков [4—6] и так называемых эпоксидных смол. Многие алкилфенолы и их эфиры рекомендуются в качестве анестезирующих, дезинфицирующих, бактерицидных и лечебных препаратов [7—10]. Ряд производных являются душистыми веществами и хорошими моющими средствами.

Получаются алкилфенолы и их алкиловые эфиры обычно алкилированием фенолов и алкилфениловых эфиров олефинами, алкоголями, галоидными алкилами и сложными эфирами в присутствии катализаторов: H_2SO_4, H_3PO_4, HF, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ и BF_3.

Литературные данные и наши систематические исследования в этой области показывают, что наиболее простым, интересным и перспективным синтезом алкилфенолов и их алкиловых эфиров, как и описанных в главе II алкилбензолов, является реакция алкилирования фенолов и алкилфениловых эфиров олефинами. Что же касается алкилирования спиртами, галоидными алкилами и эфирами, то, по нашему мнению, оно не является перспективным для промышленного развития, так как не обеспечивается доступным сырьем (указанные алкилирующие агенты, как правило, получаются на основе олефинов) и не имеет каких-либо

преимуществ по сравнению с алкилированием олефинами в смысле организации производства, его простоты и выходов продуктов.

Алкилирование фенолов олефинами впервые осуществлено Кенигсом в 1890 г. на примере взаимодействия фенола с изоамиленом в присутствии H_2SO_4 [11]. Теперь для этой реакции применяются очень многие катализаторы. Приблизительно до 1935 г. реакция алкилирования фенолов олефинами представляла главным образом научный интерес. За последние 20—25 лет в связи с интенсивным развитием нефтеперерабатывающей промышленности, в особенности процессов крекинга и пиролиза, поставляющей поистине неограниченные количества олефинов она приобрела важное практическое значение и широко внедряется в промышленность.

Наиболее хорошо изучено алкилирование фенолов изоолефинами в трет.алкилфенолы. Самым распространенным катализатором алкилирования до последнего времени была концентрированная или дымящая (для алкилирования нормальными олефинами) серная кислота [12—21]. Но большая избирательная способность серной кислоты как катализатора, позволяющая получать алкилфенолы с высоким выходом только с изоолефинами, и деалкилирующее действие ее препятствовали широкому внедрению в промышленность этого метода алкилирования фенолов олефинами, несмотря на доступность и низкую стоимость кислоты.

Ортофосфорная кислота, подобно серной кислоте, активирует в обычных условиях только реакцию фенолов с изоолефинами [22, 23]. Алкилирование фенолов нормальными олефинами в присутствии этого катализатора требует высоких температур и повышенного давления [24].

Фтористоводородная кислота, рекомендуемая в качестве катализатора алкилирования [25—27], также, вероятно, не сможет найти широкого распространения вследствие особых ее свойств и недостаточной активности в малых количествах.

Галоидметаллы в сравнении с минеральными кислотами являются более активными катализаторами. Фенол, например, алкилируется жидким изобутиленом в присутствии хлористого цинка с образованием *п*-трет.бутилфенола с выходом 74—78% от теоретического. Приблизительно с таким же выходом получается *п*-трет.бутилфенол в присутствии хлористого алюминия [28, 29].

Сравнительно легко протекает алкилирование фенолов олефинами в присутствии катализатора BF_3 и его комплексных соединений. При этом скорость реакции и характер образующихся продуктов зависят от природы олефина, температуры, количества и состава катализатора и молярных отношений реагентов.

В литературе описано главным образом алкилирование фенола, *п*- и *м*-крезолов изоолефинами в присутствии BF_3 и его молекулярных соединений, в результате которого получаются трет.-алкилфенолы и практически отсутствуют среди продуктов реак-

ции эфирные соединения, хотя многими допускается, что и в данном случае алкилирование протекает через образование алкилфениловых эфиров, которые затем изомеризуются в *п*-алкилфенолы. Если пара-положение занято, то алкильный радикал направляется в орто-положение. На примере алкилирования *п*-крезола 2-метилбутеном-2 изучено влияние высоких концентраций BF_3 на реакцию [30]. Для реакции фенола с изобутиленом и изоамиленом исследована относительная каталитическая активность следующих соединений: $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O \cdot nBF_3$, $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O \cdot BF_3$ [31].

Показано, что лучшие результаты достигаются с эфиратом фтористого бора. В присутствии этого катализатора *п*-трет.бутилфенол получается практически с теоретическим выходом при температуре 80—95° С и времени 4 часа, а *п*-трет.амилфенол образуется с выходом 92—100% (температура к концу реакции 110—120° С).

Изучено также алкилирование фенола 3-метилбутеном-2 и 2-метилбутеном-2 и их смесью в присутствии различных катализаторов [32]. Показано, что во всех случаях образуются алкилаты одинакового состава. При молярных отношениях фенола и изоамилена, равных 1 : 1, основным продуктом реакции является *п*-трет.амилфенол. Основные результаты опытов приводятся в табл. 99.

Таблица 99

Алкилирование фенола изоамиленами

(Молярное отношение реагентов равно 1 : 1)

Катализатор	Состав реакционной массы, %			Выход, % от теорет.		
	фенол	*п*-трет.-амилфенол	жидкие продукты	*п*-трет.-амилфенол	жидкие продукты	всего
BF_3	2,0	95,0	3	95	3	98
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2,5	89,5	8	90	8	98
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	5,5	88,5	6	89	6	95
H_2SO_4 (75%) *	8,5	81,0	10,5	81	11	92
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	10,4	67,7	21,9	68	22	90
$AlCl_3$	11,6	64,0	24,4	64	25	89

* Оптимальным количеством 75%-ной H_2SO_4 в данных условиях алкилирования изоамиленами является 17% к весу фенола.

Из приведенных данных видно, что наиболее высокий выход продуктов алкилирования получается в присутствии катализаторов на основе фтористого бора. Затем по эффективности идет серная кислота и на последнем месте стоит $AlCl_3$. Жидкие продукты

алкилирования, полученные в присутствии фтористого бора при эквимолекулярном соотношении реагентов, состоят из 15% фенола, 55% трет.амилфенилового эфира, 5% дитрет.амилфенола и 25% трет.амилового эфира трет.амилфенола. Изменение количеств катализатора BF_3 в пределах 1,7—26% не оказывают существенного влияния на выход и состав продуктов алкилирования, как это видно из табл. 100.

Таблица 100

Влияние количеств BF_3 на состав и выход продуктов алкилирования фенола изоамиленами

(Т-ра 100°С, молярное отношение фенола и изоамиленов равно 1 : 1)

Количество катализатора		Состав реакционной массы, %			Выход, % от теорет.		
г	% к весу фенола	фенол	*п*-трет.-амилфенол	жидкие продукты	*п*-трет.-амилфенола	жидких продуктов	всего
0,8	0,9	7	85	8	88	7	95
1,6	1,7	2,5	94	35	95	3	98
4,9	5,2	2	95	3	95	3	98
24,6	26,2	2	96	2	96	2	98

А. В. Топчиев с сотрудниками [33, 34] и В. И. Исагулянц [35] довольно обстоятельно изучили алкилирование фенола ди- и триизобутиленами. И в данной реакции наиболее подходящим оказался эфират фтористого бора. Так, при алкилировании фенола диизобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (5%), $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (1%) и $BF_3 \cdot H_2O$ (10%) получается трет.октилфенол с выходом соответственно 76,5; 54,9 и 38%. При взаимодействии фенола с триизобутиленом в присутствии эфирата фтористого бора выход алкилата был теоретический. Подобным образом алкилируется *п*-крезол диизобутиленом в 2-трет.октил-4-метилфенол [36].

Имеется ряд патентных заявок на синтез трет.алкилфенолов путем алкилирования фенола и его гомологов изоолефинами в присутствии BF_3. Фенол, растворенный в пентане и обработанный газообразным изобутиленом в присутствии 70—90%-ной H_3PO_4, насыщенной BF_3, образует *п*-трет.бутилфенол с выходом 80% от теоретического [37]. *м*-Крезол в подобных условиях с изобутиленом дает трет.бутил-*м*-крезол. Фенол с диизобутиленом образует трет.октилфенол с выходом до 80% наряду с небольшим количеством дитрет.октилфенола [38—42]. *м*-Крезол с изогексиленом дает 4-изогексил-*м*-крезол [43], а *п*-крезол алкилируется диизобутиленом в 2-трет.октил-4-метилфенол [44]; нафтол со смесью изогексилена и изогептилена в присутствии BF_3 образует гексилгептилнафтол [45]. Фенол и его гомологи можно алкилировать тримерами и тетрамерами олефинов в присутствии BF_3 и

$BF_3 \cdot H_2O$, в частности высшими олефинами, полученными полимеризацией пропилена и содержащими до 24 атомов углерода [46, 47]. Полученные при этом алкилфенолы сульфированием или реакцией с окисью этилена превращаются в продукты, применяемые как моющие средства.

Реакция фенолов с нормальными олефинами с использованием BF_3 изучена очень плохо. По алкилированию фенола этиленом в присутствии фтористого бора и его комплексов нет оригинальных исследований. По патентным данным, фенол с этиленом в присутствии BF_3 (5 объемных %) и HCl (2%) при 150—300°C и давлении 500 *атм* образует фенетол [48]. Крезол и этилен с BF_3 дают этилтолиловый эфир [49]. Ни в одном случае не отмечено образование фенольных продуктов.

Алкилирование фенола пропиленом в присутствии BF_3 изучено Ньюлэндом с сотрудниками [50]. Показано, что реакция протекает через ряд конденсаций и последующих изомеризаций вплоть до образования триизопропилфенола и его изопропилового эфира. Относительное содержание в смеси различных продуктов зависит от количества пропилена и катализатора, а главным образом от температуры. При взаимодействии 1 моля фенола, 0,5 моля пропилена и 5 *г* BF_3 (молярные отношения 2 : 1—0,07) при 0° C образуются изопропиловый эфир фенола и *о*-изопропилфенол. При 20° C основным продуктом реакции является 2, 4-диизопропилфенол. При 40° C получаются 2, 4, 6-триизопропилфенол и его изопропиловый эфир [50, 51].

Систематические исследования по алкилированию различных фенолов и алкифениловых эфиров олефинами в присутствии фтористого бора и его молекулярных соединений с этиловым эфиром и ортофосфорной кислотой проведены С. В. Завгородним с сотрудниками [59, 60].

Реакция изучалась аналогично алкилированию ароматических углеводородов (см. главу вторую) газообразными олефинами в приборе, представленном на рис. 12, и жидкими олефинами в приборе, представленном на рис. 13. В случае алкилирования фенолов после завершения реакции продукты обрабатывались водой с целью удаления катализатора, затем 5—10%-ным раствором щелочи до полного отделения фенольных соединений от эфирных (пока капля раствора, нанесенная на часовое стекло не давала мути с соляной кислотой), смесь обрабатывалась эфиром. Эфирный экстракт отделялся от щелочного, сушился хлористым кальцием и перегонялся. Из щелочного слоя путем обработки соляной кислотой выделялись алкилфенолы, сушились и фракционировались. При алкилировании алкилфениловых эфиров реакционная масса разбавлялась водой, нейтрализовалась содовым раствором, сушилась и перегонялась. Реакция изучалась при различных молярных отношениях реагентов, катализатора и температуре. В результате было показано, что алкилирование фенолов и алкил-

фениловых эфиров олефинами и диолефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора протекает легче, чем ароматических углеводородов и не сопровождается такими побочными реакциями, как деалкилирование и изомеризация олефинов.

Фенолы и алкилфениловые эфиры сравнительно легко алкилируются нормальными олефинами, циклогексеном и диолефинами в присутствии эфирата фтористого бора, тогда как для реакции ароматических углеводородов с олефинами этот катализатор является мало эффективным.

Соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$ обладает более высокой каталитической активностью, чем эфират фтористого бора. Однако этот комплекс способствует в большей степени полимеризации. В ряде случаев (реакция анизола с бутеном-2) такой же каталитической активностью обладает свободный фтористый бор.

Молекулярные соединения фтористого бора с диэтиловым эфиром и ортофосфорной кислотой хорошо смешиваются с реагентами и алкилатом, образуя с ними гомогенные смеси, поэтому катализаторы могут быть использованы только однократно. При применении свободного фтористого бора его можно частично регенерировать путем нагревания реакционной смеси перед соответствующей обработкой.

При алкилировании фенолов нормальными олефинами и циклогексеном в большинстве случаев образуется смесь алкилфениловых эфиров и алкилированных в ядре фенолов. Относительные количества их и общий выход продуктов алкилирования зависят от химической природы и молярных соотношений реагентов и катализатора, от температуры, времени реакции и присутствия растворителя.

В реакциях с катализатором $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре от 18 до 100° С в алкилате преобладают эфирного типа соединения. Выход фенольных продуктов обычно не превышает 5—50% от теоретического (при общем выходе 50—90%). В реакции *п*-крезола с бутеном-2 и пентеном-2 и тиофенола с циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуются только эфирного типа соединения.

При алкилировании фенола такими арилолефинами, как стирол и α-метистирол, в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ образуются только фенольного типа соединения. Со стиролом получается смесь моно- и ди-α-метилбензилфенолов (*п*-оксидифенилметилметан), а с α-метилстиролом образуется *п*-оксидифенилдиметилметан. Реакция сопровождается полимеризацией арилолефинов, причем в случае стирола с катализатором $BF_3 \cdot H_3PO_4$ полимеризация является основным направлением процесса. С α-метилстиролом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ полимеризация протекает менее интенсивно и с образованием главным образом димера α-метилстирола (1, 1, 3-триметил-3-фенилиндана). Последний легко может быть выделен в чистом состоянии.

Наиболее легко в присутствии эфирата фтористого бора алкилируется олефинами сам фенол. При этом алкильные группы всегда направляются в орто- и пара-положения и практически не вступают в мета-положение благодаря сильному ориентирующему влиянию группы ОН. При введении в ядро какого-либо заместителя реакционная способность фенола понижается, но степень такого понижения сильно зависит от природы заместителя и его положения в ядре. Введение алкильных групп в ядро незначительно понижает реакционную способность фенола. Так, все три изомерных крезола сравнительно легко алкилируются олефинами и циклогексеном в присутствии фтористого бора с образованием смеси эфирных и фенольных соединений, причем, по данным Леваса [52], циклогексеном лучше других алкилируется *м*-крезол, хуже вступает в реакцию *о*-крезол и еще труднее *п*-крезол. Такое различие реакционной способности крезолов хорошо видно из данных табл. 101.

Таблица 101

Циклоалкилирование крезолов циклогексеном в присутствии BF_3

Крезол	Температура реакции, ° С ± 2°	Выход, %	
		эфирных соединений	фенольных соединений
о-Крезол	30	37,0	21,0
м-Крезол	31	45,0	17,5
п-Крезол	30	5,9	3,0

На основании данных алкилирования *п*-трет.бутилфенола бутеном-2 можно сказать, что активность *п*-алкилфенолов понижается с увеличением молекулярного веса радикала, находящегося в пара-положении.

Введение в орто- или пара-положение фенола нитрогруппы оказывает очень сильное пассивирующее влияние на реакционную способность фенола, делает его инертным по отношению к олефинам в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. С более сильным катализатором — свободным фтористым бором *п*-нитрофенол и циклогексен образуют циклогексил-*п*-нитрофенол, но выход его не превышает 5% от теоретического.

Замена атома водорода фенольного гидроксила на метильный или этильный радикалы не снижает резко реакционную способность атомов водорода бензольного ядра. Анизол и фенетол сравнительно легко алкилируются бутеном-2 и циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре 100 и 150° С, а в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ или BF_3 даже при комнатной температуре. При этом обычно образуется смесь моно-, ди- и триалкиланизолов или соответственно фенетолов. Катализаторы $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и BF_3

обладают приблизительно одинаковой активностью и позволяют получать втор.бутиланизолы и втор.бутилфенетолы с выходом соответственно до 82 и 93% для бутена-2 и 59% для циклогексена.

Труднее анизол алкилируется пентеном-2. В присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ взаимодействие протекает медленно даже при 90°, и выход втор.амиланизола не превышает 10% от теоретического. В присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ алкилирование проходит более энергично, и при комнатной температуре моновтор.амиланизол получается с выходом 62% от теоретического.

Хорошо анизол алкилируется пипериленом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и BF_3. Однако, чтобы подавить процесс полимеризации и получить высокий выход пентениланизолов (62—84%), реакцию необходимо проводить при 10—20° С не выше и брать 4—10-кратный избыток анизола. В случае α-метилстирола и анизола реакцию можно проводить при 70° С и получать *п*-метоксидифинилдиметилметан с выходом 71%.

Монозамещенные анизола и фенетола обычно образуются в виде орто- и пара-изомеров. В реакции анизола и фенетола с бутеном-2 главными продуктами являются орто-изомеры, а при алкилировании анизола пентеном-2, циклогексеном, пипериленом и α-метилстиролом в качестве основных продуктов получаются пара-замещенные. Так, при алкилировании анизола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ относительное содержание *о*-втор.бутиланизола в алкилате составляет 45,5%, а *п*-втор.бутиланизола 27,4%. При алкилировании анизола пентеном-2 с этим же катализатором содержание в продуктах реакции *п*-втор.амиланизола составляет 80%. В реакции анизола с α-метилстиролом получается только пара-производное.

Замещение в бензольном ядре фенольного гидроксила на сульфгидрильную группу понижает подвижность атомов водорода бензольного ядра. Поэтому при взаимодействии, например, тиофенола с циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 95—97°С реакция протекает за счет подвижного водорода сульфгидрильной группы, в результате получается циклогексиловый эфир тиофенола с выходом 74,8% и не образуются в ядре алкилзамещенные тиофенола. Таким образом, если исходить из выходов продуктов алкилирования, то изученные фенолы и их алкиловые эфиры по убывающей химической реакционной способности можно расположить приблизительно в следующий ряд: фенол > крезолы > > гваякол > анизол и фенетол > тиофенол > нитрофенолы.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ ОЛЕФИНАМИ

Фенол и бутен-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярном отношении 0,6 : 1 : 0,07 при температуре —10 до —5° С и времени 72 часа образуют смесь эфирных и фенольных соединений с общим выходом 81,3% от теоретического [53]. При комнатной

температуре и тех же отношениях реагентов и катализатора выход алкилата повышается главным образом за счет фенольного типа соединений и для 24 час. составляет 90,4% от теоретического. Изменение отношений реагентов и катализатора до 1 : 1 : 0,1 при комнатной температуре дает эфирные соединения с выходом 46,2% и фенольные 10,4%, а при 53° С и времени 6 час. эфирные и фенольные соединения получаются с выходом соответственно 32 и 30%. Таким образом, при более низких температурах алкилирование протекает в сторону образования эфирных продуктов. При более жестких условиях повышается выход фенольного типа соединений, хотя главными продуктами и при этом остаются эфирные соединения, как это видно из некоторых данных, приведенных в табл. 102.

Таблица 102

Алкилирование фенола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Взято для реакции, г			Молярное отношение реагента и катализатора	Температура, °С	Время, часы	Выход продуктов, %		
фенола	бутена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$				эфирных	фенольных	всего
52,4	62,1	7,1	0,5 : 1 : 0,05	Комнатная	23	61,0	17,7	78,7
25,0	24,8	4,7	0,6 : 1 : 0,07	От —10 до —5	72	52,7	28,6	81,3
25,1	24,8	5,1	0,6 : 1 : 0,07	Комнатная	24	55,2	35,2	90,4
65,5	38,8	8,4	1 : 1 : 0,10	То же	23	46,2	10,4	56,6
94,0	56,0	14,0	1 : 1 : 0,10	53	6	32,0	29,7	61,7

В отличие от реакции фенола с пропиленом [50] в данном случае из фенольных продуктов выделен только *п*-втор.бутилфенол с примесью небольших количеств *о*-втор.бутилфенола. Эфирные соединения представлены главным образом втор.бутиловым эфиром фенола. В небольших количествах выделены также втор. бутиловый эфир втор.бутилфенола.

Фенол и пентен-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре образуют практически только соединения эфирного типа [54]. Так, при взаимодействии фенола и пентена-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 0,75 : 1 : 0,08, при комнатной температуре и времени 72 часа получаются эфирные продукты с выходом 67,9%, а фенольные 11% от теоретического. Эфирные продукты представлены втор.-амиловым эфиром фенола. При нагревании в таких же соотношениях реагентов и катализатора при 52—53° С в течение 26 час. эфирные соединения образуются с выходом 40% и фенольные

56,2% от теоретического, т. е. при этих условиях в продуктах преобладает втор.амилфенол. Эфирные соединения состоят главным образом из амиловых эфиров амилфенола (почти отсутствует втор.амиловый эфир фенола).

п-Крезол не алкилируется бутеном-2 в присутствии эфирата фтористого бора при комнатной температуре. Смесь *п*-крезола, бутена-2 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, оставленная в течение 24 час. при комнатной температуре, немного темнеет, после испарения из нее бутена-2 *п*-крезол возвращается с количественным выходом. При нагревании *п*-крезола, бутена-2 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,4, на кипящей водяной бане в течение 2 час. получаются эфирного типа соединения с выходом 64,1% от теоретического.

п-Крезол с бутеном-2 в присутствии 75%-ной H_3PO_4, насыщенной фтористым бором, весьма энергично взаимодействует даже при температуре —10° С. Но и в этом случае получаются только эфирного типа соединения, которые состоят на 80,3% из втор.бутилового эфира *п*-крезола и на 10,7% из втор.бутилового эфира втор.бутил-*п*-крезола.

Аналогично *п*-крезол алкилируется пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и 75%-ной H_3PO_4, насыщенной фтористым бором, с образованием только эфирного типа соединений. Причем, с катализатором 75%-ной H_3PO_4, насыщенной BF_3, в молярных отношениях 1 : 1 : 0,45 при комнатной температуре реакция протекает с образованием смеси втор.амилового эфира *п*-крезола и втор.-амилового эфира втор.амил-*п*-крезола с общим выходом 95,9% от теоретического.

В присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ алкилирование протекает более спокойно и при молярных отношениях реагентов и катализатора, равных 1 : 1 : 0,04, комнатной температуре и времени 24 дня эфирные продукты получаются с выходом 59,3%. Влияние времени на реакцию видно из данных табл. 103.

Таблица 103

Алкилирование *п*-крезола пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,4,

Взято для реакции, г			Температура, ° С	Время, часы	Выход эфирных продуктов	
п-крезола	пентена-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$			г	% от теорет.
9,7	6,3	0,6	Комнатная	24 сут.	9,5	59,3
9,6	6,2	0,6	95—97	2	10,1	63,8
10,3	6,7	0,6	95—97	4	10,5	61,9
8,2	5,3	0,6	95—97	8	10,6	78,4
10,6	6,9	0,6	95—97	16	10,9	62,4

n-Трет.бутилфенол алкилируется бутеном-2 в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре 18—28° С с образованием смеси эфирных и фенольных соединений. Состав их, как видно из данных табл. 104, зависит от соотношения реагентов, катализатора и температуры.

Таблица 104

Алкилирование *n*-трет.бутилфенола бутеном-2 с $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение *n*-трет.бутилфенола, бутена-2 и катализатора	Температура, ° С	Скорость введения бутена-2, *л/час*	Выход, % от теорет.		
			втор.бутилового эфира *n*-трет.бутилфенола	втор. бутилового эфира втор.бутил-*n*-трет.бутилфенола	втор.бутил-*n*-трет.бутилфенола
0,4 : 1 : 0,3	18—27	0,9	11,8	39,9	6,8*
0,5 : 1 : 0,2	18—28	1,1	44,4	—	18,9
0,7 : 1 : 0,2	18—25	0,8	15,4	—	18,3
1 : 1 : 0,8	18—25	0,8	36,8	37,0	—
2 : 1 : 0,8	18—25	0,9	17,0	—	12,4

* В смеси содержится дивтор.бутил-*n*-трет.бутилфенол.

Приведенные данные показывают, что главными продуктами реакции *n*-трет.бутилфенола с бутеном-2 являются эфирные соединения. При взаимодействии *n*-трет.бутилфенола с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,8, эфирные соединения получаются с выходом 73,8%. Состоят они приблизительно из равных количеств втор.бутилового эфира *n*-трет.бутилфенола и втор.бутилового эфира втор.бутил-*n*-трет.бутилфенола. Фенольные соединения представлены втор.-бутил-*n*-трет.бутилфенолом, и только при молярном отношении реагентов и катализатора, равном 0,4 : 1 : 0,3, наряду с указанным фенолом получен с выходом 1,9% от теоретического дивтор.бутил-*n*-трет.бутилфенол. Эфирные соединения в большинстве случаев являются втор.бутиловым эфиром *n*-трет.бутилфенола. В реакции с большим избытком олефина и повышенной концентрацией катализатора образуется и втор.бутиловый эфир втор.бутил-*n*-трет.бутилфенола.

Таким образом, на реакционную способность фенолов влияет не только положение алкильного радикала в ядре, но и его строение. Вероятно, чем сложнее алкильная группа в ядре, тем труднее алкилируются фенолы.

У гваякола направляющий эффект группы OCH_3 конкурирует с ориентатом — группой OH. Поэтому при взаимодействии его с олефинами образуется очень сложная смесь эфирных и фенольных соединений. Так, в случае алкилирования гваякола изобутиленом образуются приблизительно в равных количествах 4- и 5-

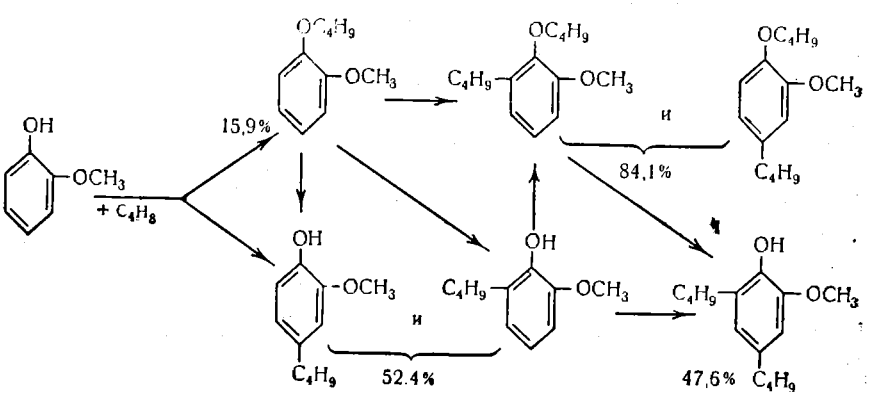
трет.бутилгваяколы и немного 6-трет.бутилгваякола [55]. Гваякол с бутеном-2 в присутствии эфирата фтористого бора при комнатной температуре реагирует очень медленно [56]. При нагревании реагентов и катализатора на кипящей водяной бане образуется смесь эфирных и фенольных соединений с общим выходом 66—85% от теоретического (с преобладанием соединений фенольного типа). Из смеси были выделены два втор.бутилгваякола, ди-втор.-бутилгваякол, втор.бутиловый эфир гваякола и два втор.бутиловых эфира втор.бутилгваяколов. Влияние на реакцию молярных отношений реагентов, количества катализатора и времени видно из данных, суммированных в табл. 105 [56].

Таблица 105

Алкилирование гваякола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Молярное отношение гваякола, бутена-2 и катализатора	Температура, °С	Время, часы	Выход, % от теорет.		
			эфирных соединений	фенольных соединений	всего
1 : 1 : 0,08	Комнатная	40 сут.	9,5	—	9,5
0,5 : 1 : 0,07	95—97	4	22,2	57,2	79,4
0,5 : 1 : 0,06	95—97	8	34,2	32,2	66,4
1 : 1 : 0,02	95—97	8	18,4	55,9	74,3
1 : 1 : 0,01	95—97	16	36,3	42,5	78,8
2 : 1 : 0,20	95—97	2	48,2	34,7	82,9
2 : 1 : 0,30	95—97	4	34,1	51,3	85,4
2 : 1 : 0,30	95—97	8	23,4	53,5	76,9

Процесс алкилирования в изученных условиях с указанием относительного содержания отдельных продуктов представлен следующей схемой.



ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ЦИКЛООЛЕФИНАМИ

Реакция феполов с циклогексеном в присутствии катализаторов на основе фтористого бора изучалась рядом исследователей. По данным Леваса с сотрудниками [52, 57, 58], фенол с циклогексеном в присутствии BF_3 без растворителя дает моно-, ди- и трициклогексилфенолы с общим выходом, равным 67,6% от теоретического. В растворителе сероуглероде при температуре от 19 до 36° С получаются *о*- и *п*-циклогексилфенолы с общим выходом 57,6% от теоретического и относительным содержанием соответственно 23,6 и 76,4%.

Циклогексиловые эфиры фенола авторы при этом не обнаружили даже в виде следов. На выход моно-, ди- и трициклогексилфенолов существенное влияние оказывают молярные отношения реагентов, что видно из табл. 106.

Таблица 106

Алкилирование фенола циклогексеном в присутствии BF_3

Взято для реакции, г			Молярное отношение фенола, циклогексена и BF_3	Выход, % от теорет.			
фенола	циклогексена	BF_3		моно- (*о*- + *п*-)	ди-	три-	общий
470	82	8,0	5 : 1 : 0,06	72,0	—	—	72,0
282	61	7,5	4 : 1 : 0,07	71,5	—	—	71,5
282	61	4,0	4 : 1 : 0,04	57,6	—	—	57,6*
94	82	6,0	1 : 1 : 0,04	28,7	31,0	7,9	67,6
94	164	6,0	0,5 : 1 : 0,02	7,9	26,4	39,6	73,9

* Опыт проводился в растворителе сероуглероде.

Фенол с циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре, так же как и с олефинами, образует в основном эфирные соединения [59]. При напревании реакционной смеси на кипящей водяной бане получается смесь эфирных и фенольных соединений, но с преобладанием первых. Так, фенол циклогексен и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : : 0,7, нагретые на кипящей водяной бане в течение 2 час. образуют эфирные соединения с выходом 42,8% и фенольные соединения 22,4% от теоретического (общий выход 65,2%), а оставленные в течение 4,5 месяцев при комнатной температуре дают эфирные соединения с выходом 48,7% и фенольные 5% от теоретического. Фенольные соединения представлены *п*-циклогексилфенолом; эфирные содержат циклогексиловый эфир фенола и циклогексиловый эфир циклогексилфенола.

На примере реакции крезолов с циклогексеном видно, что введение в орто- мета- и пара-положения фенола метильных

групп понижает реакционную способность фенола. Причем реакционная способность, хотя не резко, но заметно падает от мета- к орто- и пара-замещенным. Но крезолы сравнительно легко алкилируются циклогексеном в присутствии BF_3 и при низких температурах, и в отличие от фенола образуют главным образом смесь эфирных соединений. При повышенной температуре получаются, как и с фенолом, только циклогексилкрезолы, что видно из данных табл. 107 для *о*- и *п*-крезолов [52].

Из приведенных данных видно, что *о*-крезол с циклогексеном в присутствии BF_3 при 150° С образует только фенольные соединения. В их состав входят 2-метил-6-циклогексилфенол, 2-метил-4-циклогексилфенол и (вероятно) дициклогексил-*о*-крезол.

В присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре кипящей водяной бани получается тоже смесь эфирных и фенольных соединений. Но соединение $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ является более мягким катализатором, чем свободный BF_3, поэтому даже при этой температуре основными продуктами реакции являются эфирные соединения. Например, при нагревании на кипящей водяной бане в течение 4,5 час. *о*-крезола, циклогексена и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,05, получаются: циклогексиловый эфир *о*-крезола и циклогексил-*о*-крезол с выходом соответственно 41,4 и 5% [59].

Таблица 10

Циклоалкилирование крезолов циклогексеном в присутствии BF_3

(Для реакции бралось на 1,5 моля крезола 0,5 моля циклогексена)

Количество BF_3, *г*	Максимальная температура реакции, ° С	Выход, % рассчитанный на циклогексен	
		циклогексилового эфира крезола	моноциклогексилкрезолов
	Реакция с *о*-крезолом		
3,0	0	41,0	8,3
3,0	30	37,0	21,0
3,5	65	25,0	30,0
3,5	150	Следы	54,2
	Реакция с *п*-крезолом		
3,0	30	5,9	3,0
3,0	54	43,0	7,6
4,0	140—150	Следы	47,0

Подобным образом при взаимодействии *м*-крезола с циклогексеном в присутствии BF_3 или $BF_3 \cdot H_2O$ в молярных отношениях 3 : 1 : 0,05 при температуре 25—31° С образуется смесь эфир-

ных и фенольных соединений с преобладанием первых, что видно из данных, приведенных в табл. 108.

п-Крезол (данные табл. 107) при низкой температуре (до 30° С очень плохо реагируют с циклогексеном в присутствии BF_3, а при 140—150°С получаются только фенольные соединения с выходом 47%, т. е. меньшим чем для *о*-крезола.

Таблица 108

Алкилирование *м*-крезола циклогексеном в присутствии BF_3 или $BF_3 \cdot H_2O$

(Молярные отношения *м*-крезола, циклогексена и BF_3 равны 3 : 1 : 0,05)

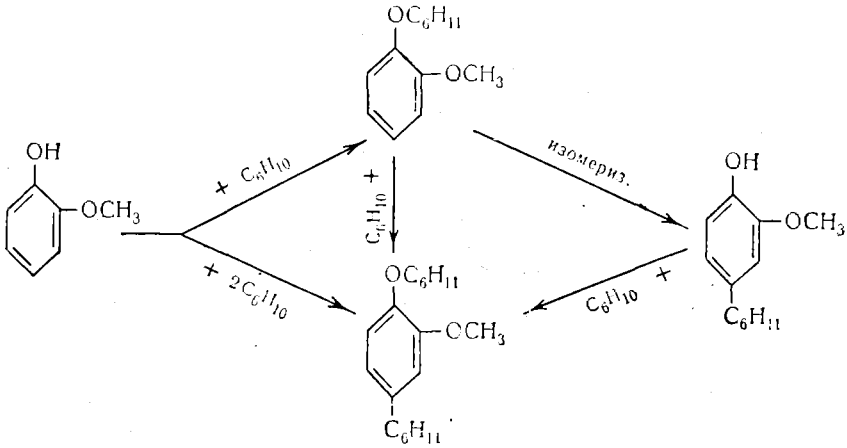
Время реакции	Количество BF_3, г	Количество H_2O, г	Температура, °С	Циклогексена не вступившего в реакцию, %	Выход, % от теорет.		
					смеси эфирных соединений	циклогексил-*м*-крезолов	всего продуктов алкилирования
1ч. 30м.	2,50	—	31	3 и 4	45,0	17,5	62,5
50 ч.	2,46	0,7	25	16,5	39,5	12,5	52,0

Аналогично гваякол и циклогексен в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ дают смесь эфирных и фенольных соединений [60]. Общий выход их и относительное содержание зависят от температуры и времени реакции. Гваякол и циклогексен с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,2, оставленные в течение 10 суток при комнатной температуре, не вступают в реакцию, а нагретые на кипящей водяной бане в течение 12 час. образуют циклогексиловые эфиры гваякола с выходом 58,3% и циклогексилгваякол с выходом 29,9% от теоретического. Таким образом, с увеличением времени нагревания выход фенольных продуктов значительно повышается, а эфирных немного снижается.

Характерно, что в изученных условиях единственным фенольным соединением является *п*-циклогексилгваякол. Циклогексиловых эфиров гваякола получается два — жидкий и кристаллический в относительных количествах 30—32 и 68—70% соответственно. Кроме того, из неперегоняющегося остатка продуктов реакции, полученных при нагревании смеси в течение 12 час., выделен более сложный продукт в виде красивых серого цвета игольчатых кристаллов. Состав и строение его не установлены.

Реакцию, вероятно, можно представить таким образом, что вначале гваякол присоединяется за счет гидроксильной группы к циклогексену по месту двойной связи и образует циклогексиловый эфир гваякола. Далее эфир взаимодействует с новой молекулой циклогексена и образует циклогексиловый эфир циклогексилгваякола, или же эфир изомеризуется в циклогексилгваякол,

а последний присоединяется к циклогексену и дает циклогексиловый эфир циклогексилгваякола по схеме:



Высокоэффективным катализатором алкилирования фенола циклогексеном и метилциклогексеном является борфтористоводородная кислота [61]. В присутствии этого катализатора при температуре 115—120°С получается смесь *о*- и *п*-циклогексилфенолов с соотношением 3 : 1 и общим выходом 70—77%. При более низкой температуре в смеси преобладают эфирные соединения.

По патентным данным, циклоалкилирование фенола цис-циклооктеном в присутствии BF_3 тоже приводит к образованию *о*- и *п*-циклооктилфенолов в отношении 6 : 1 [6]. При взаимодействии равномолекулярных количеств фенола и цис-циклооктена получаются 2,4-дициклооктилфенол с выходом 70% и *о*- и *п*-циклооктилфенолы с общим выходом 12%. К этим сообщениям необходимо относиться критически, так как по нашим и некоторым литературным данным циклогексильный радикал ориентируется группой ОН главным образом в пара-положение.

2,4-Ксиленол, насыщенный BF_3, алкилируется циклогексеном и метилциклогексеном при 150°С с образованием 2,4-диметил-6-циклогексилфенола (выход 65—70%) и соответственно 2,4-диметил-6-(метилциклогексил)-фенола [63].

АРИЛАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ АРИЛОЛЕФИНАМИ

Фенол со стиролом и α-метилстиролом в отличие от олефинов в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и 75%-ной H_3PO_4, насыщенной фтористым бором, при температуре от 18 до 100°С образует только фенольного типа соединения. При этом со стиролом получаются моно- и диарилалкилзамещенные фенола, а с

α-метилстиролом один продукт — *п*-оксидифенилдиметилметан [64]. В обеих реакциях арилалкилирование сопровождается полимеризацией арилолефинов, особенно интенсивной при применении в качестве катализатора 75%-ной H_3PO_4, насыщенной BF_3. В реакции фенола со стиролом в присутствии этого катализатора главным процессом является полимеризация стирола, поэтому выход продуктов арилалкилирования не превышает 33% от теоретического. Понижение температуры до —6°С замедляет полимеризацию и благоприятствует арилалкилированию. Но и при этих условиях выход продуктов значительно ниже того, который получается в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Полимеры стирола, полученные с катализатором $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, представляют черного или коричневого цвета вязкую клейкую массу, не перегоняющуюся выше 300° С при 5 *мм* и быстро твердеющую при комнатной температуре. Полученные с катализатором 75%-ной H_3PO_4 и BF_3 представляют твердую массу, растирающуюся в белый или сероватый порошок, плавящийся при 51—53°С.

α-Метилстирол более стоек к полимеризации. При взаимодействии его с фенолом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ основным продуктом реакции является *п*-оксидифенилдиметилметан. Выход его в зависимости от отношений реагентов и катализатора, а также от температуры колеблется от 4 до 57% от теоретического. Полимер в основном представляет димер α-метилстирола, т. е. 1, 1, 3-триметил-3-фенилиндан.

Основные данные для реакции фенола со стиролом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ приводятся в табл. 109, а для реакции фенола с α-метилстиролом — в табл. 110.

Таблица 109

Арилалкилирование фенола стиролом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Молярное отношение фенола, стирола и катализатора	Температура реакции, °С	Время, часы	Выход, % от теорет.	
			моноарилалкилфенолов	диарилалкилфенолов
1 : 1 : 0,04	18—22	24 сут.	17,7	16,7
1 : 1 : 0,04	95—97	2	22,2	9,6
1 : 1 : 0,04	95—97	8	29,8	19,7
2 : 1 : 0,06	95—97	2	46,0	22,2
2 : 1 : 0,06	95—97	8	32,8	21,2
2 : 1 : 0,06	18—22	24	35,3	10,6

По патентным данным [65—67], фенол со стиролом и α-метилстиролом в присутствии свободного фтористого бора образует довольно сложную смесь продуктов арилалкилирования и полимеризации.

Таблица 110

Арилалкилирование фенола α-метилстиролом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

(Время реакции 6 час.)

Молярное отношение фенола, α-метилстирола и катализатора	Температура, °С	Выход, % от теорет.	
		п-оксидифенилметана	1,1,3-триметил-3-фенилиндана
1 : 1 : 0,03	50—60	3,9	—
1 : 1 : 0,07	50—60	36,0	—
2 : 1 : 0,07	50—60	44,5	—
3 : 1 : 0,07	50—60	53,6	1,8
3 : 1 : 0,15	80—83	57,0	2,4
4 : 1 : 0,15	80—83	56,4	3,4

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛЕФИНАМИ

По алкилированию алкилфениловых эфиров олефинами в присутствии фтористого бора и его молекулярных соединений в литературе известно лишь одно оригинальное исследование реакции анизола с циклогексеном [52] и имеется несколько патентных сообщений.

Систематические исследования в этой области были проведены С. В. Завгородним с сотрудниками. Показано, что анизол и фенетол алкилируются олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и BF_3 обычно труднее, чем фенол. Эфират фтористого бора при комнатной температуре в большинстве случаев обладает недостаточной эффективностью.

Алкилирование протекает таким образом, что основными продуктами реакции являются моноалкилпроизводные алкилфениловых эфиров. Причем, при алкилировании анизола пропиленом, бутеном-2 и циклогексеном радикал ориентируется главным образом в орто-положение, а в реакции с пентеном-2, и α-метилстиролом — в пара-положение. Подобно фенолам, но в отличие от реакции алкилирования ароматических углеводородов, в данном случае комплексы $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 . O(C_2H_5)_2$ хорошо смешиваются с алкилфениловыми эфирами и продуктами алкилирования, смесь длительное время не расслаивается, поэтому катализаторы могут быть использованы однократно [68—72].

Алкилирование анизола пропиленом

Анизол с пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 0,5 : 1 : 0,1—0,4, при температуре 40—80°С образует смесь *о*- и *п*-изопропиланизолов и 2,4-диизопропиланизола. Причем, *п*-изопропиланизол получается с очень маленьким

выходом [71]. Наиболее благоприятными условиями, при которых получаются *о*- и *п*-изопрониланизолы с выходом 82%, а 2,4-диизопропиланизол с выходом 17,2% от теоретического, являются молярные отношения реагентов и катализатора, равные 3 : 1 : 0,4, температура 60° С и время реакции 4 часа. Уменьшение молярных отношений реагентов до 0,5 : 1, а также повышение температуры до 80° С снижают как общий выход алкилата, так и относительное содержание в нем моноизопропиланизолов, но повышают выход 2,4-диизопропиланизола.

Реакция начинается после небольшого (15—20 мин.) индукционного периода. Данные наиболее характерных опытов приведены в табл. 111.

Таблица 111

Алкилирование анизола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение анизола, пропилена и катализатора	Температура, °С±2°	Время реакции, часы	Выход, % от теорет.	
			о-и *п*-изопропиланизолов	2,4-диизопропиланизола
4 : 1 : 0,2	60	4	54,6	5,2
3 : 1 : 0,4	60	4	82,0	17,2
3 : 1 : 0,3	60	2	71,3	12,3
3 : 1 : 0,2	80	3	66,0	5,2
3 : 1 : 0,2	60	4	84,0	4,6
3 : 1 : 0,2	40	4	41,3	—
3 : 1 : 0,1	60	4	60,0	6,5
2 : 1 : 0,2	60	4	57,3	4,3
1 : 1 : 0,2	60	4	27,6	19,7
0,5 : 1 : 0,2	60	4	36,6	37,7

Алкилирование анизола бутеном-2

Алкилирование анизола бутеном-2 изучено в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и BF_3 при температуре 20—100° С и молярных отношениях реагентов и катализаторов, равных 0,4 — 1 :1 : 0,04 — 0,5 [69]. Эфират фтористого бора в этой реакции оказался недостаточно активным катализатором. Так, при нагревании на кипящей водяной бане анизола и бутена-2 в отношениях, равных 0,6 : 1, в присутствии 0,08 моля $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ втор.бутиланизолы получаются с выходом 24%. При уменьшении количества катализатора в 2 раза алкилирование почти не происходит (выход алкилата равен 3,8%).

Комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$ обладает высокой каталитической активностью и позволяет получать алкилат с общим выходом 66—74%.

Продуктами реакции является смесь *о*- и *п*-втор.бутиланизолов и 2,4-дивтор.бутиланизола. Относительное содержание их в алкилате составляет соответственно 45,5; 27,4; 25,1%, т. е. преобладает *о*-втор.бутиланизол.

Количество катализатора в пределах 0,2—0,5 моля на 1 моль олефина не оказывает заметного влияния на выход алкилата. Однако существует некоторый минимум для $BF_3 \cdot H_3PO_4$, ниже которого степень алкилирования сильно падает. Уменьшение, например, количества катализатора с 0,2 до 0,1 моля на 1 моль олефина снижает скорость поглощения бутена-2 реакционной смесью и уменьшает выход алкилата более чем в 2 раза (с 56 до 25%).

При алкилировании анизола бутеном-2 в присутствии одного BF_3, без ортофосфорной кислоты, в сравнимых условиях (соотношение реагентов 1 : 1 : 0,4 и комнатная температура) поглощение бутена-2 протекает даже лучше, чем с H_3PO_4, и втор.бутиланизолы получаются с таким же выходом, как и при применении $BF_3 \cdot H_3PO_4$. А при алкилировании анизола бутеном-2 в присутствии BF_3 и молярных отношениях, равных 0,75 : 1 : 0,5, алкилат получается с выходом 82%. При этом реакция сопровождается высоким тепловым эффектом (саморазогревание смеси до 60° С при введении бутена-2); в результате получаются моно- и дивтор.бутиланизолы приблизительно в равных соотношениях. Таким образом, безводная H_3PO_4 не влияет на каталитическую активность фтористого бора в реакции с бутеном-2 и поэтому отпадает надобность в ее применении.

Употребление BF_3 без H_3PO_4 облегчает выделение продуктов алкилирования, так как при обработке реакционной смеси щелочью не образуется стойкой эмульсии. До 70% BF_3 может быть регенерировано простым нагреванием смеси до 130—140° С перед ее обработкой щелочью [69].

Алкилирование анизола пентеном-2

Анизол подобным образом алкилируется пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с образованием втор.амиланизолов. Но в отличие от пропилена и бутена-2 в данном случае среди моновтор.амиланизолов преобладает *п*-втор.амиланизол. Относительное содержание его в алкилате составляет 80%, а ортоизомера — 16%. На долю дизамещенных приходится только 4% [70].

Катализатор $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и в этой реакции обладает сравнительно слабой активностью и даже при температуре 90° С позволяет получать продукты алкилирования с выходом 10%. Более активным является комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$. В присутствии этого катализатора втор.амиланизолы образуются с выходом 62% от теоретического, как это видно из табл. 112.

Таблица 112

Алкилирование анизола бутеном-2 и пентеном-2

Катализатор	Молярное отношение анизола, олефинов и катализатора	Температура, °С	Время введения олефинов, часы	Выход алкилата на анизол, % от теорет.
Алкилирование анизола бутеном-2				
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,5	Комнатная	8	37,3
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,4	»	3	39,6
BF_3	1 : 1 : 0,4	»	2	39,5
BF_3	0,75 : 1 : 0,5	»	1,5	82,4
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,75 : 1 : 0,3	80—90	1,5	65,6
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,75 : 1 : 0,3	45—50	4	56,6
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,2	—5—0	16	9,0
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,2	Комнатная	4	55,9
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,1	»	6	25,1
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,4 : 1 : 0,2	»	4	73,7
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,6 : 1 : 0,04	100	16	3,8
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,6 : 1 : 0,08	100	4	24,0
Алкилирование анизола пентеном-2				
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,32	0	1,5	32,6
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,36	Комнатная	2	36,2
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,40	50	20 м.	37,6
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,07	90	4	10,1
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,18	Комнатная	1,5	62,0
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,10	»	2	44,3

Циклоалкилирование анизола циклогексеном

Анизол хорошо циклоалкилируется циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при 40—60° С. При взаимодействии анизола с циклогексеном в молярных отношениях, равных 3—4 : 1, образуется смесь *о*- и *п*-циклогексиланизолов с общим выходом 55—70% с преобладанием орто-изомера. Оба моноциклогексиланизола перегоняются вместе, но пара-изомер при охлаждении выкристаллизовывается из смеси, а поэтому легко отделяется многократным вымораживанием. При применении анизола и циклогексена в молярных отношениях, равных 1 : 1, наряду с *о*- и *п*-циклогексиланизолами образуется также 2,4-дициклогексиланизол. Выход его составляет 16% от теоретического.

Оптимальными условиями, при которых *о*-циклогексиланизол и *п*-циклогексиланизол образуются с выходом соответственно 56,8 и 13,1% от теоретического, являются молярные отношения реагентов и катализатора, равные 4 : 1 : 0,3, температура 40° С и время реакции 4 часа. Влияние других условий видно из опытов, суммированных в табл. 113.

Таблица 113

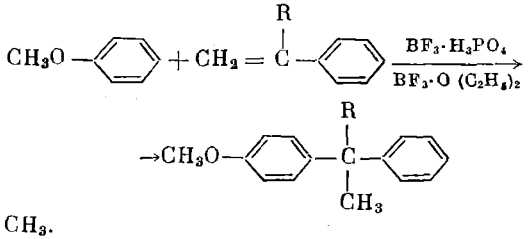
Циклоалкилирование анизола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение анизола, циклогексена и катализатора	Температура, °C±2°	Время реакции, часы	Выход, % от теорет.		
			о-циклогексиланизола	*п*-циклогексиланизола	2,4-дициклогексиланизола
4 : 1 : 0,3	40	4	56,8	13,1	—
3 : 1 : 0.3	40	4	50,0	19,4	—
3 : 1 : 0,3	60	2,5	53,6	10,5	—
3 : 1 : 0,2	60	3,5	46,3	8,6	—
1 : 1 : 0,3	40	3	31,5	16,0	16,1
1 : 1 : 0,2	40	3	40,3	10,0	16,1

При взаимодействии анизола с циклогексеном в присутствии свободного BF_3 в молярных отношениях, равных 3 : 1 : 0,2, также образуются *о*- и *п*-циклогексиланизолы с выходом 59% от теоретического в отношениях 54 : 46 соответственно [52].

Арилалкилирование анизола стиролом и α-метилстиролом

Арилалкилирование анизола стиролом и α-метилстиролом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ протекает в основном по такой схеме:



где R = H, CH_3.

Анизол со стиролом образует *п*-метоксидифенилметилметан. Реакция начинается после 10—15-минутного индукционного периода и сопровождается частичной полимеризацией стирола в вязкие смолообразные продукты. Наиболее благоприятными условиями, при которых *п*-метоксидифенилметилметан образуется с выходом 87—88% от теоретического, являются: молярные отношения анизола, стирола и катализаторов, равные 5 : 1 : 0,3, и температура 60° С. Данные наиболее характерных опытов приводятся в табл. 114.

Анизол с α-метилстиролом образует *п*-метоксидифенилдиметилметан. Реакция протекает менее энергично, чем со стиролом. Более эффективным катализатором для данной реакции оказал-

Таблица 114

Арилалкилирование анизола стиролом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение анизола, стирола и катализатора	Температура, °C±2°	Время реакции	Выход *п*-метоксидифенилметилметана, % от теорет.	Смолообразный остаток, *г*
5 : 1 : 0,3	60	1 ч. 45 м.	88,2	5,3
5 : 1 : 0,3*	60	1 ч. 45 м.	87,2	3,1
5 : 1 : 0,2	60	1 ч. 50 м.	81,6	2,2
4 : 1 : 0,4	60	2 ч.	42,4	6,7
4 : 1 : 0,3	40	1 ч. 40 м.	81,1	3,0
4 : 1 : 0,3	60	1 ч. 45 м.	84,9	0,6
4 : 1 : 0,3 *	60	1 ч. 45 м.	70,7	4,3
4 : 1 : 0,2	40	1 ч. 45 м.	79,7	2,3
4 : 1 : 0,2	60	1 ч. 45 м.	81,1	4,4

* Опыты проводились в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

ся комплекс $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. В присутствии эфирата фтористого бора арилалкилирование в меньшей степени сопровождается полимеризацией, что позволяет получать *п*-метоксидифенилдиметилметан с более высоким выходом. При молярных отношениях анизола, α-метилстирола и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, равных 5 : 1 : 0,5, температуре 60° С и времени 8,5 час. выход *п*-метоксидифенилдиметилметана составляет 71% от теоретического. Понижение температуры до 20—30° С уменьшает выход основного продукта и усиливает процесс полимеризации α-метилстирола в вязкие смолообразные вещества. В присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ реакция сопровождается более интенсивной полимеризацией олефина. Причем, в данном случае наряду с вязкими полимерами образуется димер α-метилстирола, представляющий 1,1,3-триметил-3-фенилиндан. При некоторых условиях выход его составляет 46% на α-метилстирол.

Лучшими условиями, при которых *п*-метоксидифенилдиметилметан получается с выходом 55%, являются молярные отношения реагентов и катализатора, равные 4 : 1 : 0,2, температура 60° С (табл. 115).

Моно- и диалкил- и арилалкиланизолы сравнительно легко деметилируются при нагревании с бромистоводородной кислотой с образованием соответствующих алкил- и арилалкилфенолов, а последние с хлоруксусной кислотой дают с высоким выходом алкил- и арилалкилфеноксиуксусные кислоты. Следовательно, реакцию алкилирования анизола олефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора можно рекомендовать как одну из ступеней синтеза алкил- и арилалкилфенолов и алкил- и арилалкилфеноксиуксусных кислот.

Таблица 115

Арилалкилирование анизола α-метилстиролом

Молярное отношение анизола, α-метилстирола и катализатора	Температура, °С ± 2°	Время реакции, часы	Продукты реакции, % от теорет.		Смолообразный остаток в колбе, г
			п-метоксидифенилдиметилметан	1,1,3-триметил-3-фенилиндан	
Арилалкилирование в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$					
7 : 1 : 0,5	40	8,0	62,4	Следы	0,8
5 : 1 : 0,5	40	6,5	67,7	»	1,0
5 : 1 : 0,5	60	8,5	70,8	»	0,8
5 : 1 : 0,3	20	7,0	35,4	»	4,4
5 : 1 : 0,3	30	8,0	50,0	»	3,5
4 : 1 : 0,3	20	6,0	26,1	»	4,2
4 : 1 : 0,3	30	5,0	31,1	»	3,5
Арилалкилирование в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$					
5 : 1 : 0,5	60	2,0	50,3	8,4	5,0
5 : 1 : 0,2	60	1,5	41,1	27,8	3,0
4 : 1 : 0,4	60	1,5	44,6	19,9	5,7
4 : 1 : 0,3	60	1,5	48,6	16,9	6,3
4 : 1 : 0,2	40	1,5	50,2	22,3	7,2
4 : 1 : 0,2	60	1,5	54,8	15,6	5,4
4 : 1 : 0,1	60	1,5	24,3	45,7	2,0
3 : 1 : 0,2	60	1,5	29,6	32,2	4,2
1 : 1 : 0,2	60	1,5	53,5	38,1	2,7

Алкилирование фенетола бутеном-2

Фенетол очень плохо алкилируется бутеном-2 в присутствии этилэфирата фтористого бора при комнатной температуре [56]. При температуре кипящей водяной бани реакция протекает значительно легче. Более энергично идет алкилирование при 150° С, например при взаимодействии фенетола с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : : 0,06; при 97° С выход втор.бутилфенетолов составляет 42%, а при 150° С он повышается до 61%. При комнатной температуре в основном образуются моновтор.бутилфенетолы. При более высокой температуре получается смесь моно- и дивтор.бутилфенетолов. Относительное содержание их в смеси зависит от времени реакции и температуры, как это видно из табл. 116.

Как и следовало ожидать, алкилирование фенетола бутеном-2 в присутствии 75-ной H_3PO_4, насыщенной фтористым бором, протекает более энергично, чем с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ с образованием смеси моно-, ди- и тривтор.бутилфенетолов с общим выходом, близким к количественному.

Таблица 116

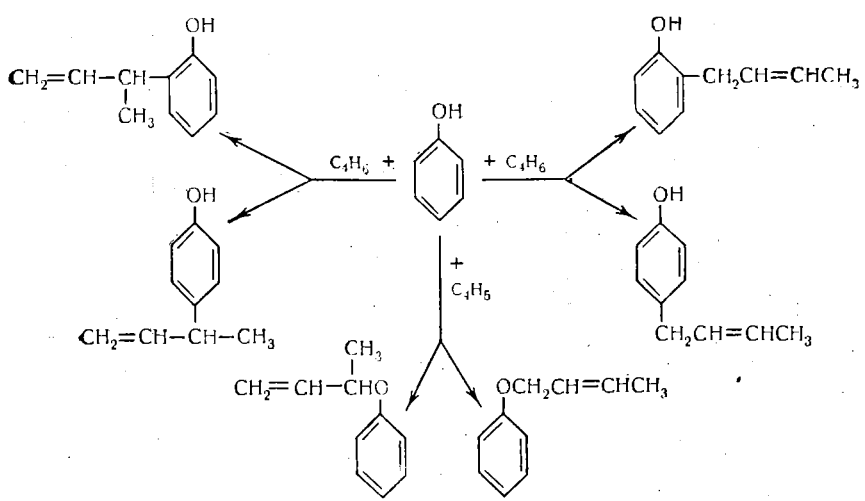
Алкилирование фенетола бутеном-2

Катализатор	Молярное отношение фенетола, бутена-2 и катализатора	Температура, °С	Время, часы	Выход бутилфенетолов на бутен-2, % от теорет.	Относительное содержание в алкилате бутилфенетолов, %		
					моно-	ди-	три-
75% $H_3PO_4 + BF_3$	1 : 1 : 0,80	Комнатная	3	83,3	72,4	27,6	
75% $H_3PO_4 + BF_3$	1 : 1 : 0,40	»	3	93,6	61,9	29,8	8,3
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,06	»	5 мес.	9,1	100	—	—
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,05	50	4	11,2	100	—	—
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,06	95—96	8	41,8	63,2	36,8	—
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,05	95—96	16	40,8	34,3	65,7	—
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,06	150	4	48,8	58,1	41,9	—
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,06	150	8	61,2	19,4	80,6	—
75% $H_3PO_4 + BF_3$	0,5 : 1 : 0,20	Комнатная	12	97,4	57,0	22,1	20,9
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,5 : 1 : 0,04	95—96	4	25,4	52,6	47,4	—
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,5 : 1 : 0,03	95—96	8	53,1	68,0	32,0	—
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,5 : 1 : 0,03	95—96	16	63,1	48,8	51,2	—

АЛКЕНИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И АЛКИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

По вопросу алкенилирования фенолов и их эфиров диеновыми углеводородами пока опубликовано очень мало исследований.

Фенол может присоединяться к дивинилу в 1,4- и 1,2-положения по такой схеме:



Так как соединения, образующиеся в этой реакции обладают высокой реакционной способностью, то при взаимодействии фенола с дивинилом конечными продуктами часто являются циклические соединения типа хромана и кумарана [73, 74]. Такие продукты вторичных превращений фенолы образуют как с дивинилом, так и другими диеновыми углеводородами. Так, при взаимодействии фенола с изопреном в присутствии небольших количеств иода при 150° С в запаянной трубке был получен 2,2-диметилхроман с выходом 3,6% [75]. Аналогично из *п*-оксиацетофенона и изопрена в присутствии иода нагреванием в течение 6 час. при 150°С получается 6-ацетил-2,2-диметилхроман.

Фенолы с диеновыми углеводородами в присутствии фтористого бора образуют полиолефины с двумя и более остатками фенола в молекуле [76] или производные хромана [77—79]. Последние получаются, например, при взаимодействии метилового эфира гидрохинона или 2-метил-1, 2-нафтохинона с диметилбутадиеном и BF_3. Однако имеются данные, которые показывают, что в некоторых условиях в этой реакции наряду с продуктами глубоких превращений можно получить соединения первичной реакции фенольного или эфирного типа, содержащие олефиновый радикал [80].

Проелл [81] взаимодействием фенола с дивинилом в присутствии этансульфокислоты (10—12%) получил продукты с выходом 50%, состоящие из нейтральных соединений, по мнению автора — хроманов, а также *о*- и *п*-бутенилфенолов.

Детально эту реакцию в присутствии различных количеств метан- и этансульфокислот изучили Б. А. Арбузов и Л. А. Шапшинская [82]. При алкилировании 9,5 молей фенола дивинилом до привеса 4,1 моля в присутствии 20 *г* этансульфокислоты при 32° С авторами получены *о*-бутенилфенол и *п*-бутенилфенол с выходом соответственно 5 и 20,7% на бутадиен. Из нефенольных продуктов выделены 2-этилкумаран и 2-метилхроман.

С. В. Завгородним [83, 59] изучена реакция фенола, резорцина, гваякола и анизола с дивинилом. Найдено, что указанные фенолы и анизал с дивинилом без катализатора при комнатной температуре на протяжении нескольких месяцев не вступают в реакцию.

В присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ одновременно протекают конденсация, полимеризация и, вероятно, циклизация. В результате образуется сложная смесь продуктов эфирного и фенольного типов, в составе которой наряду с простыми соединениями содержатся высокомолекулярные с молекулярным весом 1000 и выше. При перегонке таких продуктов с водяным паром отгоняется небольшая часть простейших соединений, а основная масса остается в колбе и в зависимости от условий и природы фенола имеет различные свойства.

Взаимодействие фенолов и анизола с дивинилом

Фенол с газообразным дивинилом в присутствии фтористого бора при комнатной температуре образует фенольного типа соединения, перегоняющиеся в пределах 204—239° С и жесткий каучук. Последний не растворяется и плохо набухает в дихлорэтане, этиловом эфире и бензоле [59].

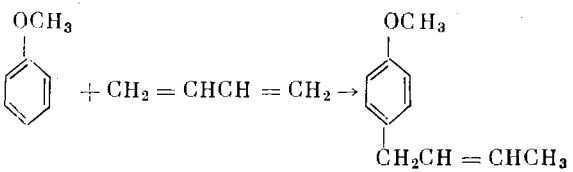
Фенол с жидким дивинилом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре ниже 0° С реагирует менее энергично, чем в присутствии BF_3, но также наряду с небольшим количеством эфирного и фенольного характера соединений первичной реакции образует высокомолекулярные каучукоподобные продукты, которые хорошо размягчаются в руках, тянутся в длинные красивые шелковистые нити. Из этих продуктов можно приготовить резиновую смесь с теми же наполнителями, которые применяются для каучука, но вулканизация ее требует особых условий, чтобы сохранить эластичные свойства. Наиболее благоприятными условиями образования каучукоподобных продуктов являются равномолекулярные количества фенола и дивинила, 5% $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, температура от —6° до 0° С и время от 2 до 4 час. Один из таких продуктов, приготовленный из 96 *г* фенола, 55 *г* дивинила и 10 *г* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при —4° С с количественным выходом, был испытан на некоторые физико-механические свойства. Из него удалось приготовить резиновую ленту толщиной 2,4 *мм*. Резина при нагревании размягчалась, при остывании затвердевала и напоминала пластину из шеллака, но легко ломалась. При вулканизации ее в прессе в течение 40 мин. при температуре 142° и давлении 100 *атм* пластина потеряла свои эластичные свойства и превратилась в углистую массу. Из продуктов первичной реакции были выделены 2-кротилфенол, 2-α-метилаллилфенол, 4-кротилфенол и кротилфениловый эфир. Реакцию, вероятно, можно представить таким образом, что вначале фенол присоединяется к дивинилу в 1,4-положения (частично и в 1,2-положения. Образовавшиеся кротилпроизводные эфирного и фенольного типов реагируют с новыми молекулами дивинила или фенола и образуют сложные продукты с молекулярным весом от 500 до 1500, которые скорее похожи на смолы, чем на каучук.

Резорцин и дивинил с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре —20 до +2° С образуют соединения эфирного и фенольного типа (с преобладанием последних), которые имеют мол. вес от 300 до 1000, не перегоняются с водяным паром, очень плохо растворяются в $CHCl_3$, CCl_4 и петролейном эфире; после испарения растворителя остаются в виде порошков коричневого цвета. Последовательной обработкой бензолом и этиловым спиртом их можно разделить на более и менее высокоплавкие продукты, но выделить индивидуальные соединения не удается [59].

Гваякол с дивинилом и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при —13 до 25° С реагирует менее энергично, чем описанные фенолы. Встряхивание

реакционной смеси не сопровождается выделением тепла, гваякол постепенно растворяется и через сутки при температуре ниже 0° С смесь представляет подвижную жидкость. При перегонке с водяным паром отгоняются небольшие количества непрореагировавшего гваякола и остается в виде мазеобразной жидкости смесь бутенильных производных эфирного типа, которые не растворяются в 5%-ной КОН, обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата. Индивидуальные соединения не выделены. При нагревании смеси на кипящей водяной бане, после стояния в течение суток при температуре ниже 0° С, получается вязкая масса, которая на воздухе постепенно твердеет, но легко размягчается и тянется в красивые нити темно-коричневого цвета. Растворяется в ацетоне, бензоле, эфире. При испарении растворителей образует прочные лаковые пленки, особенно красивые получаются из этилацетата [59].

Анизол и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, оставленные в течение месяца при комнатной температуре, не претерпевают заметных превращений и при перегонке количественно возвращаются анизол и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Анизол и дивинил в молярных отношениях 1 : 1 и 1 : 2 в отсутствии катализатора тоже не реагируют при комнатной температуре в течение месяца. Даже в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной и более низкой температуре и времени 10 суток они не реагируют. Если же анизол, дивинил и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ оставить в течение нескольких суток при комнатной температуре, а затем нагреть 1—2 часа при 70—95° С, то реакция протекает с образованием *п*-β-бутениланизола, а также более высококипящих и смолообразных продуктов. Образование *п*-β-бутениланизола показывает, что первичным актом реакции является присоединение анизола к дивинилу в 1,4-положения по схеме:



Наиболее высокий выход *п*-β-бутениланизола в 30% получается при взаимодействии анизола с дивинилом и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях 0,5 : 1 : 0,2 [59].

При взаимодействии анизола с дивинилом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ реакция протекает также с образованием главным образом бутениланизола, который при окислении 20%-ной HNO_3 или водноацетоновым раствором $KMnO_4$ дает анисовую кислоту с выходом 86% от теоретического. Лучшими условиями, при которых *п*-бутениланизол получается с выходом 50%, являются: молярные отношения анизола, дивинила и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные

5 : 1 :0,2, температура 30—35° С и скорость введения дивинила 1,3 *г/час*. Увеличение количеств катализатора до 0,3 моля при тех же условиях дает бутениланизол с выходом 51,9%, но при этом образуется больше и более сложных продуктов. Повышение температуры способствует полимеризации, в результате выход алкилата понижается, а количество смолообразных продуктов увеличивается. Данные опытов суммированы в табл. 117.

Таблица 117

Алкенилирование анизола дивинилом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение анизола, дивинила и катализатора	Время, часы	Температура, °С	Бутениланизол	
			выход, % от теорет.	пределы кипения, °С/*мм* рт. ст.
3 : 1 : 0,14	5	50—55	36,6	95—96/2
5 : 1 : 0,1	3	30—35	4,3	86—87/1
5 : 1 : 0,1	4	40—45	6,9	124—130/15
5 : 1 : 0,2	5	20	40,2	97—100/3
5 : 1 : 0,2	5	30—35	50,0	135—137/20
5 : 1 : 0,2	5	40—45	44,5	89—94/2
5 : 1 : 0,3	3	20	34,3	69—99/3
5 : 1 : 0,3	3	30—35	51,9	115—120/12
7 : 1 : 0,3	3	20	25,0	107—113/7

Алкенилирование анизола пипериленом

Алкенилирование анизола пипериленом в присутствии BF_3, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BF_3 \cdot H_3PO_4$, H_3PO_4, $AlCl_2 \cdot HSO_4$ и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ [84] приводит к образованию монопентениланизолов с выходом 56—92% от теоретического. Реакцию лучше проводить при 10—20° С и непрерывном механическом перемешивании путем постепенного добавления пиперилена, разбавленного равным объемом анизола, к смеси анизола и катализатора. В присутствии твердых $AlCl_3$ и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ катализатор добавляется к смеси анизола и пиперилена.

Нагревание реакционной смеси обычно повышает общий выход продуктов, но за счет образования высококипящих веществ.

Большое влияние на выход пентениланизолов оказывает разбавление реакционной смеси избытком анизола до 3,5—5 молей на 1 моль пиперилена и продолжительность реакции. В присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ для получения хороших выходов пентениланизолов реакционную смесь необходимо оставлять при комнатной температуре на 40—45 час. С более энергичными катализаторами $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$, BF_3 и $AlCl_3$ хорошие выходы первичных

продуктов получаются в тех же условиях и контакте реагентов не более 2—8 час. Увеличение продолжительности реакции в присутствии этих катализаторов способствует накоплению высококипящих продуктов.

Основным продуктом реакции являются 4-(*п*-метоксифенил)-пентен-2 или *п*-пентениланизол. В присутствии BF_3 наряду с этим соединением образуется также кристаллический 2,3-бис-(*п*-метоксифенил)-пентан. Это соединение получено с выходом 33,4% при нагревании на водяной бане в течение 2 час. 0,1 моля пентениланизола, 0,22 моля анизола и 0,02 моля $BF_3 \cdot H_3PO_4$. В табл. 118 суммированы данные опытов с различными катализаторами.

Таблица 118

Алкенилирование анизола пипериленом

Катализатор	Молярное отношение анизола, пиперилена и катализатора	Время, часы		Выход, % от теорет.	
		перемешивания	стояния смеси	пентениланизольной фракции	высококипящих плюс остаток, % от суммы продуктов
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,1	10 ч. 45 м.	40	25,8	59,9
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,02	3 ч. 45 м.	44	12,2	35,7
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,03	9 ч. 10 м.	64,5	19,5	36,9
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,06	6 ч. 20 м.	46	53,7	32,5
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,10	3 ч. 30 м.	10,5	25,8	73,2
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,6 : 1 : 0,10	1 ч.	19	44,3	35,0
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,11	3 ч. 40 м.	46	56,8	22,8
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,20	9 ч.	42,5	57,2	31,5
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,25	5 ч. 20 м.	45,5	58,8	30,3
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	10 : 1 : 0,25	10 ч. 20 м.	47,5	62,4	30,0
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,30	9 ч.	41	57,5	31,7
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,40	4 ч. 40 м.	48	51,8	33,9
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3,7 : 1 : 0,60	3 ч. 10 м.	48	45,1	41,3
H_3PO_4 (100%)	4 : 1 : 0,25	13 ч. 30 м.	36,5	92,2	8,6
H_3PO_4 (100%)	5 : 1 : 0,25	9 ч.	—	88,5	7,5
H_3PO_4 (85%)	4 : 1 : 0,25	8 ч.	—	44,7	9,5
H_2SO_4 (96%)	5 : 1 : 0,25	9 ч.	—	71,3	21,7
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	4 : 1 : 0,10	8 ч. 10 м.	—	65,4	22,5
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	10 : 1 : 0,10	8 ч. 10 м.	—	55,1	16,8
$BF_3 \cdot H_3PO_4$	10 : 1 : 0,25	7 ч.	9	84,0	13,9
$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	4 : 1 : 0,10	5 ч. 30 м.	—	65,7	27,1
BF_3	4 : 1 : 0,10	1 ч. 30 м.	—	65,4	22,7
BF_3	4 : 1 : 0,12	5 ч.	41	27,8	69,1
$AlCl_3$	4 : 1 : 0,07	2 ч. 30 м.	—	65,4	25,9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛОВ С ТЕРПЕНАМИ

По пентентным данным [85—97], фенолы с терпенами в присутствии BF_3 и его молекулярных соединений, в зависимости от условий, образуют терпеновые эфиры фенолов, терпенилфенолы и смолы.

Ациклические терпены: аллоцимен, оцимен, мирцен и другие с фенолом, крезолами, нафтолами в присутствии BF_3 образуют смолы, которые применяются в лакокрасочной технике, а продукты сульфирования их находят употребление в качестве моющих средств.

Циклические терпены: пинены, ментены и лимонен с фенолами и BF_3 или $BF_3 \cdot ROH$ превращаются в терпенилфенолы и их эфиры или смолообразные продукты. Камфен с фенолом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ дает изоборниловые эфиры фенолов. Нопинен и дипентен с 2,4-диметилфенолом и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образует терпеновые эфиры 2,4-диметилфенола.

Фенол с α-пиненом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, оставленные в течение 11 суток при комнатной температуре, образуют непрозрачную смолу темно-коричневого цвета, которая при выливании еще горячей в конц. NaOH и размешивании стеклянной палочкой вначале мутнеет, светлеет и переходит в раствор, образуя стойкую эмульсию. С избытком конц. NaOH, после хорошего размешивания, она снова выделяется из щелочного раствора в виде вязкой массы коричневого цвета. Отделенная от щелочного раствора и хорошо промытая водой теряет коричневую окраску и становится очень красивой перламутровой с пластическими свойствами, не прилипает к стеклянной палочке, хорошо тянется в шелковистые полосы. На свету через некоторое время смола снова приобретает на поверхности коричневую окраску. Внутри она долго не теряет первоначальный цвет и эластичные свойства. Выход ее количественный [59].

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТИОФЕНОЛА ЦИКЛОГЕКСЕНОМ И ПИПЕРИЛЕНОМ

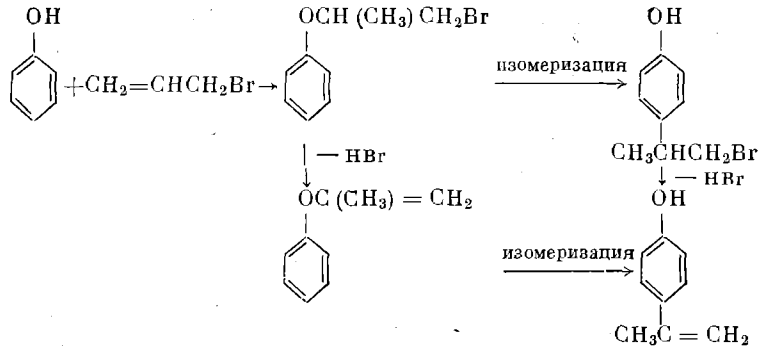
Тиофенол и циклогексен в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, оставленные на 2 суток при комнатной температуре, а затем нагретые в течение 20 час. на кипящей водяной бане, после соответствующей обработки образуют циклогексиловый эфир тиофенола с выходом 74,8% от теоретического [92].

В отличие от реакции алкилирования фенолов олефинами, при которой алкилат обычно приходится разгонять на 3—5 фракций, в данном случае продукт перегоняется нацело при 145—146° С при 12 *мм* в виде бесцветной жидкости приятного запаха.

Тиофенол с пипериленом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образует пентениловые эфиры тиофенола с выходом до 62% от теоретического [59].

РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ОЛЕФИНОВ

При изучении в реакции фенола с бромистым аллилом допускалось, что в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ взаимодействие будет протекать путем обычного присоединения фенола по месту двойной связи аллила и образовывать β-бромизопропиловый эфир фенола и β-бромизопропилфенол. Отщеплением бромистого водорода от таких соединений можно было бы получать интересные непредельные соединения по схеме [59]:



Однако исследования показали, что у бромистого аллила в данной реакции, как и в реакции с органическими кислотами, двойная связь обладает пониженной реакционной способностью вследствие присутствия по соседству атома брома. В то же время двойная связь способствует ослаблению связи между углеродом и атомом брома. Поэтому последний в бромистом аллиле становится подвижным и способен замещаться на ароматический остаток. Вследствие этого фенол с бромистым аллилом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях 1 : 1 : 0,08 при температуре 97° реагирует путем присоединения к нему по месту двойной связи и путем конденсации за счет атома брома.

Присоединение и конденсация, вероятно, проходят за счет водорода фенольного гидроксила и водорода бензольного ядра с образованием сложной смеси фенольных и эфирных соединений, из которых были идентифицированы в относительно чистом состоянии только β-бромизопропилфениловый эфир и аллилфенол [59].

Фенол и крезолы с винилбутиловым эфиром в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ или $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ образуют арилбутилацетали [90] по схеме:

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + C_6H_5OH \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_6H_5 \\ OC_4H_9 \end{matrix}$$

Подобным образом реагируют фенол и анетол или сафрол в присутствии фтористого бора [94].

Непредельные высшие жирные кислоты с одной или двумя двойными связями и их алкиловые эфиры присоединяют фенолы по месту двойных связей в присутствии фтористого бора. Фенол и метиловый эфир олеиновой кислоты в присутствии фтористого бора и HgO при нагревании в течение 5 час. до 110° С образуют метиловый эфир 10-(*n*-оксифенил)-октадекановой кислоты [95]. Аналогично фенол присоединяется к метиловому эфиру линолевой кислоты в присутствии фтористого бора [96].

Феноксикарбоновые кислоты алкилируются олефинами в присутствии фтористого бора, как и алкилфениловые эфиры, с непосредственным вступлением алкильного радикала в бензольное ядро и образованием алкилфеноксиалкилкарбоновых кислот. При алкилировании, например, феноксиуксусной кислоты диизобутиленом в присутствии BF_3 в растворителе CCl_4 при 60° С образуется изооктилфеноксиуксусная кислота [97]. При нагревании до 125° смеси феноксиуксусной кислоты, диизогептилена и BF_3 получается тетрадецилфеноксиуксусная кислота [98]. Также алкилируются олефинами и циклоолефинами с фтористым бором и другие кислоты общей формулы ArXCOOH (X = O или S) [99].

Этиловый эфир *n*-оксибензойной кислоты с циклогексеном в бензоле в присутствии фтористого бора при нагревании до 50° С дает этиловый эфир *n*-циклогексилоксобензойной кислоты [100].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Белопольский, В. В. Тищенко. Промышл. орг. хим., **7**, 517 (1940).
2. H. Nelson. Paint. Oil Chem. Rev., **102**, 9 (1940).
3. В. И. Исагулянц. Хим. пром., № 2, 20 (1958).
4. А. А. Ваншейдт, А. В. Кон. ЖХП, 18, 11 (1941).
5. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова. Промышл. орг. хим., **7**, 500 (1940).
6. А. Я. Дринберг, В. В. Жебровский, Г. М. Соколов. ЖПОХ, **5**, 533 (1938).
7. W. Hartung, L. Minuick, H. Kochler. J. Am. Chem. Soc., **63**, 507 (1941).
8. R. Read, Ellis-Muller. J. Am. Chem. Soc., **54**, 1195 (1932).
9. A. Burger, L. Wilson, C. Brindley, F. Bernheim. J. Am. Chem. Soc., 67, 1416 (1945).
10. L. Felton. C. Mc Laughlin. J. Org. Chem., **12**, 298 (1947).
11. W. Köenigs. Ber., **23**, 3145 (1890).
12. A. Liebmann. Ber., **14**, 1842 (1881).
13. W. Köenigs. Ber., **24**, 179 (1891).
14. W. Köenigs, R. Carl. Ber., **24**, 3889 (1891).
15. R. Anschutz, N. Beekerhoff. Ber., **28**, 407 (1895).
16. W. Köenigs. Ber., **25**, 2653 (1892).
17. E. Parker, L. Goldbatt. Anal. chem., 21, 807 (1949).
18. D. Stevens. Ind. Eng. chem., **35**, 655 (1943).
19. W. Weinrich. Ind. Eng. chem., **35**, 264 (1943).
20. J. Niederl, S. Natelson. J. Am. Chem. Soc., **53**, 272 (1931).

21. W. Schrauth, K. Quasebarth. Ber., 57, 854 (1924).
22. А. Е. Чичибабин. С. r., 198, 1953 (1934).
23. V. N. Ipatieff, H. Pines, B. Friedman. J. Am. Chem. Soc., 60, 2495 (1938).
24. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling. J. Am. Chem. Soc., 60, 1163 (1938).
25. J. Simons, S. Archer, D. Kandoll. J. Am. Chem. Soc., 62, 485 (1940).
26. J. Simons, S. Archer. J. Am. Chem. Soc., 62, 451 (1940).
27. L. Spieger, J. Tinker. J. Am. Chem. Soc., 61, 1002 (1939).
28. В. И. Исагулянц, П. П. Багрянцева. Нефт. хоз., 2, 36 (1939).
29. В. И. Исагулянц. Труды МНИ им. И. М. Губкина, 2, 227 (1940).
30. S. P. Malchick, R. B. Hannan. J. Am. Chem. Soc., 81, 2119 (1959).
31. А. В. Топчиев, Б. М. Тумерман, В. Н. Андронов, Л. И. Коршунова. Нефт. хоз., 7, 65 (1954).
32. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов. Докл. АН СССР, 130, 559 (1960).
33. А. В. Топчиев, Б. М. Тумерман. Докл. АН СССР, 120, 90 (1958).
34. А. В. Топчиев, Б. М. Тумерман. Труды МНИ им. И. М. Губкина, 23, 9 (1958).
35. В. И. Исагулянц, В. Н. Тишкова. Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 464.
36. L. J. Kitchen. J. Am. Chem. Soc., 70, 1290 (1948).
37. Пат. США 2544818; С. А., 45, 8555 (1951).
38. Англ. пат. 591283; С. А., 42, 927 (1948).
39. Итал. пат. 352071; Zbl., 1, 2953 (1936)
40. Франц. пат. 823486; С. А., 32, 5409 (1938).
41. Пат. США 2398253; С. А., 40, 3775 (1946).
42. Пат. США 2739172; РЖХим., 1958, 8922.
43. Пат. ГДР 4433; РЖХим., 1956, 11048.
44. Пат. США 2445753; С. А., 42, 8212 (1948).
45. Англ. пат. 688000 (1953); РЖХим., 1956, 7872.
46. Англ. пат. 481909; Zbl., 2, 952 (1938).
47. Пат. США 2655544; РЖХим., 1955, 41340.
48. Пат. США 1898627; С. А., 27, 2691 (1933).
49. Герм. пат. 513414; Zbl., 2, 331 (1934).
50. F. Sowa, H. Hinton, J. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 54, 3694 (1932).
51. A. A. Morton, A. E. Brachman. J. Am. Chem. Soc., 76, 2973 (1954).
52. P. E. Levas. Ann. chim., 3, 145 (1948).
53. С. В. Завгородний. ЖОХ, 16, 1495 (1946).
54. С. В. Завгородний, К. Федосеева. ЖОХ, 16, 2006 (1946).
55. R. H. Rosenwald. J. Am. Chem. Soc., 74, 4602 (1952).
56. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, 59, 133 (1959).
57. H. Lefebvre, P. E. Levas. C. r., 220, 782 (1945).
58. H. Lefebvre, P. E. Levas. C. r., 220, 826 (1945).
59. С. В. Завгородний. Докторская диссертация. М., ИОХ АН СССР, 1952.
60. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, 32, 31 (1953)
61. F. Juracka. Chem. Listy, 52, N 1, 146 (1958).
62. W. O. Jones. J. Chem. Soc., 1953, 4156; Англ. пат. 743153; РЖХим., 1958, 78904.
63. Франц. пат. 1128968; РЖХим., 1959, 68375.
64. С. В. Завгородний, Б. А. Зайцев, Д. П. Ельчинов. ЖОХ, 30, 2196 (1960).
65. Пат. США 2502003; С. А., 44, 5154 (1950).
66. Пат. США 2533939; С. А. 45, 3867 (1951).
67. Пат. США 2670340; С. А., 48, 7926 (1954).

68. С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **97**, 257 (1954).
69. С. В. Завгородний, М. М. Гостев. ЖОХ, **24**, 2002 (1954).
70. С. В. Завгородний, В. Г. Вахтин. Труды Воронежского гос. ун-та, **42**, 37 (1956).
71. С. В. Завгородний, Э. В. Алисова. ЖОХ, **32**, 350 (1962).
72. С. В. Завгородний, Э. В. Алисова. Докл. АН СССР, **139**, 1367 (1961).
73. L. Claisen. Ber., **54**, 200 (1921).
74. H. J. Smith, H. F. Ungánde et al. J. Org. Chem., **4**, 311 (1939).
75. G. R. Clemo, N. D. Ghatge. J. Chem. Soc., **1955**, 4347.
76. F. H. Hermann. Verpkronick, **20**, 168 (1947); C. A., **41**, 7811 (1947).
77. L. Smith, K. King. J. Am. Chem. Soc., **63**, 1887 (1941).
78. L. Fieser, W. Cempell, E. Fry, M. Gates. J. Am. Chem. Soc., **61**, 2559 (1939).
79. Пат. США 2421811; C. A., **41**, 5908 (1947).
80. L. J. Smith, J. A. King. J. Am. Chem. Soc., **61**, 1887 (1941).
81. W. Proell. J. Org. Chem., **16**, 178 (1951).
82. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская. Докл. АН СССР, **110**, 991 (1956).
83. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, **40**, 129 (1956).
84. Е. А. Вдовцова, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **113**, 590 (1957).
85. Пат. США 2378436; C. A., **39**, 4096 (1945).
86. Пат. США 2343845; C. A., **38**, 6391 (1944).
87. L. J. Kitchen. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3608 (1948).
88. Пат. США 2537636; C. A., **45**, 3644 (1951).
89. Пат. США 2471453, 2471454, 2471455; C. A., **43**, 6237 (1949).
90. Пат. США 2581916; C. A., **46**, 8677 (1952).
91. Пат. США 2606886; C. A., **46**, 11755 (1952).
92. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, **28**, 27 (1953).
93. E. Levas. C. r., **228**, 100 (1949).
94. Пат. США 2364712; C. A., **40**, 497 (1946).
95. Англ. пат. 573909; C. A., **43**, 5044 (1949).
96. G. Jacini. Chim. Industr. (Milan), **30**, 236 (1948).
97. Англ. пат. 497487; C. A., **33**, 392 (1939).
98. Итал. пат. 358709; Zbl., **2**, 1169 (1939).
99. Англ. пат. 490416; C. A., **33**, 644 (1939).
100. Пат. США 2551296; C. A., **46**, 5082 (1952).

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ГАЛОИДФЕНОЛОВ И ГАЛОИДАНИЗОЛОВ ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИСТОГО БОРА

Алкилгалоидфенолы являются сравнительно новой областью органической химии. Живой интерес к этим соединениям стали проявлять только в самое последнее время. Причиной этому является то, что многие алкилгалоидфенолы обладают высокой гербицидной активностью и бактерицидностью, а поэтому нашли применение как хорошие антисептики. Некоторые из них оказались активными гербицидами, а такие их производные, как феноксиуксусные кислоты,— стимуляторами роста растений. Так, среди гирбицидов, нашедших практическое применение, наиболее активными являются 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (2-М-4Х) [1]. По некоторым данным алкилгалоидфеноксиуксусные кислоты как гербициды в отдельных случаях превосходят гетероауксины [2, 3]. Высокую бактерицидную и инсектицидную активность проявляют замещенные галоидфеноксиуксусные кислоты, у которых галоид стоит в пара-положении [4]. Сами галоиды по убывающей активности располагаются в ряд Cl > F > Br > J [5]. 4-Этил- и 4-изопропил-3-хлордифенилоксиуксусные кислоты обладают выраженной активностью по отношению к стафилококкам и стрептококкам при малой токсичности и могут быть использованы локально в виде добавок в мыло [6].

Обычно высшие алкилзамещенные галоидфенолы обладают более высокой активностью, чем низшие алкилгалоидфенолы или алкилфенолы и галоидфенолы [7]. Особенно высокими бактерицидными свойствами против определенных бактерий обладают такие алкилгалоидфенолы, у которых углеводородный радикал (алкил, или аралкил) находятся в пара-положении, а атом хлора в орто-положении по отношению к гидроксильной группе [7]. Например, активными в отношении бактерий *Staphairens* являются 4-амил-2-

хлорфенол и 4-бутил-2-хлорфенол. 2-Циклогексилфенол ингибирует рост *Staphylococcus aureus* в разбавлении 1 : 80 000. 2-Хлор-4-циклогексилфенол и 2,4,5-$(OH)_2ClC_6H_2CH_2CH_2C_6H_5$ в таком же разбавлении полностью задерживают рост *Bacillus Substilis*. Но эти соединения оказались не эффективными против *Escherichia coli communior* [8]. Хорошими ингибиторами образования спор оказались 4-циклогексил-2-хлорфенол и 4-фенил-2-хлорфенол [9], а также 2-трет.амил-, 2-трет.бутил-5-метил- и 2-бензил-4-хлорфенолы [10]. Алкилгалоидфенолы, содержащие 4 и больше С-атомов в алкильном радикале, применяются как антисептики, обладающие высокими гербицидными свойствами против стафилококков *E. typhi u. B. typhosus* [11].

Особенно хорошими бактерицидными и гербицидными свойствами обладают третичные алкилгалоидфенолы [12], такие, например, как 4-трет.бутил-2-хлорфенол, 4-трет.амил-2-хлорфенол, 4-трет.алкил-2,6-дихлорфенолы [11, 12], 4-этил-2-хлор- и 4-этил-2-бромфеноксиуксусные кислоты, 2-бутил-4-хлор- и 4-бутил-2-бромфеноксиуксусные кислоты [1].

Алкилгалоидфенолы рекомендуются в качестве стабилизаторов, т. е. ингибиторов окисления резины, жирных масел [13, 14]. Эффективными соединениями для этих целей оказались слаболетучие вещества с одним или двумя трет.алкильными радикалами, содержащие от 4 до 8 С-атомов в орто-положении и галоид в пара-положении, в частности 2,6-дитрет.бутил-4-хлорфенол.

В настоящее время получено и испытано на бактерицидные и гербицидные свойства сравнительно много алкилгалоидфенолов, но все они относятся исключительно к алкилхлор- и алкилбромфенолам [15, 16]. Получаются такого типа соединения главным образом непосредственным галогенированием алкилфенолов, или алкилированием галоидфенолов алкоголями и галоидными алкилами. Галогенирование часто проводится путем действия на алкилфенолы хлора, брома или хлористого сульфурила в растворителях CCl_4, $CH_2Cl - CH_2Cl$, $CHCl_3$.

Действием хлора или брома на соответствующие моно- и полиалкил- и циклоалкилфенолы были получены следующие соединения: 4-трет.бутил-2-хлорфенол, 4-трет.амил-2-бромфенол, 4-гексил-2-хлорфенол, 4-трет.октил-2-хлорфенол, 4-трет.октил-2-бромфенол, 4-трет.октил-2-иодфенол, 4-пропил-3,5-диметил-2-бромфенол, 4-трет.бутил-6-метил-2-хлорфенол, 4-трет.бутил-6-метил-2-бромфенол, 4-трет.амил-6-метил-2-хлорфенол, 4-трет.амил-6-метил-2-бромфенол, 2,6-дитрет.бутил-2-хлорфенол, 4,6-дитрет.бутил-2-бромфенол, 4-трет.бутил-2,6-дибромфенол, 4-трет.амил-2,6-дихлорфенол, 4-трет.октил-2,6-дихлорфенол, 4-трет.октил-2,6-дибромфенол, 4-н.октил-2,6-дихлорфенол, 6-н.октил-2,4-дибромфенол [11, 12, 17—20], 4-циклогексил-2-хлорфенол, 2-циклогексил-4-хлорфенол, 6-циклогексил-2-хлорфенол, 6-циклогексилбромфенол и циклогексил-3-хлорфенол [3].

Путем обработки смеси *о*- и *п*-втор.бутилфенолов хлористым сульфурилом получены 2-втор.бутил-4-хлорфенол и 4-втор.бутил-2-хлорфенол [21]. Аналогично синтезированы 2-амил-, 2-гексил-, 2-гептил- и 2-втор.октил-4-хрорфенолы [22]. Обработкой алкилрезорцинов хлористым сульфурилом, а также хлором и бромом получены 4-октил-6-хлоррезорцин, 4-октилдихлоррезорцин, 4-гексилдихлоррезорцин, децилбромрезорцин и тетрадецилхлоррезорцин [23]. Нагреванием 4-этил-2-пропилфенола с SO_2Cl_2 при 40° получен 4-этил-2-пропил-6-хлорфенол. Иодированием 2-бутил-4-метилфенола синтезирован 2-бутил-4-метилиодфенол [20]. При бромировании 4-фенилфенола, суспензированного в горячем CCl_4 в присутствии следов порошкообразного железа, образуется 2-бром-4-(4-бромфенил)фенол с выходом 48% [24]. Алкилгалоидфенолы получаются также алкилированием галоидфенолов спиртами, галоидными алкилами в присутствии катализаторов $AlCl_3$, $ZnCl_2$, H_2SO_4, BF_3, ацилированием галоидфенолов и другими методами.

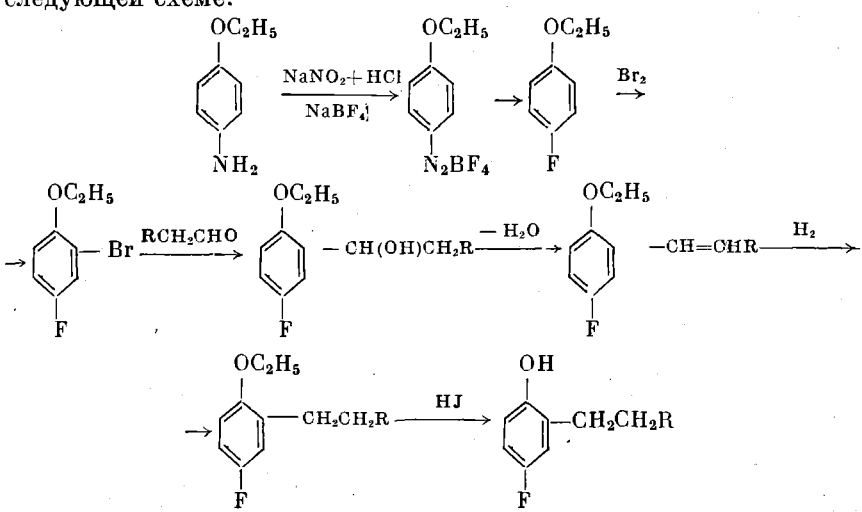
Как известно, при алкилировании фенола алкильный радикал всегда направляется в орто- и пара-положения и практически никогда не вступает в мета-положение благодаря сильному ориентирующему влиянию ОН-группы. У гваякола сильный направляющий эффект CH_3O-группы конкурирует с сильным ориентантом — ОН-группой. Как показал Розенвальд [25], при алкилировании гваякола изобутиленом продукты алкилирования состоя из эквимолярных количеств 4- и 5-трет.бутилгваяколов и около 10 мол.% содержат 6-трет.бутилгваякола. Следовательно, ОН- и CH_3O-группы оказывают приблизительно одинаковое ориентирующее влияние. При алкилировании *п*-галоидфенолов более сильным ориентантом выступает ОН-группа, поэтому всегда получаются 2-алкил-4-галоидфенолы.

В литературе описано алкилирование *п*-хлорфенола трет.бутиловым спиртом в 2,6-дитрет.бутил-4-хлорфенол и 2-трет.бутил-4-хлорфенол с выходом соответственно 24 и 5% [26], *п*-хлорфенола циклогексанолом в присутствии H_2SO_4 различной концентрации в 2-циклогексил-4-хлорфенол и его циклогексиловый эфир [27]. При обработке резорцина вторичными спиртами, содержащими не менее 4 С-атомов, и хлорирующими агентами в любой последовательности получаются втор.алкилхлоррезорцины [28]. Аналогично синтезирован втор.октилхлоррезорцин [28, 28а] и другие алкилгалоидрезорцины [29, 30]. Из 3-метил-4-хлорфенола и амилового и н.октилового спирта получаются соответственно 6-амил-3-метил-4-хлорфенол и 6-втор.октил-3-метил-4-хлорфенол; из 3,5-диметил-4-хлорфенола и соответствующих спиртов были получены 2-изопропил-3,5-диметил-4-хлорфенол и 2-циклогексил-3,5-диметил-4-хлорфенол [31]. В некоторых патентах рекомендуется алкилировать галоидфенолы галоидными алкилами. Так, для получения 6-втор.бутил-3-метил-4-хлорфенола предлагается нагревать смесь 3-метил-4-хлорфенола с вторичным бромистым бутилом в присутствии

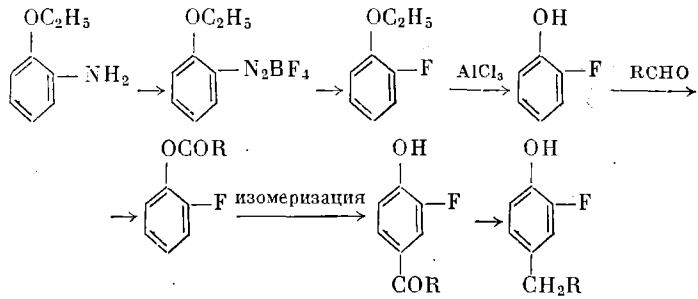
$ZnCl_2$ [31]. При нагревании 4-хлоррезорцина с нормальным бромистым бутилом образуется бутиловый эфир 4-хлоррезорцина [32].

Для синтеза алкилгалоидфенолов применялся также известный метод ацилирования галоидфенолов галоидангидридами кислот. При этом в случае *о*-хлорфенола образуются сложные эфиры *о*-хлорфенола, которые в присутствии $AlCl_3$ подвергаются перегруппировке Фриса и образуют соответствующие галоидоксикетоны, а последние восстанавливаются в 4-алкил-2-галоидфенолы [7]. Гидрированием 2-ацил-4-галоидфенолов были приготовлены для бактерицидных исследований 2-н.алкил-4-фтор- и 2-н.алкил-4-хлорфенолы [33], а восстановлением 2-аллил-4-хлор- и 2-аллил-4-бромфенолов получены соответствующие 2-пропил-4-галоидфенолы [34]. Ацилированием 3-хлор-4-метоксидифенила хрорангидридами изовалериановой и капроновой кислот и последующим восстановлением ацильных производных и деметилированием синтезированы 4-изоамил- и соответственно 4-гексил-3-хлор-4-оксидифенилы [6]. Некоторые алкилгалоидфенолы получались гидролизом ди- или тригалоидалкилбензолов в присутствии меди или окиси меди, а также диазотированием алкилгалоидаминов и разложением образующихся при этом диазопроизводных [11].

Судя по литературным данным, хотя и очень бедным, большой интерес с точки зрения бактерицидной и гербицидной активности, а также ингибирования процессов полимеризации представляют алкилфторфенолы. Но таких соединений, к сожалению, испытано пока еще мало и главным образом потому, что нет простых и удобных методов их синтеза. По существу имеется только два оригинальных исследования по этому вопросу. Сьютер и сотр. [35] синтезировали 2-этил-, 2-пронил-, 2-бутил, 2-амил- и 2-гексил-4-фторфенолы с выходом соответственно 52, 63, 77, 76 и 72% по следующей схеме:



Все 2-алкил-4-фторфенолы, а также их феноксиуксусные кислоты испытаны на гербицидную активность. Дюнкер [36] методом Сьютера, лишь с некоторыми изменениями, помимо соединений, приведенных выше, синтезировал 2-изобутил-4-фторфенол и 2-гентил-4-фторфенол, а также ряд 4-алкил-2-фторфенолов по такой схеме:



Эти соединения были испытаны на активность против глистов и дали положительный результат.

Синтез 6-фтортимола осуществлен исходя из 6-ацетамидотимола, путем метилирования, диазотирования, превращением диазосоединения в соответствующий тетрафторборат, расщеплением последнего в метиловый эфир 6-фтортимола и деметилированием [37].

Приведенный здесь обзор литературных данных показывает, с одной стороны, важность соединений алкилгалоидфенолов, а с другой стороны, сложность существующих способов получения их, особенно алкилфторфенолов. Что же касается алкиловых эфиров алкилгалоидфенолов, то эта область можно сказать является почти не изученной, что, несомненно, связано с отсутствием доступных методов их синтеза.

Известно сравнительно много алкиловых и ариловых эфиров галоидфенолов и прежде всего *о*- и *п*-хлорфенолов, полученных самыми разнообразными способами. Ряд таких эфиров, подобно алкилгалоидфенолам, обладает инсектицидными и бактерицидными свойствами. Октиловый, дециловый, додециловый, гексадециловый, октадециловый эфиры 2,4-дихлорфенола и 2,4,5-трихлорфенола; дециловый эфир 4-фторфенола, 2,4-дифторфенола и 2-метил-4-фторфенола, а также тетрадециловый эфир 2,4-дихлорфенола оказались очень активными регуляторами роста растений [38].

Получают алкиловые эфиры галоидфенолов часто этерификацией галоидфенолов галоидными алкилами, или галогенированием алкилфениловых эфиров. Так, изопропиловый и бензиловый эфиры 4-фторфенола получались взаимодействием 4-фторфенола в спиртовом растворе КОН с бромистым пропилом и соответственно с хлористым бензилом [39]. Таким же образом можно получать бензи-

ловый эфир *о*-фторфенола. Изопропиловый эфир *п*-хлорфенола был приготовлен алкилированием *п*-хлорфенола иодистым изопропилом [40], а изопропиловый и циклогексиловый эфиры 4-бромфенола алкилированием *п*-бромфенола изопропил- и циклогексилбромидами [41].

Для получения алкиловых эфиров алкилгалоидфенолов известно очень мало даже сложных методов синтеза, поэтому и описано их сравнительно немного. 2-Циклогексил-4-хлоранизол синтезирован путем хлорирования 2-циклогексиланизола хлористым сульфурилом, а 4-циклогексил-2-броманизол бромированием 4-циклогексилфенола и последующим метилированием 4-циклогексил-2-бромфенола [42]. Этиловые эфиры 2-этил-, 2-пропил-, 2-бутил-, 2-амил- и 2-гексил-4-фторфенола и метиловый эфир 6-фтортимола были получены в качестве промежуточных продуктов в синтезе 2-алкил-4-фторфенолов и 6-фтортимола по схемам, приведенным выше [35, 37]. Однако в литературе совершенно отсутствуют исследования по синтезу алкилгалоиданизолов непосредственным алкилированием галоиданизолов олефинами. Чтобы восполнить этот пробел авторами монографии проведены систематические исследования реакции алкилирования галоидфенолов и галоиданизолов олефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора. С целью найти условия для оптимальных выходов продуктов алкилирования реакция изучалась при различных температурах, молярных отношениях реагентов и в присутствии различных количеств катализатора. Синтезированные моноалкилгалоиданизолы деметилировались в соответствующие фенолы, а последние, а также моноалкилгалоидфенолы, полученные алкилированием галоидфенолов олефинами, превращались в феноксиуксусные кислоты. Проведено карбоксилирование некоторых 2-алкил-4-броманизолов. Указанные превращения одновременно служили и методами идентификации синтезируемых соединений. Кроме этого изучено ингибирующее действие алкилгалоидфенолов на самопроизвольную полимеризацию стирола.

А. АЛКИЛИРОВАНИЕ ГАЛОИДФЕНОЛОВ ОЛЕФИНАМИ

Алкилирование фенолов олефинами, как показано в главе III, изучено сравнительно хорошо в присутствии различных катализаторов, в том числе и на основе фтористого бора [43,44]. Эта реакция в настоящее время приобрела большой практический интерес и осуществляется в промышленных масштабах. Что же касается алкилирования галоидфенолов олефинами, то оно почти никем не изучалось. И это несмотря на то, что галоидфенолы являются веществами сравнительно доступными и обладают высокой реакционной способностью. В литературе описано только алкилирование *п*-хлор- и *п*-бромфенолов изобутиленом в присутствии H_2SO_4 в

2-трет.бутил-4-галоидфенолы и 2,6-дитрет.бутилгалоидфенолы [45—48] и алкилирование *о*-хлорфенола циклогексеном в присутствии фтористого бора [49].

С. В. Завгородним и В. Г. Крючковой изучено алкилирование *п*-фторфенола, *о*- и *п*-хлорфенолов, *о*- и *п*-бромфенолов пропиленом, бутеном-2, пентеном-2, циклогексеном и дивинилом в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Общая методика алкилирования. Алкилирование галоидфенолов жидкими олефинами (пентеном-2 и циклогексеном) проводилось в приборе, представленном на рис. 13, а газообразными (пропиленом, бутеном-2) — на рис. 12 (см. стр. 99). При применении в качестве катализатора комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в колбу — реактор (*1*) помещалась безводная ортофосфорная кислота и насыщалась 10—30%-ным избытком фтористого бора (против количеств, отвечающих формуле $BF_3 \cdot H_3PO_4$). Затем вносился галоидфенол, смесь нагревалась до заданной температуры, включалась мешалка и при энергичном перемешивании вводился олефин через газовводную трубку *(3)* (при алкилировании газообразными олефинами) или прибавлялся из капельной воронки *(4)* (при алкилировании жидкими олефинами). При применении эфирата фтористого бора в колбу-реактор помещался галоидфенол, прибавлялся катализатор и в такую смесь вводился олефин. После прибавления рассчитанных количеств олефина реакционная смесь, представляющая обычно гомогенную, окрашенную в желтоватый или коричневый цвет непрозрачную жидкость, перемешивалась в течение 2—4 час. при температуре опыта, затем оставлялась на 12—14 час. при комнатной температуре, смешивалась с небольшим количеством воды с целью отмыть катализатор и обрабатывалась 5—10%-ным водным раствором едкого натра до полного удаления фенольных продуктов (проба с соляной кислотой на помутнение). В опытах с недостаточно подвижной реакционной массой смесь предварительно смешивалась с бензолом, а затем обрабатывалась щёлочью. После этого смесь, представляющая обычно прозрачную почти бесцветную жидкость, обрабатывалась эфиром, эфирный экстракт отделялся от щелочного слоя, промывался водой, сушился хлористым кальцием и фракционировался. При этом эфирные продукты отбирались в виде фракций, выкипающих в пределах нескольких градусов. Для выделения фенольных продуктов щёлочной раствор обрабатывался соляной кислотой, затем эфиром, эфирный экстракт сушился и перегонялся. Вначале отгонялись не вступившие в реакцию галоидфенолы, а затем фракционировались алкилгалоидфенолы (если они получались при реакции). Для идентификации продукты, выделенные при первичной перегонке алкилата каждого опыта, объединялись и повторно перегонялись с отбором более узких фракций. Состав и строение их устанавливались путем анализа галоида по Кариусу, определения молекулярного веса и превращения в алкилгалоидфеноксиуксусные кислоты.

Основные результаты исследований. Галоидфенолы алкилируются олефинами несколько труднее, чем свободные фенолы, но они также обладают довольно высокой реакционной способностью и при алкилировании нормальными олефинами в зависимости от природы реагентов, температуры и других условий образуют алкиловые эфиры галоидфенолов или смесь алкиловых эфиров галоидфенолов и алкилгалоидфенолов и никогда не получаются только алкилгалоидфенолы. Так, при алкилировании *о*-хлорфенола и *о*-бромфенола [1] пропиленом, бутеном-2 и пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуется смесь эфирных и фенольных продуктов. В реакции *п*-фтор-, *п*-хлор- и *п*-бромфенолов [2] с указанными олефинами получаются только эфирного типа соединения и только в случае алкилирования *п*-фторфенола пропиленом при температуре 70° наряду с эфирными получаются также и фенольные соединения. При алкилировании всех изученных галоидфенолов циклогексеном единственным продуктом реакции является циклогексиловый эфир галоидфенолов. Ни в одном случае для изученных условий не обнаружены производные с циклогексильным радикалом в ядре, тогда как в реакции *п*-фторфенола с пропиленом, а также *о*- и *п*-бромфенолов с пропиленом, бутеном-2 и пентеном-2 образуются алкиловые эфиры галоидфенолов и алкилгалоидфенолов.

Эфират фтористого бора является более мягким катализатором, чем комплексное соединение $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и в аналогичных условиях часто приводит к образованию продуктов с более низкими выходами. Однако для реакции *п*-бромфенола с олефинами наиболее подходящим оказался эфират фтористого бора.

В ряду галоидфенолов химическая активность падает от фторфенолов к бромфенолам. *о*-Галоидфенолы легче алкилируются олефинами, чем *п*-галоидфенолы и обычно образуют более сложную смесь продуктов алкилирования и с более высоким общим выходом.

Однако *п*-галоидфенолы с олефинами образуют эфирные продукты с лучшим выходом, чем *о*-галоидфенолы и редко приводят к образованию фенольного типа соединений.

В ряду изученных олефинов пропилен и бутен-2 обладают приблизительно одинаковой химической активностью по отношению к галоидфенолам. Пентен-2 менее энергично алкилирует галоидфенолы и, кроме реакции с *п*-бромфенолом, образует продукты с более низким выходом, но менее сложного состава. Циклогексен в большинстве случаев проявляет более высокую реакционную способность по сравнению с указанными олефинами и позволяет получать циклогексиловые эфиры соответствующих галоидфенолов с выходом 60—80%.

---

[1] Получение см. [50].
[2] Получение см. [51].

Группа ОН является более сильным ориентантом, чем атом галоида, поэтому при алкилировании *о*-галоидфенолов алкильный радикал направляется в пара-положение бензольного ядра, а при алкилировании *п*-галоидфенолов — в орто-положение по отношению к группе ОН.

Существенное влияние на общий выход и характер продуктов алкилирования оказывают молярные соотношения реагентов, температура и количество катализатора. Обычно, чем больше молярное отношение галоидфенола к олефину (в пределах до 4 : 1), тем меньше получается соединений фенольного типа. Температура в пределах 20—100° С не оказывает заметного влияния на выход продуктов алкилирования, но при более высокой температуре процесс протекает более глубоко с образованием более сложной смеси продуктов. Увеличение времени реакции часто дает лучший выход продуктов алкилирования, особенно в случае жидких олефинов. Количество катализатора от 0,2 до 0,3 моля на 1 моль олефина не оказывает существенного влияния на реакцию. Применение 0,1 моля $BF_3 \cdot H_3PO_4$ немного понижает выход продуктов алкилирования, но и этого количества достаточно для получения хорошего выхода продуктов. Количество катализатора, равное 0,4 моля и выше ускоряет алкилирование, но в то же время способствует и процессу полимеризации олефинов. Для большинства реакций наиболее благоприятными условиями являются: молярные отношения галоидфенола, олефина и катализатора, равные 2—3 : 1 : : 0,2—0,3, и температура 30—40°.

Изучение ингибирующих свойств 20 различных алкилгалоидфенолов на примере самопроизвольной полимеризации стирола показало, что наиболее активными ингибиторами полимеризации являются алкилфторфенолы, причём такие, у которых фтор находится в пара-положении. Более слабые ингибирующие свойства проявляют алкилхлорфенолы. Алкил-*п*-бромфенолы в некоторых случаях даже инициируют процесс полимеризации стирола. Алкильные радикалы C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11} и C_6H_{11} в ядре не оказывают заметного влияния на ингибирующие свойства.

Алкилирование *п*-фторфенола олефинами

Реакция фторфенолов с олефинами в литературе совершенно не освещена. Нами изучено алкилирование *п*-фторфенола пропиленом и циклогексеном [52]. В случае пропилена в качестве катализаторов применялись комплексы $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. С циклогексеном использовался только комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Для каждого опыта брались 0,1—0,2 моля олефина и соответствующие количества *п*-фторфенола и катализатора. Реакция изучалась с молярными отношениями *п*-фторфенола и олефинов от 1 : 1 до 5 : 1 в присутствии 0,1—0,5 моля катализатора в интервале температур 32—80° С.

n-Фторфенол с пропиленом образует довольно сложную смесь эфирных и фенольных продуктов. Реакционная масса по мере введения пропилена постепенно окрашивается и к концу реакции представляет тёмно-коричневого цвета гомогенную жидкость. В присутствии наиболее мягкого катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 60° образуются два соединения: изопропиловый эфир *n*-фторфенола и изопропиловый эфир 2-изопропил-4-фторфенола. В присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, кроме указанных эфиров, получается также 2-изопропил-4-фторфенол. Выход его тем больше, чем выше температура в пределах от 40 до 70° С. Лучшими условиями (из изученных), при которых получается изопропиловый эфир *n*-фторфенола с выходом 54% от теоретического, являются молярные отношения *n*-фторфенола, пропилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 3 : 1 : 0,4, температура 40° С (общий выход эфирных соединений при этом составляет 77%); для получения изопропилового эфира 2-изопропил-4-фторфенола с выходом 36% отношения реагентов и катализатора должны быть равны 5 : 1 : 0,3, температура 60° С; для получения 2-изопропил-4-фторфенола с максимальным выходом 38% от теоретического необходимо применять реагенты и катализатор в отношениях 3 : 1 : 0,2 и температуру 70° С. Влияние на реакцию других отношений реагентов и катализатора видно из даных опытов, суммированных в табл. 119.

Таблица 119

Алкилирование *n*-фторфенола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение фторфенола, пропилена и катализатора	Температура реакции, °С±2°	Время прибавления пропилена, часы	Получено, % от теорет.		
			изопропилового эфира 4-фторфенола	изопропилового эфира 2-изопропил-4-фторфенола	2-изопропил-4-фторфенола
2 : 1 : 0,2 *	60	2	8,3	28,5	—
2 : 1 : 0,4 *	60	2,5	0,5	25,8	—
2 : 1 : 0,4	40	2	28,3	29,6	16,4
3 : 1 : 0,1	40	7	42,4	16,4	12,0
3 : 1 : 0,2	40	2,5	41,1	28,8	—
3 : 1 : 0,2	50	2	38,8	25,8	—
3 : 1 : 0,2	60	4	52,3	33,2	5,8
3 : 1 : 0,2	70	2	4,6	32,9	38,1
3 : 1 : 0,3	40	2	50,6	29,9	—
3 : 1 : 0,4	40	1,5	54,0	23,1	—
4 : 1 : 0,4	40	3	45,5	31,0	5,3
5 : 1 : 0,3	60	2	30,8	36,3	10,4
5 : 1 : 0,4	60	2	19,1	28,0	32,4

* Опыты проводились с эфиратом фтористого бора.

При алкилировании *п*-фторфенола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, как и в случае пропилена, реакционная масса к концу реакции становится коричневого цвета, но при обработке щелочью легко обесцвечивается. Получается циклогексиловый эфир *п*-фторфенола в качестве единственного продукта реакции. Максимальный выход его составляет 71% от теоретического для молярных отношений *п*-фторфенола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 3 : 1 : 0,2, и температуры 50° С. Эфир при фракционировании алкилата перегоняется в пределах 2—3° С, как это видно из данных опытов, суммированных в табл. 120.

Таблица 120

Алкилирование *п*-фторфенола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение фторфенола, циклогексена и катализатора	Температура реакции, ° С ± 2°	Время, мин.	Циклогексиловый эфир *п*-фторфенола		
			выход, % от теорет.	пределы кипения, °С/*мм* рт. ст.	n_D^{20}
2 : 1 : 0,2	40	40	63,5	88—90/2	1,5065
3 : 1 : 0,1	40	40	63,7	90—94/3	1,5065
3 : 1 : 0,2	40	50	70,7	84—86/1	1,5068
3 : 1 : 0,2	60	60	64,2	88—92/2	1,5066
3 : 1 : 0,3	40	60	59,3	82—85/1	1,5066

Алкилирование *о*-хлорфенола олефинами

Изучена реакция *о*-хлорфенола с бутеном-2, пентеном-2 и циклогексеном в присутствии эфирата фтористого бора при молярных отношениях *о*-хлорфенол : олефин 0,5—1 : 1 в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 0,03—0,18 моля на 1 моль олефина и при температуре от 16 до 97° С. *о*-Хлорфенол с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ реагирует при комнатной температуре. Например, если *о*-хлорфенол, бутен-2 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,2, оставить в запаянной ампуле при комнатной температуре в течение 6 суток, то смесь из легкоподвижной жидкости постепенно становится более вязкой по консистенции и ампула вскрывается без заметного давления непрореагировавшего бутена-2. Получаются эфирные соединения с выходом 53% и фенольные с выходом 14% от теоретического. Эфирные соединения в основном являются втор.бутиловым эфиром *о*-хлорфенола, фенольные представляют втор.бутил-*о*-хлорфенол [53]. Нагревание реагентов в отношениях 1 : 1 в присутствии 13% $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в течение 2 час. на кипящей водяной бане дает смесь эфирных и фенольных соединений с выходом соответственно 48 и 23% от теоретического. В этих условиях наряду с втор.бутиловым эфиром *о*-хлорфенола образуется также и втор.бу-

тиловый эфир втор.бутил-*о*-хлорфенола. Фенольные соединения, как и в реакции при комнатной температуре, состоят в основном из втор.бутил-*о*-хлорфенола.

о-Хлорфенол с пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, как и с бутеном-2, образует смесь эфирных и фенольных соединений, но с более низким выходом [54]. При взаимодействии реагентов в отношениях 1 : 1 в присутствии 5—6% $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ эфирные соединения образуются почти с одинаковым выходом (36%) при комнатной температуре в течение 5 суток, или при температуре 95—97° С в течение 4 час. При более продолжительном нагревании смеси выход эфирных соединений уменьшается, а фенольных увеличивается. Основными продуктами алкилирования являются втор.амил-2-хлорфенол, втор.амиловый эфир втор.амил-*о*-хлорфенола и втор.амиловый эфир дивтор.амил-*о*-хлорфенола. Некоторые опыты по алкилированию *о*-хлорфенола бутеном-2 и пентеном-2 приводятся в табл. 121.

Таблица 121

Алкилирование *о*-хлорфенола бутеном-2 и пентеном-2

Олефин	Молярное отношение хлорфенола, олефина и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Температура, °С	Время, часы	Выход, % от теорет.	
				эфирных соединений	фенольных соединений
Бутен-2	1 : 1 : 0,2	Комнатная	6 сут.	53,2	14,4
»	1 : 1 : 0,2	95—97	2	48,2	22,7
»	1 : 2 : 0,07	95—97	6	31,9	7,8
Пентен-2	1 : 1 : 0,07	Комнатная	5 сут.	34,3	7,8
»	1 : 1 : 0,09	95—97	2	28,3	23,1
»	1 : 1 : 0,08	95—97	4	35,2	12,6
»	1 : 1 : 0,08	95—97	16	27,6	20,8
»	0,5 : 1 : 0,08	95—97	4	41,5	24,9
»	2 : 1 : 0,18	95—97	4	28,5	59,5

По данным Леваса [49] *о*-хлорфенол и циклогексен в присутствии свободного BF_3 в молярных отношениях, равных 3 : 1 : 0,1, при 0° в растворе бензола образуют смесь, состоящую из циклогексилового эфира *о*-хлорфенола (выход 45%) и *о*- и *п*-циклогексил-*о*-хлорфенолов (выход 17,5%). При 30—35° С без растворителя получаются только *о*- и *п*-циклогексил-*о*-хлорфенолы с общим выходом 57,5%.

о-Хлорфенол с циклогексеном в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 0,5—1 : 1 : 0,03—0,07, и температуре от 16 до 100° С образует единственный продукт

циклогексиловый эфир *о*-хлорфенола [55]. Повышение температуры в указанных пределах ускоряет реакцию так, что одинаковый результат получается при 15-дневном стоянии реакционной смеси при комнатной температуре и двухчасовом нагревании на кипящей водяной бане. Увеличение времени нагревания повышает выход эфира. Однако повышенная температура и продолжительное время реакции вызывают частичную полимеризацию циклогексена. Наиболее благоприятными условиями, при которых циклогексиловый эфир *о*-хлорфенола получается с выходом 79%, являются молярные отношения *о*-хлорфенола, циклогексена и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, равные 0,5 : 1 : 0,03, температура 95—97° С и время 8 час. Основные опыты представлены в табл. 122.

Таблица 122

Алкилирование *о*-хлорфенола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Молярное отношение хлорфенола, циклогексена и катализатора	Температура, °С	Время, часы	Выход циклогексилового эфира *о*-хлорфенола, % от теорет.
1 : 1 : 0,07	16—20	15 сут.	48,1
1 : 1 : 0,06	16—20 95—97	24 сут. 2	49,9
1 : 1 : 0,06	95—97	4	56,5
1 : 1 : 0,06	95—97	8	62,9
0,5 : 1 : 0,03	16—20	15 сут.	36,4
0,5 : 1 : 0,03	95—97	8	79,0

Циклогексиловый эфир *о*-хлорфенола является очень стойким и не изомеризуется при нагревании его в присутствии 25% эфирата фтористого бора в течение 8 час. при температуре 120—140° С. Этим, вероятно, и можно объяснить отсутствие в продуктах реакции фенольных соединений, которые обычно образуются путём изомеризации алкилфениловых эфиров.

Алкилирование *п*-хлорфенола олефинами [53, 54]

Алкилирование *п*-хлорфенола бутеном-2 и пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ изучено при температуре 95—97° С и молярных отношениях реагентов и катализатора, равных 0,5—2 : 1 : 0,1—0,36. Для каждого опыта брались 0,1 моля *п*-хлорфенола и соответствующие количества олефина и катализатора. *п*-Хлорфенол с указанными олефинами образует смесь эфирных и фенольных соединений. Эфирные продукты в данной реакции явля-

ются основными и выход их немного выше, чем с *о*-хлорфенолом. Но общий выход эфирных и фенольных соединений выше в реакции с *о*-хлорфенолом. При алкилировании *п*-хлорфенола бутеном-2 получается два эфира: втор.бутиловый эфир *п*-хлорфенола и втор. бутиловый эфир втор.бутил-*п*-хлорфенола. Фенольные соединения образуются с очень небольшим выходом и представлены одним соединением — 2-втор.бутил-4-хлорфенолом. При нагревании-*п*-хлорфенола, бутена-2 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,2, на кипящей водяной бане в течение 4 час. получаются втор.бутиловые эфиры с выходом 57,5%. Более продолжительное время реакции (8, 16 час.) практически не влияет на выход продуктов алкилирования. При молярных отношениях реагентов 2 : 1 увеличение времени нагревания реакционной смеси приводит к образованию более высокого выхода эфирных продуктов, как это видно из опытов, приведенных в табл. 123. Наиболее высокий выход эфирных соединений (63,4%) получается при алкилировании *п*-хлорфенола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1,7 : 1 : 0,36, и времени 16 час.

Таблица 123

Алкилирование *п*-хлорфенола бутеном-2 и пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре 95—97° С

Олефин	Молярное отношение *п*-хлорфенола, олефина и катализатора	Время реакции, часы	Получено эфирных соединений, % от теорет.
Бутен-2	0,5 : 1 : 0,10	4	58,3
»	1 : 1 : 0,20	4	57,5
»	1 : 1 : 0,20	8	58,0
»	1 : 1 : 0,20	16	58,8
»	1,8 : 1 : 0,30	2	30,9
»	1,5 : 1 : 0,25	4	51,9
»	2 : 1 : 0,34	8	49,6
»	1,7 : 1 : 0,36	16	63,4
Пентен-2	1 : 1 : 0,10	4	37,0
»	1 : 1 : 0,10	8	31,4
»	2 : 1 : 0,20	4	47,5

Примечание. Соединения фенольного типа не перегонялись отдельно от каждого опыта, а поэтому выход их не приводится в таблице.

п-Хлорфенол с пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при температуре кипящей водяной бани образует втор.амиловый эфир *о*-втор.амил-*п*-хлорфенола и 2-втор.амил-4-хлорфенол. При более продолжительном нагревании смеси выход эфирных соединений

обычно понижается, а фенольных повышается. Так, при алкилировании *п*-хлорфенола пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,1, температуре 95—97° С и времени 4 часа получаются эфирные соединения с выходом 37%, а фенольные с выходом 11,4%. Для времени 8 час. выходы их составляют 31,4 и 22,4% соответственно. При молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,2, той же температуре и времени 4 часа образуются только соединения эфирного типа с выходом 47,5% от теоретического, тогда как в реакции с *о*-хлорфенолом в аналогичных условиях эфирные соединения получаются с выходом в 2 раза меньшим, чем фенольные (выход эфирных 28,5% и фенольных 59,5% от теоретического). Некоторые опыты по алкилированию *п*-хлорфенола бутеном-2 и пентеном-2 суммированы в табл. 123.

Алкилирование *о*-бромфенола олефинами

Изучена реакция *о*-бромфенола с пропиленом, бутеном-2, пентеном-2 и циклогексеном в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [56, 57]. Алкилирование изучалось по общей методике. Для каждого опыта брались 0,1 моля олефина и соответствующие количества *о*-бромфенола и катализатора, отношения *о*-бромфенола и олефина менялись от 0,5 : 1 до 4 : 1, количества катализатора от 0,1 до 0,3 моля на 1 моль олефина и температура от комнатной до 40° С.

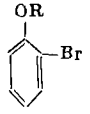
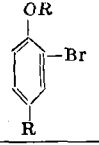
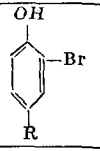
Пропилен очень легко алкилирует *о*-бромфенол в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре 30—40° С. При этом образуются изопропиловый эфир *о*-бромфенола и 4-изопропил-2-бромфенол. Изопропиловый эфир *о*-бромфенола с максимальным выходом 32,5% от теоретического получается при молярных отношениях *о*-бромфенола, пропилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 3 : 1 : 0,2, и температуре 30°С. Выход 4-изопропил-2-бромфенола в этих условиях составляет 7,8%. 4-Изопропил-2-бромфенол с наиболее высоким выходом 34,3% от теоретического получается при употреблении *о*-бромфенола, пропилена и катализатора в отношениях, равных 2 : 1 : 0,2.

Бутен-2 алкилирует *о*-бромфенол в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 0,5—0,7 : 1 : 0,1, и температуре 30—32° С, как и пропилен, с образованием втор.бутиловых эфиров *о*-бромфенола и 4-втор.бутил-*о*-бромфенола, а также 4-втор.бутил-2-бромфенола. Общий выход их составляет 59—68% от теоретического. При применении реагентов и катализатора в молярных отношениях, равных 1,25 : 1 : 0,25, получается только 4-втор.бутил-*о*-бромфенол с выходом 50% (единственный случай, когда в продуктах реакции отсутствуют эфирные соединения).

Алкилирование *о*-бромфенола бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,2, при температуре 18—20° С и времени 10 суток приводит к образованию

Таблица 124

Алкилирование *о*-бромфенола олефинами

Олефин	Катализатор	Молярное отношение *о*-бромфенола, олефинов и катализатора	Температура, °С	Время, часы	Выход, % от теорет.**		
							
Пропилен	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,20	30	—	9,9	—	34,3
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,20	40	—	21,4	—	22,0
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,30	30	—	22,3	—	20,4
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	3 : 1 : 0,20	30	—	32,5	—	7,8
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	3 : 1 : 0,30	30	—	21,1	—	25,5
Бутен-2	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,10	30—32	7,0	12,1	20,9	35,0
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,7 : 1 : 0,10	30—32	5,5	7,8	23,9	27,0
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1,25 : 1 : 0,25	30—32	3,0	—	—	49,7
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,20	18—20	10 сут.	44,3	—	—
Пентен-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,20	18—20	96	30,6	—	17,7
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,20	18—20	48	25,9	—	22,7
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$*	4 : 1 : 0,20	18—20	48	5,4	—	14,8
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$ *	4 : 1 : 0,20	18—20	48	22,6	—	17,3
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	3 : 1 : 0,20	18—20	48	30,4	—	11,5
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	2 : 1 : 0,20	18—20	48	30,1	—	8,8
Циклогексен	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,14	25—26	24	35,8	—	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,14	25—26	24	37,6	—	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	2 : 1 : 0,20	25—26	24	37,1	—	—

* Опыты проводились в растворителе четыреххлористом углероде.

** R=*изо*-C_3H_7, *втор*-C_4H_9, *втор*-C_5H_{11} и C_6H_{11}.

только втор.бутилового эфира *о*-бромфенола с выходом 44,3% от теоретического. Напомним, что о-хлорфенол с бутеном-2 приблизительно в таких же условиях образует смесь эфирных и фенольных соединений с выходом соответственно 53,2 и 14,4% от теоретического.

о-Бромфенол с пентеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре, подобно пропилену и бутилену-2, дает втор.амиловый эфир *о*-бромфенола, а также 4-втор.-амил-*о*-бромфенол. Общий выход их в зависимости от условий алкилирования колеблется от 46 до 56% от теоретического. Лучшими условиями, при которых эфирные соединения получаются с выходом 33,5, а фенольные 22,7% от теоретического, являются молярные отношения *о*-бромфенола, пентена-2 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, равные 4 : 1 : 0,2, комнатная температура и время 48 час. Применение растворителя CCl_4, замедляет реакцию и снижает общий выход продуктов алкилирования, особенно сильно при применении в качестве катализатора эфирата фтористого бора.

Циклогексен с *о*-бромфенолом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,14 и 2 : : 1 : 0,20, при температуре 25—26° и времени 24 часа, как и с описанными выше галоидфенолами, образует единственный продукт — циклогексиловый эфир *о*-бромфенола с выходом 38% от теоретического.

Опыты по алкилированию о-бромфенола пропиленом, бутеном-2, пентеном-2 и циклогексеном в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ суммированы в табл. 124.

Алкилирование *п*-бромфенола олефинами [57—59]

Алкилирование *п*-бромфенола изучено с теми же олефинами и в присутствии тех же катализаторов, что и *о*-бромфенола. Молярные отношения *п*-бромфенола и олефинов менялись от 0,5 : : 1 до 4 : 1, количества катализаторов от 0,06 до 0,3 моля на 1 моль олефина, температура от 18 до 50°. Некоторые опыты проводились в растворителе CCl_4. *п*-Бромфенол с пропиленом, бутеном-2, пентеном-2 и циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в отличие от *о*-бромфенола образует только эфирного типа соединения в изученных условиях.

При алкилировании *п*-бромфенола пропиленом в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре 30—50° С образуются изопропиловые эфиры *п*-бромфенола и 2-изопропил-*п*-бромфенола с общим выходом от 23 до 62% от теоретического (в зависимости от условий). Наиболее благоприятными условиями, при которых изопропиловый эфир *п*-бромфенола получается с выходом 47,6%, являются молярные отношения *п*-бромфенола, пропилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 2 : 1 : 0,2, температура 30° и ско-

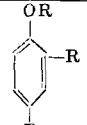
рость введения пропилена 1 *л/час* (изопрониловый эфир 2-изопропил-*п*-бромфенола при этих условиях получается с выходом 14,3%) [58]. Изопропиловый эфир 2-изопропил-*п*-бромфенола, с лучшим выходом 25% образуется при применении *п*-бромфенола, пропилена и катализатора в молярных отношениях, равных 0,5—1 : 1 : 0,15, температуре 30—50° и времени пропускания пропилена 1,3 *л/час*. Однако при этих условиях реакция сопровождается частичным смолообразованием. Применение растворителя CCl_4 приводит к значительному снижению выходов эфиров *п*-бромфенола.

п-Бромфенол с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях 0,5—1 : 1 : 0,08—0,25 при температуре 20°, как и в реакции с пропиленом, дает два эфирных продукта: втор.бутиловый эфир *п*-бромфенола и втор.бутиловый эфир 2-втор.бутил-*п*-бромфенола с общим выходом 44,6% для катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и от 47 до 63% от теоретического при применении $BF_3 \cdot H_3PO_4$ [57]. Причем при взаимодействии *п*-бромфенола с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 0,5 : 1 : 0,2, и времени 10 суток втор.бутиловые эфиры *п*-бромфенола и 2-втор.бутил-*п*-бромфенола получаются с выходами соответственно 35,4 и 27,2% от теоретического, а в присутствии более мягкого катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при тех же условиях, но при уменьшении количества до 0,1 моля выходы указанных эфиров составляют соответственно 39,6 и 5%.

Алкилирование *п*-бромфенола пентеном-2, выделенным из кубовых остатков производства синтетического каучука, в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в четыреххлористом углероде и без растворителя протекает в гомогенной среде и приводит к образованию единственного продукта втор.амилового эфира *п*-бромфенола с выходом в зависимости от условий от 25 до 75% от теоретического [58]. Продукт, полученный в растворителе CCl_4 при первичной перегонке, вначале гонится в виде бесцветной жидкости, а к концу перегонки — в виде светло-желтой жидкости, темнеющей при стоянии. Остаток в колбе представляет легко затвердевающую темно-коричневого цвета смолу. При проведении реакции без растворителя реакционная смесь с самого начала принимает темно-коричневую окраску. Продукты до перегонки представляют собой темную, непрозрачную жидкость. Оптимальными условиями, при которых втор.амиловый эфир *п*-бромфенола получается с выходом 75% от теоретического, являются молярные отношения *п*-бромфенола, пентена-2 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, равные 4 : 1 : 0,2, температура 20° С и время 48 час. Уменьшение молярных отношений *п*-бромфенола до 2 и ниже молей на 1 моль пентена-2 и повышение температуры снижает выход эфира. В реакции без растворителя наблюдается интенсивное смолообразование, особенно заметное при применении комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

Таблица 125

Алкилирование *п*-бромфенола олефинами

Олефин	Катализатор	Молярное отношение *п*-бромфенола, олефина и катализатора	Температура, °С±2°	Время, часы	Получено, % от теорет.**	
						
Пропилен	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,15	30		36,9	25,1
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,15	50		28,8	25,2
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,30	30		17,1	18,5
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,15	30		13,2	9,1
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,20	30		47,6	14,3
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,30 *	30		14,9	8,1
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,30	30		29,9	24,5
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	2 : 1 : 0,50 *	30		21,5	—
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	4 : 1 : 0,30	30		34,8	8,6
Бутен-2	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,20	20	10 сут.	35,4	27,2
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	0,5 : 1 : 0,25	20	9	30,6	15,3
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,5 : 1 : 0,08	20	10 сут.	39,6	5,0
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,20	20	12	29,1	17,4
Пентен-2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,30 *	20	5	24,9	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	2 : 1 : 0,20 *	20	48	64,1	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	2 : 1 : 0,30 *	20	5	37,9	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,10 *	20	48	33,1	—
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	4 : 1 : 0,20	20	6	43,2	—
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	4 : 1 : 0,20 *	20	24	39,4	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,20 *	20	10	57,2	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,20 *	20	24	51,6	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,20 *	20	48	74,7	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,20	30	24	31,3	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,20 *	50	5	69,3	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,30 *	20	5	47,5	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	4 : 1 : 0,30 *	20	10	65,7	—
Циклогексен	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,14	20	1	49,0	—
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,17	20	3	59,2	—
»	$BF_3 \cdot H_3PO_4$	1 : 1 : 0,06	20	24	55,1	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,5 : 1 : 0,10	20	3	54,8	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,18	20	3	57,7	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1 : 1 : 0,16	20	48	64,1	—
»	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	2 : 1 : 0,19	20	3	56,7	—

* Опыты проводились в растворителе CCl_4.

** R=*изо*-C_3H_7, *втор*-C_4H_9, *втор*-C_5H_{11} и C_6H_{11}.

Таблица 126

Продукты, полученные алкилированием галоидфенолов олефинами

Название	Т. кип., °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
				найдено	вычислено
Изопропиловый эфир 4-фторфенола	49/4	1,0340	1,4745	41,90	41,59
Изопропиловый эфир 2-изопропил-4-фторфенола	77,5—78/5	1,0284	1,4906	55,18	55,44
2-Изопропил-4-фторфенол	81—82/6	1,0942	1,5047	41,69	41,48
Циклогексиловый эфир 4-фторфенола	95—96/3	1,0767	1,5070	53,70	53,36
Втор.бутиловый эфир 2-хлорфенола	114—116/10	1,0496 (24)	1,5015 (24)	51,85	51,29
Втор.бутил-2-хлорфенол	235—240	1,0774 (25)	1,5204 (25)	52,11	51,17
Втор.амиловый эфир втор.амил-2-хлорфенола	121—124/10	0,9914 (21)	1,5010 (21)	79,81	79,0
Втор.амиловый эфир дивтор.амил-2-хлорфенола	140—144/10	0,9854 (21)	1,5052 (21)	102,00	102,09
Втор.амил-2-хлорфенол	137—140/11	1,0821 (21)	1,5250 (21)	56,24	55,79
Циклогексиловый эфир 2-хлорфенола	167—170/16	1,1260 (15)	1,5489 (15)	59,47	58,32
Втор.бутиловый эфир 4-хлорфенола	108—112/5	1,0562	1,5060	51,92	51,29
Втор.бутиловый эфир 2-втор.бутил-4-хлорфенола	130—132/5	1,0179	1,5110	70,81	69,76
2-Втор.бутил-4-хлорфенол	135—140/12 Т.пл.56—57°	—	—	—	—
Втор.амиловый эфир 2-втор.амил-4-хлорфенола	147—152/10	0,9895	1,4970	79,49	79,00

Таблица 126 (окончание)

Название	Т. кип., °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено
2-Втор.амил-4-хлорфенол	130—131/8 Т. пл. 51°	—	—	—	—
Изопропиловый эфир 2-бромфенола	73/2	1,3220	1,5355	50,64	49,56
4-Изопропил-2-бромфенол	83—84/3	1,3770	1,5510	49,82	49,44
Втор.бутиловый эфир 2-бромфенола	86—87/1	1,2811	1,5312	55,31	54,19
Втор.бутиловый эфир 4-втор.бутил-2-бромфенола	122—125/3	1,2008	1,5268	72,54	72,91
Втор.бутил-2-бромфенол	107—110/6	1,3400	1,5486	54,26	54,06
Втор.амиловый эфир 2-бромфенола	90—91/2	1,2556	1,5260	59,44	58,80
4-Втор.амил-2-бромфенол	84—85/1	1,2843	1,5427	59,58	58,70
Циклогексиловый эфир 2-бромфенола	127—128/1	1,3214	1,5572	62,16	61,22
Изопропиловый эфир 4-бромфенола	74—75/2	1,3242	1,5358	50,54	49,56
Изопропиловый эфир 2-изопропил-4-бромфенола	87/1	1,1924	1,5265	66,19	63,42
Втор.бутиловый эфир 4-бромфенола	95—97/3	$1,2847^{17}$	$1,5310^{17}$	55,15	54,19
Втор.бутиловый эфир 2-втор.-бутил-4-бромфенола	120—123/8	1,2011	1,5218	72,30	72,54
Втор.амиловый эфир 4-бромфенола	90—91/2	1,2570	1,5288	59,54	58,80
Циклогексиловый эфир 4-бромфенола	Т. пл. 44—45°	—	—	—	—

Циклоалкилирование *п*-бромфенола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях 0,5—2 : 1 : 0,06—0,19 при комнатной температуре протекает очень спокойно и не сопровождается побочными процессами. В результате реакции получается циклогексиловый эфир *п*-бромфенола с выходом 49—59% от теоретического для $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и 55—64% для $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [57]. Изменения молярных отношений *п*-бромфенола в пределах 0,5—2 молей на 1 моль циклогексена не оказывает существенного влияния на выход эфира. Нет резкого различия и в активности катализаторов. Так, при взаимодействии *п*-бромфенола с циклогексеном и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в отношениях 1 : 1 : 0,17 и с $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в отношениях 2 : 1 : 0,19 и 0,5 : 1 : 0,1 выходы циклогексилового эфира *п*-бромфенола составляют соответственно 55,2; 56,7 и 54,8% от теоретического. Результаты опытов по алкилированию *п*-бромфенола указанными олефинами суммированы в табл. 125.

В табл. 126 приводятся физико-химические свойства соединений, полученных нами путем алкилирования галоидфенолов олефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора.

Взаимодействие галоидфенолов с дивинилом

Изучено взаимодействие *о*-хлорфенола и *о*- и *п*-бромфенолов с дивинилом в присутствии катализатора $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [60]. Для проведения реакции в широкую ампулу помещался галоидфенол, прибавлялся катализатор и в хорошо охлажденную смесь вносили рассчитанное количество жидкого дивинила. Ампула запаивалась и оставлялась стоять в течение определенного времени при заданной температуре, затем вскрывалась и смесь обрабатывалась обычным образом. Некоторые опыты проводились в растворителе CCl_4.

о-Хлорфенол и дивинил в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ взаимодействуют весьма энергично, поэтому прибавление дивинила к смеси хлорфенола и катализатора необходимо производить с большой осторожностью и при хорошем охлаждении. В растворителе CCl_4 реакция протекает более спокойно. Основным процессом является полимеризация, приводящая к образованию главным образом высокомолекулярных соединений. После отгонки от них с водяным паром небольших количеств легколетучих веществ в колбе остаются каучуконодобные или мазеобразные липкие продукты коричневого цвета почти без запаха. Они хорошо растворяются в бензоле, ацетоне и этиловом эфире, плохо в спирте; каучуконодобные продукты тянутся в длинные нити; мазеобразные при длительном стоянии на воздухе (1—1,5 месяца) в открытом стаканчике становятся почти твердыми, менее липкими. Выход высокомолекулярных продуктов в реакции без растворителя составляет 58—75%, в растворителе CCl_4 36—52%. При взаимодействии

о-хлорфенола с дивинилом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,14, при температуре —7—2° в течение 3 час. и 95—97° С в течение 1 часа получается продукт (выход 72%), который размягчается в руках и тянется в длинные нити. После стояния в течение месяца на воздухе становится хрупким, растирается в порошок, имеет т. пл. 67° С. Многократной обработкой его спиртом и последующим растворением в равнообъемной смеси этилового эфира и спирта выделен светло-желтого цвета порошок с т. пл. 125° С, который содержал хлора 6,0%. Вычислено хлора для $C_{38}H_{53}Cl$ 6,3%. Таким образом, в этом продукте на одну молекулу *о*-хлорфенола приходится 8 молекул дивинила.

о- и *п*-Бромфенолы с дивинилом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, подобно *о*-хлорфенолу, образуют главным образом высокомолекулярные соединения с молекулярным весом от 500 до 1400, которые не перегоняются с водяным паром и в зависимости от условий образования представляют маслообразные подвижные жидкости, каучукоподобные или твердые продукты. Так, например, *о*-бромфенол, дивинил и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (в молярных отношениях 1 : 1 : : 0,1), оставленные в течение 4 суток при —4 —2° С, после отгонки с водяным паром легколетучих дают 72% на сумму реагентов полутвердой молочного цвета массы, которая хорошо отстает от стекла, тянется в длинные шелковистые нити, растворяется в этиловом эфире, бензоле, четыреххлористом углероде и этилацетате с образованием вишневого цвета растворов; не растворяется в щелочи и не дает окрашивания с $FeCl_3$. Молекулярный вес равен 658,9. Найдено %: Br 12,02. Для $C_{42}H_{59}OBr$ вычислено: *M* 659,4: %Br 12,12. Следовательно, в продукте на одну молекулу *о*-бромфенола приходится 9 молекул дивинила. *о*-Бромфенол, дивинил и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в таких же молярных отношениях, оставленные в течение трех суток при температуре от —10 до —8° С, дают с выходом 73% продукты, которые не перегоняются с водяным паром, при охлаждении становятся хрупкими, жесткими, при растирании размягчаются. Многократной обработкой их спиртом и растворением в равнообъемной смеси спирта и эфира выделено вещество в виде порошка светло-желтого цвета с т. пл. 90—94° С и молекулярным весом 779,8. Аналогичные продукты образуются и при взаимодействии *п*-бромфенола с дивинилом в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Б. АЛКИЛИРОВАНИЕ ГАЛОИДАНИЗОЛОВ ОЛЕФИНАМИ

Изучено алкилирование *о*- и *п*- фтор-, хлор- и броманизолов прониленом, бутеном-2, пентеном-1 и циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, BF_3 и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [61—66]. Реакция проводилась при различных температурах (от 30 до 80° С) и молярных отношениях галоиданизолов и олефинов (от 1 : 1 до 6 : 1) в при-

сутствии различных количеств катализаторов (от 0,1 до 0,6 моля на 1 моль олефина). Важнейшими результатами этих исследований являются следующие.

Галоиданизолы представляют собой соединения весьма реакционноспособные. Они очень легко алкилируются олефинами в присутствии BF_3 и его комплексов с ортофосфорной кислотой и этиловым эфиром и образуют алкилгалоиданизолы с хорошим выходом. В ряду галоиданизолов активность падает с увеличением молекулярного веса галоида. Как и в случае галоидфенолов, наиболее активными в изученных условиях являются фторанизолы. Приблизительно такой же реакционной способностью обладают хлоранизолы, и наименее реакционноспособными являются броманизолы. Фтор- и хлоранизолы легче алкилируются олефинами, чем анизол и даже фенол. Со всеми изученными олефинами они образуют алкилгалоиданизолы с выходом, близким к количественному. Таким образом, введение в орто- или пара-положения анизола атомов фтора или хлора повышает подвижность атомов водорода ядра, тогда как известно, что введение галоида в орто- или пара-положения фенола несколько снижает активность его к алкилированию олефинами [44].

Резкого отличия в реакционной способности *о*- и *п*- фтор-, а также *о*- и *п*-хлоранизолов не наблюдается. Это объясняется возможно тем, что эти галоиданизолы с олефинами взаимодействуют почти количественно. Однако *п*-фтор- и *п*-хлоранизолы с пропиленом, бутеном-2, пентеном-1 и циклогексеном, а также *о*-фторанизол с пентеном-1 и циклогексеном при всех изученных условиях образуют по два продукта: моно- и диалкилгалоиданизолы. Причем, независимо от условий в смеси всегда преобладают моноалкилгалоиданизолы. Диалкилгалоиданизолы образуются с выходом от 11 до 30% и редко до 40% от теоретического. *о*-Хлоранизол в различных условиях со всеми указанными олефинами дает лишь один моноалкилхлоранизол с выходом, приблизительно равным общему выходу моно- и диалкилгалоиданизолов, образующихся в реакции с *о*- и *п*-фторанизолами и *п*-хлоранизолом. Следовательно, если судить о реакционной способности этих галоиданизолов по выходу моноалкилпроизводных, то *о*-хлоранизол надо считать более реакционноспособным.

п-Броманизол тоже алкилируется олефинами с образованием при различных условиях моноалкилброманизолов, но с выходом значительно ниже (50—63%).

Пропилен, бутен-2, и циклогексен в реакции с фтор- и хлоранизолами проявляют приблизительно одинаковую активность; пентен-1 труднее алкилирует указанные галоиданизолы, но и он дает втор.амилгалоиданизолы с выходом 54% в случае *п*-хлоранизола и 85—87% в случае *о*- и *п*-фторанизолов. По отношению к *п*-бромфенолу бутен-2 значительно менее реакционноспособен, чем пропилен и особенно циклогексен.

Метоксильная группа у галоиданизолов является более сильным ориентантом, чем атом галоида, и она ориентирует вновь вступающие алкильные радикалы в случае *п*-галоиданизолов в орто-положения, а в реакции с *о*-галоиданизолами в пара-положение. Поэтому при алкилировании *о*-галоиданизолов олефинами образуются 4-алкил-2-галоиданизолы, а при алкилировании 4-галоиданизолов монозамещенные представляют 2-алкил-4-галоиданизолы, а дизамещенные являются 2,6-диалкил-4-галоиданизолами. Такие дициклогексил-4-галоиданизолы не способны деметилироваться при помощи HJ и HBr в обычных условиях вследствие блокирования метоксильной группы циклогексильными радикалами, занимающими оба орто-положения.

Катализаторы BF_3 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ действуют приблизительно с одинаковой эффективностью. Комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$ является более активным как катализатор, когда ортофосфорная кислота насыщается 20—30%-ным избытком фтористого бора. Эфират фтористого бора в отличие от реакции фенолов и галоидфенолов с олефинами, для которых нередко он является наиболее подходящим, в реакциях галоиданизолов часто проявляет недостаточную активность по сравнению с $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

Реакция алкилирования *о*- и *п*-фторанизолов не сопровождается полимеризацией олефинов и другими побочными процессами. Продукты получаются светлые и после соответствующей обработки и высушивания перегоняются в вакууме нацело без какого-либо остатка в перегонной колбе. Разделение их происходит довольно четко; в случае *п*-фторанизола продукты реакции —моно- и диалкилфторанизолы уже при первом фракционировании алкилата перегоняются в пределах нескольких градусов.

При взаимодействии *п*-фторанизола с пропиленом образуется два продукта: 2-изопропил-4-фторанизол и 2,6-диизопропил-4-фторанизол с выходом соответственно 55—89 и 11—40% от теоретического. Общий выход этих продуктов составляет от 85 до 100%. Для молярных отношений *п*-фторанизола, пропилена и катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 2 : 1 : 0,4, температура в пределах 40—80° С не влияет на общий выход продуктов алкилирования, но при повышенной температуре 2-изопропил-4-фторанизол получается с несколько более высоким выходом за счет уменьшения выхода диизопропилфторанизола.

Так, 2,6-диизопропил-4-фторанизол с максимальным выходом в 40% образуется при указанных молярных отношениях реагентов при температуре 40° С. Количество катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в пределах 0,1—0,4 моля на 1 моль пропилена не оказывает заметного влияния на общий выход моно- и диизопропилфторанизолов. Выход 2-изопропил-4-фторанизола тем выше, чем больше количество катализатора. Значительное влияние на состав продуктов алкилирования оказывают молярные соотношения *п*-фторанизола и пропилена. Чем больше это отношение (до 5 : 1), тем ниже вы-

ход 2,6-диизопропил-4-фторанизола. Наиболее благоприятными условиями, при которых 2-изопропил-4-фторанизол образуется с выходом 89% от теоретического, являются молярные отношения 4-фторанизола, пропилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 5 : 1 : 0,6, и температура 60° С. Выход 2,6-диизопропил-4-фторанизола при этом составляет только 11% от теоретического.

п-Фторанизол с бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ тоже образует два продукта: 2-втор.бутил-4-фторанизол и 2,6-дивтор.бутил-4-фторанизол со средним выходом 48—76 и 14—35% соответственно и общим выходом от 70 до 95% от теоретического. Оптимальными условиями, при которых 2-втор.бутил-4-фторанизол и 2,6-дивтор.бутил-4-фторанизол получаются с выходами соответственно 76 и 20% от теоретического, являются молярные отношения 4-фторанизола, бутена-2 и катализатора, равные 4 : 1 : 0,4, температура 60° С и время введения бутена-2 2,3 *л/час*. И в данном случае, как и в реакции с пропиленом, при более высокой температуре с лучшим выходом получается 2-втор.бутил-4-фторанизол и с более низким 2,6-дивтор.бутил-4-фторанизол. С увеличением молярных отношений *п*-фторанизола к бутену-2 от 2 до 4 молей на 1 моль олефина увеличивается выход моновтор.бутилфторанизола и практически остается неизменным выход дивтор.-бутилфторанизола. В отличие от реакции с пропиленом в данном случае количество $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равное 0,1 моля на 1 моль бутена-2, является неэффективным.

Весьма активным катализатором алкилирования 4-фторанизола бутеном-2 оказался свободный фтористый бор. Например, при взаимодействии *п*-фторанизола с бутеном-2 в присутствии BF_3 в молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,4, при температуре 80° С и скорости введения бутена-2 1,5 *л/час* моно- и дивтор.бутил-4-фторанизолы получаются с выходами соответственно 65 и 35% от теоретического (общий выход количественный). При температуре 30° С выход их понижается и составляет соответственно 50 и 18% от теоретического. В 3—4 раза менее активным катализатором для этой реакции является эфират фтористого бора. При указанных соотношениях реагентов и температуре 80° С в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуется только 2-втор.бутил-4-фторанизол с выходом 26%.

Повторное использование катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ не снижает общий выход продуктов алкилирования, но состав их немного изменяется в сторону повышения выхода 2-втор.бутил-4-фторанизола и снижения выхода 2,6-дивтор.бутил-4-фторанизола. К великому сожалению, катализатор в очень немногих случаях отделяется от реакционной смеси, а обычно он хорошо смешивается с реакционной массой и не может быть использован повторно.

Пентен-1 с *п*-фторанизолом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, как и предыдущие олефины, дает 2-втор.амил-4-фторанизол и 2,6-ди-

втор.амил-4-фторанизол, но с более низким выходом. При молярных отношениях реагентов и катализатора, равных 4 : 1 : 0,3, и температуре 40° С выходы указанных продуктов составляют соответственно 71,4 и 15,8%; при молярных отношениях 3 : 1 : 0,2 и при той же температуре выход 2-втор.амил-4-фторанизола снижается до 62,2%, а 2,6-дивтор.амил-4-фторанизола повышается до 22,5% от теоретического.

При алкилировании *п*-фторанизола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуются жидкий 2-циклогексил-4-фторанизол и кристаллический 2,6-дициклогексил-4-фторанизол. Общий выход их для катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ колеблется от 95 до 100% от теоретического. Относительное содержание 2-циклогексил-4-фторанизола и 2,6-дициклогексил-4-фторанизола в смеси зависит от молярных отношений реагентов, количеств катализатора и температуры. При увеличении молярных отношений 4-фторанизола от 2 до 5 молей на 1 моль циклогексена в присутствии 0,4 моля $BF_3 \cdot H_3PO_4$ закономерно повышается выход 2-циклогексил-4-фторанизола от 63 до 86% и понижается выход 2,6-дициклогексил-4-фторанизола от 41 до 16% от теоретического. Температура в пределах 40—80° С и в этой реакции почти не влияет на выход и состав продуктов алкилирования. Количество $BF_3 \cdot H_3PO_4$ от 0,2 моля до 0,4 моля на 1 моль циклогексена при 60° позволяет получать алкилат практически с количественным выходом. 0,1 моля $BF_3 \cdot H_3PO_4$ на 1 моль циклогексена и 2 моля 4-фторанизола при температуре 60° С плохо активирует реакцию алкилирования. Выход моно- и дициклогексилфторанизолов в этом случае составляет соответственно 26 и 8%.

Наиболее благоприятными условиями образования 2-циклогексил-4-фторанизола с выходом 85% являются молярные отношения *п*-фторанизола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 5 : 1 : : 0,4, температура 60° С и время прибавления циклогексена 8—9 *г/час*. 2,6-Дициклогексил-4-фторанизол с наиболее высоким выходом в 35—40% от теоретического получается при взаимодействии *п*-фторанизола с циклогексеном и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 2 : 1 : 0,4, и температуре 60—80° С.

Эфират фтористого бора в сравнимых условиях в 2 раза менее активен, чем $BF_3 \cdot H_3PO_4$, кроме того, образующаяся при этом фракция 2-циклогексил-4-фторанизола выкипает в широких пределах и имеет заниженные удельный вес и показатель преломления. Это же наблюдается и при проведении алкилирования в присутствии малых количеств катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (0,1 моля на 1 моль олефина).

о-Фторанизол с пентеном-1 и циклогексеном в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$, подобно *п*-фторанизолу, образует моно- и диалкил-*о*-фторанизолы, причем с пентеном-1 втор.амил-2-фторанизол и дивтор.амил-2-фторанизол получаются с таким же вы-

ходом, как и амилзамещенные в реакции *п*-фторанизола с пентеном-1 в аналогичных условиях. При молярных отношениях *о*-фторанизола, пентена-1 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 4 : 1 : 0,2, и температуре 40° втор.амил-2-фторанизол и дивтор.амил-2-фторанизол получаются с выходами соответственно 72,4 и 13,5%, а при соотношении реагентов и катализатора, равном 3 : 1 : 0,2, с выходами соответственно 67,8 и 17,3% от теоретического.

В реакции *о*-фторанизола с циклогексеном и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ общий выход 4-циклогексил-2-фторанизола и 4,6-дициклогексил-2-фторанизола на 7—8% ниже, чем в подобной реакции с *п*-фторанизолом.

Например, при взаимодействии *о*-фторанизола с циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 5 : 1 : : 0,4, и температуре 60° С 4-циклогексил-2-фторанизол и 4,6-дициклогексил-2-фторанизол образуются с выходами соответственно 68,2 и 23,8%, тогда как *п*-фторанизол с циклогексеном при этих условиях дает 2-циклогексил-4-фторанизол и 2,6-дициклогексил-4-фторанизол с выходами соответственно 85 и 14,9% от теоретического. Следует еще раз отметить, что и в этой реакции $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в количестве 0,1 моля на 1 моль олефина недостаточно активирует реакцию. С указанным количеством катализатора выходы моно- и дициклогексил-2-фторанизола составляют соответственно 26,2 и 11,7%, т. е. в 2,5 раза ниже, чем в присутствии 0,2—0,3 моля катализатора.

п-Хлоранизол алкилируется олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ приблизительно так же легко, как и *п*-фторанизол. С пропиленом, бутеном-2 и циклогексеном образуются 2-алкил-4-хлоранизолы и 2,6-диалкил-4-хлоранизолы с общим выходом 90—99% от теоретического. С пентеном-1 получается только 2-втор.амил-4-хлоранизол с выходом 47—54%. Реакция не сопровождается побочными процессами, а поэтому продукты получаются высокой чистоты. Моно- и диалкил-4-хлоранизолы легко разделяются ректификацией, особенно циклогексилзамещенные *п*-хлоранизола. Если судить о реакционной способности изученных олефинов по выходам продуктов алкилирования, то их по убывающей активности можно расположить в следующий ряд: циклогексен, пропилен, бутен-2 и пентен-1. Можно отметить, что близкие к количественным выходы продуктов алкилирования, получаемые с первыми тремя олефинами, не позволяют сделать четкие выводы о различии их реакционной способности.

При взаимодействии *п*-хлоранизола с пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ выход 2-изопропил-4-хлоранизола (в зависимости от условий) колеблется от 51 до 76%, а 2,6-диизопропил-4-хлоранизола от 22 до 42% от теоретического. Чем выше температура в пределах 40—80° С, тем выше выход 2-изопропил-4-хлоранизола и ниже выход 2,6-диизопропил-4-хлоранизола (начиная с 60°); чем больше количество $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в пределах 0,2—0,4

моля на 1 моль пропилена, тем ниже выход 2-изопропил-4-хлоранизола. Выход диизопропил-4-хлоранизола при этом почти не меняется. То же можно сказать и о влиянии молярных отношений *п*-хлоранизола и пропилена. Чем они выше, тем больший выход моноизопропил-4-хлоранизола. При молярных отношениях 4-хлоранизола, пропилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 4 : 1 : 0,3, получается только 2-изопропил-4-хлоранизол с выходом 76% от теоретического. Максимальный общий выход моно- и диизопропил-4-хлоранизолов равен 98% от теоретического и получается при молярных отношениях реагентов и катализатора 3 : 1 : 0,2 и температуре 60° С. Эти условия являются оптимальными и для алкилирования 4-хлоранизола бутеном-2. Они позволяют получать 2-втор.бутил-4-хлоранизол с выходом 64,4% и 2,6-дивтор.бутил-4-хлоранизол с выходом 29,8% от теоретического. При молярных отношениях 4-хлоранизола, бутена-2 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равных 3 : : 1 : 0,3, и температурах 60 и 40° общий выход моно- и дивтор. бутил-4-хлоранизолов составляет 91,3% от теоретического.

Пентен-1 с *п*-хлоранизолом в отличие от других олефинов образует только 2-втор.амил-4-хлоранизол. Оптимальными условиями для его получения с выходом 54% являются молярные отношения реагентов и катализатора, равные 4 : 1 : 0,2, и температура 40° С. На выход 2-втор.амил-4-хлоранизола не оказывают существенного влияния изменение температуры в пределах 20—60° С, отношения 4-хлоранизола к пропилену от 4 : 1 до 2 : 1 и количество $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в пределах 0,1—0,3 моля на 1 моль пентена-1. Более гладко протекает алкилирование тогда, когда к катализатору сразу прибавляется все рассчитанное количество хлоранизола, и в такую смесь медленно вводится пентен-1. При смешивании пентена-1 с частью 4-хлоранизола, предназначенного для алкилирования, выход 2-втор.амил-4-хлоранизола немного ниже обычного.

п-Хлоранизол и циклогексен с $BF_3 \cdot H_3PO_4$ образуют 2-циклогексил-4-хлоранизол с выходом, в зависимости от условий, от 70 до 80% и 2,6-дициклогексил-4-хлоранизол с выходом от 15 до 27% от теоретического. Температура в пределах 20—80° С при тождественных других условиях не оказывает заметного влияния как на состав, так и на общий выход алкилата. Количества катализатора от 0,2 до 0,4 моля на 1 моль циклогексена практически приводят к одинаковым результатам. Применение $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в количестве 0,1 моля на 1 моль циклогексена дает 2-циклогексил-4-хлоранизол и 2,6-дициклогексил-4-хлоранизол с более низким выходом. Молярные отношения реагентов влияют таким образом, что чем большие отношения *п*-хлоранизола к циклогексену (в пределах 2—4 моля), тем выше выход 2-циклогексил-4-хлоранизола. Наиболее благоприятными условиями, при которых 2-циклогексил-4-хлоранизол получается с выходом 80,4%, а 2,6-дициклогексил-4-хлоранизол с выходом 18,2% от теорети-

ческого, являются молярные отношения 4-хлоранизола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 4 : 1 : 0,3, и температура 30° С.

о-Хлоранизол с пропиленом, бутеном-2, пентеном-1 и циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, в отличие от реакции алкилирования *п*- и *о*-фторанизолов и *п*-хлоранизола этими олефинами, образует только один продукт — 4-алкил-2-хлоранизол, причем почти с таким же выходом, а для некоторых условий даже с более высоким, с каким образуются моно- и диалкил-4-хлоранизолы в реакции с *п*-хлоранизолом. *о*-Хлоранизол алкилируется пентеном-1 приблизительно в 1,5 раза легче, чем *п*-хлоранизол в сравнимых условиях. Оптимальными условиями, при которых 4-изопропил-2-хлоранизол, 4-втор.бутил-2-хлоранизол, 4-втор.-амил-2-хлоранизол и 4-циклогексил-2-хлоранизол образуются с выходами соответственно 96, 97, 86 и 98% от теоретического, являются для пропилена и бутена-2 молярные отношения *о*-хлоранизола, олефинов и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 4 : 1 : 0,3, и температура 60° С; для циклогексена те же молярные отношения реагентов и катализатора и температура 30° С; для пентена-1 молярные отношения *о*-хлоранизола, пентена-1 и катализатора, равные 3 : 1 : 0,2, и температура 60° С. Не оказывает существенного влияния на выход продуктов изменение температуры в пределах 30—60° С, молярных отношений реагентов от 2 до 4 молей *о*-хлоранизола и количества катализатора от 0,1 до 0,3 моля на 1 моль олефина.

п-Броманизол с пропиленом и бутеном-2 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре 30—70° С, подобно *о*-хлоранизолу, образует по одному продукту, но с более низким выходом, чем в реакции с фтор- и хлоранизолами. Причем при более низкой температуре (30° С) лучше идет алкилирование *п*-броманизола бутеном-2, а при 70° С более высокий выход продукта получается с пропиленом. Наиболее подходящими условиями, из изученных, при которых 2-изопропил-4-броманизол и 2-втор.бутил-4-броманизол получаются с выходом соответственно 64,5 и 58% от теоретического, являются молекулярные отношения *п*-броманизола, олефинов и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 3 : 1 : 0,3, температура 70° С для пропилена и 30° С для бутена-2, скорость введения олефинов 10—20 *час/моль*.

Сравнительно легко *п*-броманизол циклоалкилируется циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$. В отличие от пропилена и бутена-2 в данной реакции образуются два продукта: жидкий 2-циклогексил-4-броманизол и кристаллический 2,6-дициклогексил-4-броманизол. Общий выход их в зависимости от условий колеблется от 66 до 85% от теоретического. Лучшими условиями, при которых 2-циклогексил-4-броманизол и 2,6-дициклогексил-4-броманизол получаются с выходом соответственно 67 и 18%, являются молярные отношения *п*-броманизола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 4 : 1 : 0,3, температура 30° С, скорость

прибавления циклогексена 10 *г/час*. На выход продуктов определенное влияние оказывает температура. Так, при молярных отношениях *п*-броманизола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре 20, 30, 50 и 60° С выход 2-циклогексил-4-броманизола составляет соответственно 46, 58, 59 и 60%, выход дициклогексил-4-броманизола для этих температур равен соответственно 20, 24, 22 и 22% от теоретического. Увеличение количества катализатора до 0,4 моля на 1 моль циклогексена не влияет на общий выход продуктов; увеличение молярного отношения *п*-броманизола к циклогексену до 4 : 1 повышает выход 2-циклогексил-4-броманизола и снижает выход 2,6-дициклогексил-4-броманизола.

Моноалкилгалоиданизолы при продолжительном нагревании (45—50 час.) с HJ или HBr деметилируются в соответствующие алкилгалоидфенолы с выходом от 65 до 85% от теоретического. Некоторые алкилгалоидфеполы с концентрированными растворами NaOH образуют твердые, с ярко выраженной кристаллической формой феноляты. Такие феноляты образуют, например, 4-циклогексил-2-фторфенол и 4-циклогексил-2-хлорфенол. Все моноалкилгалоидфенолы с хлоруксусной кислотой образуют кристаллические алкилгалоидфеноксиуксусные кислоты. В некоторых случаях деметилирование моноалкилгалоиданизолов протекает с одновременным восстановлением галоида в ядре и приводит к образованию алкилфенолов. Так, при деметилировании 2-циклогексил-4-хлоранизола с помощью HJ вместо ожидаемого 2-циклогексил-4-хлорфенола был получен 2-циклогексилфенол.

Изложенное выше показывает, что алкилирование *п*- и *о*-галоиданизолов представляет простой, удобный и эффективный метод препаративного получения моно- и диалкилгалоиданизолов. Этим методом получено 16 моно- и 11 диалкилфтор-, хлор- и броманизолов; деметилированием моноалкилгалоиданизолов получено 16 алкилгалоидфенолов [67], а из последних синтезировано 14 алкилгалоидфеноксиуксусных кислот [68].

Общая методика алкилирования. Алкилирование галоиданизолов проводилось так же, как и галоидфенолов. После прибавления рассчитанных количеств олефинов реакционная смесь перемешивалась в течение 2—4 час. при температуре опыта, оставлялась стоять на 12—14 час. при комнатной температуре, смешивалась с бензолом с целью облегчить дальнейшую обработку, обрабатывалась водой, 5%-ным водным раствором соды, снова водой и в виде бесцветной или светло-желтого цвета прозрачной жидкости сушилась хлористым кальцием и перегонялась. При атмосферном давлении отгонялись растворитель и не вступившие в реакцию исходные галоиданизолы и олефины, а продукты алкилирования фракционировались в вакууме. Состав и строение их устанавливались количественным анализом на галоид и превращением в различные производные.

Алкилирование *n*-фторанизола олефинами [61]

Реакция алкилирования *n*-фторанизола изучалась на примере взаимодействия с пропиленом, бутеном-2, пентеном-1 и циклогексеном. С пропиленом и пентеном-1 в качестве катализатора применялся только комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$. В реакции с циклогексеном для сравнения использовался также $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, а с бутеном-2 применялись комплексы $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и свободный BF_3. Для каждого опыта брались 0,1 или 0,2 моля олефина и соответствующие количества *n*-фторанизола и катализатора. Молярные отношения *n*-фторанизола и олефинов менялись от 1 : 1 до 5 : 1, количество катализаторов от 0,1 до 0,6 на 1 моль олефина и температура от 30 до 80° С.

n-Фторанизол хорошо смешивается с катализатором, образуя бесцветную, а иногда светло-желтого цвета жидкость. По мере введения в такую смесь олефина она не окрашивается и только под конец реакции в некоторых опытах приобретает желтоватый цвет, который быстро исчезает при обработке водой. Иногда (очень редко) при продолжительном стоянии смеси от нее отделяется в нижнем слое катализаторный комплекс, который можно

Таблица 127

Алкилирование *n*-фторанизола пропиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение *n*-фторанизола, пропилена и катализатора	Температура реакции, °С ± 2°	Время введения пропилена, часы	Получено, % от теорет.	
			2-изопропил-4-фторанизола	2,6-диизопропил-4-фторанизола
1 : 1 : 0,4	80	1,5	63,9	22,4
2 : 1 : 0,1	60	2,0	57,7	32,6
2 : 1 : 0,2	60	1,5	61,0	29,7
2 : 1 : 0,3	60	2,0	64,3	33,7
2 : 1 : 0,4	40	2,5	55,3	39,7
2 : 1 : 0,4	60	1,0	63,2	32,0
2 : 1 : 0,4	80	1,0	62,7	31,6
3 : 1 : 0,3	60	2,0	61,7	25,1
3 : 1 : 0,4	60	2,0	71,7	23,3
3 : 1 : 0,4 *	60	2,0	73,0	26,1
3 : 1 : 0,5	60	1,5	71,1	28,2
4 : 1 : 0,4	60	1,5	68,7	23,4
4 : 1 : 0,5	60	2,5	84,6	14,8
5 : 1 : 0,4	60	1,5	70,7	19,9
5 : 1 : 0,6	60	2,5	88,8	11,0

* В опыте продукты реакции обрабатывались соответствующим образом сразу же после введения рассчитанных количеств пропилена.

использовать повторно, что и было сделано в реакции с бутеном-2. После отделения растворителя и непрореагировавших исходных реагентов продукты алкилирования перегоняются полностью без остатка, что говорит об отсутствии в данной реакции побочных процессов, в частности полимеризации олефинов. Опыты по алкилированию *п*-фторанизола пропиленом суммированы в табл. 127, бутеном-2 и пентеном-1 — в табл. 128 и циклогексеном — в табл. 129.

Таблица 128

Алкилирование *п*-фторанизола бутеном-2 и пентеном-1 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и BF_3

Молярное отношение фторанизола, олефина и $BF_3 \cdot H_3PO_4$	Температура реакции, °C ± 2°	Время введения бутена-2, часы	Получено, % от теорет.	
			2-втор.бутил-4-фторанизола	2,6-дивтор.бутил 4-фторанизола
Алкилирование *п*-фторанизола бутеном-2				
1 : 1 : 0,4	80	1,5	53,0	16,2
1 : 1 : 0,4[1*]	80	3,5	48,5	22,0
2 : 1 : 0,1	80	4,0	Следы	
2 : 1 : 0,2	80	1,0	57,5	18,9
2 : 1 : 0,3	80	1,0	56,9	30,8
2 : 1 : 0,4	80	1,0	58,7	18,8
2 : 1 : 0,4[2*]	80	2,5	64,7	35,3
2 : 1 : 0,4[3*]	80	4,5	25,9	—
2 : 1 : 0,4	60	1,0	55,2	30,8
2 : 1 : 0,4[2*]	30	3,0	49,7	17,8
2 : 1 : 0,5[2*]	80	1,5	45,3	31,6
3 : 1 : 0,4	80	1,5	70,3	21,4
3 : 1 : 0,4	60	1,0	69,4	23,7
4 : 1 : 0,4	60	1,0	75,7	20,1
5 : 1 : 0,4	60	1,5	67,6	14,0
5 : 1 : 0,5	60	1,0	72,4	22,8
5 : 1 : 0,6	60	1,0	72,0	17,6
Алкилирование *п*-фторанизола пентеном-1				
3 : 1 : 0,2	40	1,5	62,2[4*]	22,5[5*]
4 : 1 : 0,3	40	1,5	71,4[4*]	15,8[5*]

[1*] Катализатор использовался от предыдущего опыта.
[2*] В качестве катализатора применялся свободный фтористый бор.
[3*] В качестве катализатора применялся эфират фтористого бора.
[4*] Выход 2-втор.амил-4-фторанизола.
[5*] Выход 2,6-дивтор.амил-4-фторанизола.

Таблица 129

Алкилирование *п*-фторанизола циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Молярное отношение фторанизола, циклогексена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$	Температура реакции, °С ± 2°	Время прибавления циклогексена, часы	Получено, % от теорет.	
			2-циклогексил-4-фторанизола	2,6-дициклогексил-4-фторанизола
2 : 1 : 0,1	60	1,0	25,6	8,2
2 : 1 : 0,2	60	1,0	64,9	32,5
2 : 1 : 0,3	60	1,0	62,0	34,3
2 : 1 : 0,3	80	1,0	56,4	39,1
2 : 1 : 0,4	40	1,5	61,2	37,9
2 : 1 : 0,4	60	1,0	63,4	36,6
2 : 1 : 0,4	80	1,0	64,3	34,3
2 : 1 : 0,4 *	80	1,0	31,3	17,5
3 : 1 : 0,4	60	1,5	71,7	29,4
4 : 1 : 0,4	60	1,0	80,4	19,6
5 : 1 : 0,4	60	1,0	85,8	14,2
5 : 1 : 0,6	60	1,5	81,5	16,8

* В качестве катализатора применялся эфират фтористого бора.

2,6-Дициклогексил-4-фторанизол представляет собой белые блестящие игольчатые кристаллы. Все остальные моно- и диалкил-4-фторанизолы являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом.

Алкилирование о-фторанизола олефинами

Была изучена реакция *о*-фторанизола с пентеном-1 и циклогексеном в присутствии комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре 40 и 60° С. Для каждого опыта бралось 0,1 моля олефина и соответ-

Таблица 130

Алкилирование *о*-фторанизола пентеном-1 и циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение *о*-фторанизола, олефина и катализатора	Температура реакции, ° С ± 2°	Время прибавления олефина, часы	Получено, % от теорет.	
			4-алкил-2-фторанизола	4,6-диалкил-2-фторанизола
Алкилирование *о*-фторанизола пентеном-1				
3 : 1 : 0,2	40	1	67,8	17,3
4 : 1 : 0,3	40	1	72,4	13,5
Алкилирование *о*-фторанизола циклогексеном				
2 : 1 : 0,4	60	1,5	69,1	32,4
2 : 1 : 0,2	60	1,3	58,4	32,4
2 : 1 : 0,1	60	1,3	26,2	11,7
5 : 1 : 0,4	60	1,5	68,2	23,8

ствующие количества *о*-фторанизола и катализатора. Продукты уже при первом фракционировании алкилата перегоняются в очень узком интервале (2° С). Результаты опытов представлены в табл. 130.

4,6-Дициклогексил-2-фторанизол представляет белое кристаллическое вещество, остальные моно- и диалкил-2-фторанизолы являются жидкостями.

Алкилирование *п*-хлоранизола олефинами [63, 64]

п-Хлоранизол алкилировался пропиленом, бутеном-2, пентеном-1 и циклогексеном в присутствии комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при температуре от 30 до 80° С. Молярные отношения *п*-хлоранизола и олефинов менялись от 2 : 1 до 4 : 1 и количества катализатора от 0,1 до 0,4 моля на 1 моль олефина. Для каждого опыта бралось

Таблица 131

Алкилирование *п*-хлоранизола пропиленом, бутеном-2 и циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Олефин	Молярное отношение *п*-хлоранизола, олефина и катализатора	Температура реакции, °С ± 2°	Получено, % от теорет.	
			2-алкил-4-хлоранизола	2,6-диалкил-4-хлоранизола
Пропилен	2 : 1 : 0,3	60	50,9	41,6
»	3 : 1 : 0,2	60	71,6	26,4
»	3 : 1 : 0,3	40	65,6	24,0
»	3 : 1 : 0,3	60	66,7	25,9
»	3 : 1 : 0,3	80	71,7	21,5
»	3 : 1 : 0,4	60	65,5	26,1
»	4 : 1 : 0,5	60	75,9	—
Бутен-2	3 : 1 : 0,2	60	64,4	29,8
»	3 : 1 : 0,3	60	67,9	23,4
»	3 : 1 : 0,3	40	65,2	26,1
Циклогексен	2 : 1 : 0,3	30	69,8	26,8
»	3 : 1 : 0,1	30	62,2	17,5
»	3 : 1 : 0,2	30	77,3	22,1
»	3 : 1 : 0,3	20	74,6	19,5
»	3 : 1 : 0,3	30	76,0	14,8
»	3 : 1 : 0,3	50	74,0	19,6
»	3 : 1 : 0,3	60	74,3	22,2
»	3 : 1 : 0,3	80	75,9	20,6
»	3 : 1 : 0,4	30	77,3	20,7
»	4 : 1 : 0,3	30	80,4	18,2

по 0,1 моля олефина и соответствующие количества *п*-хлоранизола и катализатора. Олефин прибавлялся в течение 2 час. После прибавления олефина реакционная смесь перемешивалась 2 часа при температуре опыта.

п-Хлоранизол, подобно *о*- и *п*-фторанизолам, хорошо смешивается с катализатором, поэтому реакция протекает в гомогенной среде, не сопровождается побочными процессами, на протяжении всего опыта реакционная смесь остается почти бесцветной, прозрачной жидкостью. При алкилировании пропиленом, бутеном-2 и циклогексеном образуется смесь моно- и диалкил-4-хлоранизолов, с пентеном-1 получается только моновтор.амил-4-хлоранизол. Моно- и диалкил-4-хлоранизолы легко и довольно четко разделяются фракционированием в вакууме. Из алкилата, полученного с циклогексеном, перегонкой отделялся 2-циклогексил-4-хлоранизол, а 2,6-дициклогексил-4-хлоранизол оставлялся в перегонной колбе. При комнатной температуре он быстро кристаллизовался в бесцветные или желтоватого цвета иглы, которые хорошо перекристаллизовываются из эфира.

Моно- и диизопропил-4-хлоранизолы, а также моновтор.бутил-4-хлоранизол представляют собой бесцветные подвижные жидкости, слабого анизольного запаха. Втор.амил-4-хлоранизол, циклогексил-4-хлоранизол и дивтор.бутил-4-хлоранизол являются маслянистыми довольно вязкими жидкостями.

Результаты опытов по алкилированию *п*-хлоранизола пропиленом, бутеном-2 и циклогексеном представлены в табл. 131, а пентеном-1 в табл. 132.

Таблица 132

Алкилирование *п*-хлоранизола пентеном-1 в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Молярное отношение *п*-хлоранизола, пентена-1 и катализатора	Температура реакции, °С ± 2°	Выход 2-втор.амил-4-хлоранизола, % от теорет.
3 : 1 : 0,2	30	48,9
3 : 1 : 0,2	40	50,4
3 : 1 : 0,2	60	49,4
3 : 1 : 0,3	40	52,5
4 : 1 : 0,2	40	54,1
4 : 1 : 0,2 *	40	47,1
4 : 1 : 0,3	40	53,7

* В опыте половина рассчитанного для реакции *п*-хлоранизола вносилась в реактор с катализатором, а половина смешивалась с пентеном-2.

Алкилирование о-хлоранизола олефинами [62, 64]

о-Хлоранизол алкилировался пропиленом, бутеном-2, пентеном-1 и циклогексеном в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Молярные отношения *о*-хлоранизола к олефинам менялись от 2 : 1 до 4 : 1, количества комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$ от 0,1 до 0,3 моля на 1 моль олефина и температура от 20 до 60° С. Эта реакция, как и с описанными выше галоиданизолами, протекает в гомогенной среде и не сопровождается побочными процессами.

о-Хлоранизол в отличие от *о*-фторанизола и *п*-фтор- и *п*-хлоранизолов со всеми изученными олефинами образует только моноалкил-2-хлоранизолы. Продукты легко разделяются фракционированием и получаются с высокой степенью чистоты. Для каждого опыта бралось пропилена и бутена-2 по 0,2 моля и пентена-1 и циклогексена по 0,1 моля. Результаты опытов со всеми олефинами приводятся в табл. 133.

Таблица 133

Алкилирование *о*-хлоранизола олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Олефин	Молярное отношение *о*-хлоранизола, олефина и катализатора	Температура реакции, °С ± 2°	Выход 4-алкил-2-хлоранизолов, % от теорет.
Пропилен	3 : 1 : 0,2	60	96,0
»	4 : 1 : 0,3	60	96,2
Бутен-2	3 : 1 : 0,2	60	96,1
»	4 : 1 : 0,3	60	97,0
Пентен-1	2 : 1 : 0,2	40	80,9
»	3 : 1 : 0,1	40	86,1
»	3 : 1 : 0,2	20	81,9
»	3 : 1 : 0,2	30	82,4
»	3 : 1 : 0,2	40	83,8
»	3 : 1 : 0,2	60	85,8
»	3 : 1 : 0,3	40	83,3
»	4 : 1 : 0,2	40	84,3
Циклогексен	3 : 1 : 0,2	30	92,6
»	3 : 1 : 0,3	60	93,5
»	3 : 1 : 0,3	30	93,1
»	3 : 1 : 0,3	20	92,2
»	4 : 1 : 0,3	30	98,0

4-Циклогексил-2-хлоранизол является кристаллическим продуктом (белые пластинки), все остальные 4-алкил-2-хлоранизолы представляют собой маслянистые жидкости слабого анизольного запаха.

Алкилирование *n*-броманизола олефинами [66]

Алкилирование *n*-броманизола изучалось с пропиленом, бутеном-2 и циклогексеном. В качестве катализатора применялось соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой. Молярные отношения *n*-броманизола и олефинов менялись от 1,5 : 1 до 4 : 1, количество $BF_3 \cdot H_3PO_4$ от 0,1 до 0,5 моля на 1 моль олефина и температура от 20 до 70° С.

Для каждого опыта бралось по 0,1 моля олефина и соответствующие количества *n*-броманизола и катализатора; олефин прибавлялся в течение 1—2 час., смесь дополнительно перемешивалась 2 часа и обрабатывалась после стояния в течение 12—16 час. при комнатной температуре. *n*-Броманизол с пропиленом и бутеном-2,

Таблица 134

Алкилирование *n*-броманизола олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Олефин	Молярное отношение *n*-броманизола, олефина и катализатора	Температура реакции, °С ± 2°	Выход, % от теорет.	
			2-алкил-4-броманизола	2,6-дициклогексил-4-броманизола
Пропилен	2 : 1 : 0,3	30	30,1	—
»	3 : 1 : 0,3	30	41,8	—
»	3 : 1 : 0,3	50	51,2	—
»	3 : 1 : 0,3	60	63,1	—
»	3 : 1 : 0,3	70	64,5	—
»	3 : 1 : 0,4	30	57,8	—
»	3 : 1 : 0,4	60	62,8	—
»	3 : 1 : 0,5	30	59,9	—
»	4 : 1 : 0,3	30	22,5	—
Бутен-2	1,5 : 1 : 0,15	32	33,1	—
»	2 : 1 : 0,2	32	36,6	—
»	2 : 1 : 0,3	30	50,2	—
»	3 : 1 : 0,2	30	44,3	—
»	3 : 1 : 0,3	60	51,0	—
»	3 : 1 : 0,3	30	57,9	—
»	4 : 1 : 0,3	30	45,3	—
Циклогексен	2 : 1 : 0,3	30	56,6	26,6
»	3 : 1 : 0,1	30	49,2	27,0
»	3 : 1 : 0,3	20	46,1	20,4
»	3 : 1 : 0,3	30	57,9	23,7
»	3 : 1 : 0,3	50	59,2	22,2
»	3 : 1 : 0,3	60	59,8	22,1
»	3 : 1 : 0,4	30	61,7	20,2
»	4 : 1 : 0,3	30	67,0	18,1

подобно *о*-хлоранизолу, образует моноалкил-4-броманизолы, с циклогексеном получаются моно- и дициклогексил-4-броманизолы. Результаты опытов со всеми олефинами суммированы в табл. 134.

Алкилирование о-броманизола олефинами

В реакции с броманизолом были использованы пропилен, бутен-2 и циклогексен в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 1,5—3 : 1 : 0,15—0,3, и температура 30—60° С. *о*-Броманизол с указанными олефинами образует только моноалкил-2-броманизолы, как и *о*-хлоранизол, но со значительно меньшим выходом. Во всех случаях алкильный радикал ориентируется в *п*-положение по отношению к метоксильной группе с образованием 4-алкил-2-броманизолов. В этих соединениях атом брома легко можно заместить на карбоксильную группу через магнийорганический синтез и получить с хорошим выходом (62—80%) 5-алкил-2-метоксибензойные кислоты [65]. Результаты наиболее характерных опытов приводятся в табл. 135.

Таблица 135

Алкилирование *о*-броманизола олефинами в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Олефин	Молярное отношение *о*-броманизола, олефина и катализатора	Температура, °С ± 2°	Время, часы		Выход 4-алкил-2-броманизола, % от теорет.
			введения олефина	дополнительного перемешивания	
Пропилен	1,5 : 1 : 0,15	60	40 м.	1	56,8
»	3 : 1 : 0,3	60	40 м.	1	62,4
Бутен-2	3 : 1 : 0,3	60	1	1	78,6
»	3 : 1 : 0,3	30	1	1	66,3
Циклогексен	3 : 1 : 0,3	60	1	2	67,0
»	3 : 1 : 0,3	30	1	2	67,0
»	3 : 1 : 0,2	30	1	2	58,3

В табл. 136 приводятся физико-химические константы алкилгалоиданизолов, полученных нами путем алкилирования галоиданизолов олефинами в присутствии фтористого бора и его молекулярных соединений с ортофосфорной кислотой и этиловым эфиром.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АЛКИЛГАЛОИДАНИЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Как отмечалось выше, химия алкилгалоиданизолов совершенно не изучена. С. В. Завгородний и В. Г. Крючкова изучили некоторые превращения алкилгалоиданизолов. Было исследовано деметилирование синтезированных ими алкилгалоиданизолов [67]. При этом

Таблица 136

Продукты, полученные алкилированием галоиданизолов олефинами

Название	Т. кип., °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
				найдено	вычислено
2-Изопропил-4-фторанизол	67/5	1,0624	1,4880	45,62	46,33
2,6-Диизопропил-4-фторанизол	95/7	1,0363	1,4865	58,25	60,18
2-Втор.бутил-4-фторанизол	73—74/3	1,0234	1,4870	51,18	50,94
2,6-Дивтор.бутил-4-фторанизол	104—105/3	0,9660	1,4830	69,41	70,47
2-Циклогексил-4-фторанизол	123/5	1,0741	1,5142	58,34	57,97
2,6-Дициклогексил-4-фторанизол	Т. пл. 98—99°	—	—	—	—
2-Втор.амил-4-фторанизол	78—79/3	1,0050	1,4848	55,95	55,56
2,6-Дивтор.амил-4-фторанизол	114/3	0,9500	1,4840	80,24	78,65
4-Втор.амил-2-фторанизол	85/3	1,0055	1,4884	56,23	55,56
4-Циклогексил-2-фторанизол	103—104/2	1,0652	1,5200	59,41	58,00
2,6-Дициклогексил-2-фторанизол	Т. пл. 163°	—	—	—	—
2-Изопропил-4-хлоранизол	72—73/1	1,0810	1,5235	52,16	51,29
2,6-Диизопропил-4-хлоранизол	80—82/1	1,0377	1,5200	66,45	65,14
2-Втор.бутил-4-хлоранизол	84/2	1,0583	1,5198	56,99	55,90
2,6-Дивтор.бутил-4-хлоранизол	101—104/2	0,9698	1,5040	77,70	76,35
2-Втор.амил-4-хлоранизол	99/2	1,0423	1,5152	61,53	60,53
2-Циклогексил-4-хлоранизол	126/2	1,1162	1,5460	63,74	62,94
2,6-Дициклогексил-4-хлоранизол	Т. пл. 109—110°	—	—	—	—
4-Изопропил-2-хлоранизол	91—92/3	1,0872	1,5245	51,92	51,28
4-Втор.бутил-2-хлоранизол	97—98/2	1,0700	1,5220	56,59	55,90

Таблица 136 (окончание)

Название	Т. кип., °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
				найдено	вычислено
4-Втор.амил-2-хлоранизол	107—108/3	1,0514	1,5187	61,30	60,53
4-Циклогексил-2-хлоранизол	Т. пл. 56°				
2-Изопропил-4-броманизол	86—87/2	1,2462	1,5360	57,18	54,17
2-Втор.бутил-4-броманизол	110—111/5	1,2450	1,5364	60,87	59,12
2-Циклогексил-4-броманизол	132—133/2	1,2749	1,5602	68,32	65,83
2,6-Дициклогексил-4-броманизол	Т. пл. 160—161°				
4-Изопропил-2-бромманизол	105/3	1,3132	1,5446	55,05	54,17
4-Втор.бутил-2-бромманизол	109—110/2	1,2666	1,5390	60,17	59,12
4-Циклогексил-2-бромманизол	Т. пл. 53—54°				

не ставилось целью исследовать скорость деметилирования и найти оптимальные условия для наиболее благоприятного протекания реакции, однако полученные результаты позволяют сделать некоторые общие выводы об отношении метокси-группы алкилгалоиданизолов к бромистоводородной и иодистоводородной кислотам.

Как показали исследования, все моноалкилзамещенные *о*- и *п*-фтор- и *о*- и *п*-хлоранизолы способны деметилироваться при продолжительном нагревании с HBr или HJ с образованием соответствующих моноалкилгалоидфенолов. При этом легче поддаются деметилированию 4-алкил-2-галоиданизолы и труднее 2-алкил-4-галоиданизолы. В ряду 4-алкил-2-галоиданизолов легкость к деметилированию повышается с увеличением алкильного радикала. Наиболее легко деметилируется 4-втор.амил-2-фторанизол (с выходом 4-втор.амил-2-фторфенола 88%). 2,6-Диалкил-4-галоиданизолы в обычных условиях не деметилируются вследствие блокирования метоксильной группы двумя алкильными радикалами, стоящими в обоих орто-положениях. При нагревании 2-циклогексил-4-хлоранизола с иодистоводородной кислотой наряду с

деметилированием проходит отщепление атома хлора, в результате получается 2-циклогексилфенол с выходом 40% от теоретического.

Алкилгалоидфенолы с хлоруксусной кислотой образуют кристаллические алкилгалоидфеноксиуксусные кислоты с выходом от 46 до 76%.

2-Алкил-4-броманизолы легко реагируют с магнием в эфирном растворе. При действии на образовавшийся при этом броммагний-производные двуокиси углерода образуют алкилметоксибензойные кислоты [66].

Деметилирование моноалкилгалоиданизолов [67]

В круглодонную колбу на 250 *мл* помещались 15 *г* алкилгалоиданизола, 100 *мл* 48%-ной HBr или HJ уд. веса 1,7, 50 *мл* уксусного ангидрида и смесь нагревалась с обратным холодильником при слабом кипении несколько десятков часов. После охлаждения реакционная масса разбавлялась водой, нейтрализовалась содой, подкислялась по конго соляной кислотой и экстрагировалась бензолом. Бензольный раствор промывался водой, экстрагировался 10%-ным водным раствором NaOH. Щелочной экстракт подкислялся концентрированной соляной кислотой и выделившийся фенол извлекался бензолом. Бензольный раствор промывался водой, сушился сернокислым натрием и перегонялся. При этом бензол отгонялся при атмосферном давлении, а остаток перегонялся в вакууме. Результаты деметилирования приводятся в табл. 137.

Таблица 137

Деметилирование моноалкилгалоиданизолов

Алкилгалоиданизол	Условия деметилирования		Продукты деметилирования	
	кислота	время, часы	название	выход, % от теорет.
2-Изопропил-4-фторанизол	HJ	53	2-Изопропил-4-фторфенол	74,0
2-Втор.бутил-4-фторанизол	HJ	53	2-Втор.бутил-4-фторфенол	61,7
2-Втор.амил-4-фторанизол	HBr	45	2-Втор.амил-4-фторфенол	84,7
2-Циклогексил-4-фторанизол	HBr	45	2-Циклогексил-4-фторфенол	64,7
4-Втор.амил-2-фторанизол	HBr	45	4-Втор.амил-2-фторфенол	87,6

Таблица 137 (окончание)

Алкилгалоиданизол	Условия деметилирования		Продукты деметилирования	
	кислота	время, часы	название	выход, % от теорет.
4-Циклогексил-2-фторанизол	HBr	45	4-Циклогексил-2-фторфенол	85,3
2-Изопропил-4-хлоранизол	HJ	50	2-Изопропил-4-хлорфенол	73,9
2-Втор.бутил-4-хлоранизол	HBr	45	2-Втор.бутил-4-хлорфенол	77,5
2-Втор.амил-4-хлоранизол	HBr	45	2-Втор.амил-4-хлорфенол	64,3
2-Циклогексил-4-хлоранизол	HBr	45	2-Циклогексил-4-хлорфенол	49,1
4-Изопропил-2-хлоранизол	HBr	45	4-Изопропил-2-хлорфенол	77,8
4-Втор.-бутил-2-хлоранизол	HBr	45	4-Втор.бутил-2-хлорфенол	76,0
4-Втор.амил-2-хлоранизол	HBr	45	4-Втор.амил-2-хлорфенол	72,7
4-Циклогексил-2-хлоранизол	HBr	45	4-Циклогексил-2-хлорфенол	85,4

Получение моноалкилгалоидфеноксиуксусных кислот [68]

Оксиуксусные кислоты алкилгалоидфенолов получались обычным методом. 2—3 *г* моноалкилгалоидфенола, полученного деметилированием соответствующего метоксильного производного, растворялись в 10—15 *мл* 33%-ного водного раствора едкого натра, добавлялось 3—4,5 *г* монохлоруксусной кислоты и смесь в ампуле нагревалась в течение 1 часа на водяной бане, затем охлаждалась, разбавлялась водой, подкислялась соляной кислотой и обрабатывалась эфиром. Эфирный раствор экстрагировался 5%-ным водным раствором соды и подкислялся. Выпавшая алкилгалоидфеноксиуксусная кислота, обычно в виде белых пластиночек или иголочек, отсасывалась, сушилась и перекристаллизовывалась из воды, петролейного эфира или другого растворителя.

Данные о выходе кислот и их температуры плавления суммированы в табл. 138.

Таблица 138

Моноалкилгалоидфеноксиуксусные кислоты

Кислота	Выход, %	Т. пл., °С
2-Изопропил-4-фторфеноксиуксусная	53,8	124
2-Втор.бутил-4-фторфеноксиуксусная	52,0	102—103
2-Втор.амил-4-фторфеноксиуксусная	48,3	78—79
4-Циклогексил-4-фторфеноксиуксусная	54,7	131—132
4-Втор.амил-2-фторфеноксиуксусная	75,8	62
4-Циклогексил-2-фторфеноксиуксусная	48,3	158—160
2-Изопропил-4-хлорфеноксиуксусная	76,5	159
2-Втор.бутил-4-хлорфеноксиуксусная	63,9	123 *
2-Втор.амил-4-хлорфеноксиуксусная	46,1	100—101
2-Циклогексил-4-хлорфеноксиуксусная	—	167,5—168 **
4-Изопропил-2-хлорфеноксиуксусная	59,7	72—73
4-Втор.бутил-2-хлорфеноксиуксусная	53,3	84—85
4-Втор.амил-2-хлорфеноксиуксусная	46,5	59—60
4-Циклогексил-2-хлорфеноксиуксусная	74,5	124—125

* Литературные данные [21]: С. пл. 124—125,5° т.
** Литературные данные [21]: С. пл. 167,5—170,5° т.

Замещение атома брома в 2-алкил-4-броманизолах на карбоксильную группу [66]

В колбочку, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 2,44 *г* магния в виде стружки и 40 *мл* абсолютного эфира. Из капельной воронки медленно при непрерывном перемешивании приливались 5,45 *г* бромистого этила и 11,45 *г* 2-изопропил-4-броманизола в 20 *мл* абсолютного эфира. По окончании прибавления смесь перемешивалась в течение 30 мин. при нагревании до слабого кипения, затем охлаждалась льдом, в реакционную массу прибавлялась твердая углекислота до тех пор, пока реакционная колбочка с внешней стороны не покрывалась снегом, добавлялась соляная кислота до кислой реакции по конго, подкисленный раствор экстрагировался эфиром, эфирный слой отделялся и встряхивался с 10%-ным раствором соды, содовый раствор подкислялся разбавленной соляной кислотой. Выпавшая из него 3-изопропил-4-метоксибензойная кислота отфильтровывалась. Вес ее составлял 8,15 *г* или 84% от теоретического выхода.

Таким же способом были получены: из 2-втор.бутил-4-бромани-зола 3-втор.бутил-4-метоксибензойная кислота с выходом 81,4% от теоретического; из 2-циклогексил-4-броманизола 3-циклогексил-4-метоксибензойная кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Наметкин, Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников. ЖОХ, **21**, 2146 (1951).
2. В. И. Исагулянц. Хим. пром., № 2, 20 (1958).
3. M. S. Newman, N. Tones, M. Kennoly. J. Am. Chem. Soc., **69**, 718 (1947).
4. K. Okazaki, H. Kato, K. Matsui. J. Pharm. Soc. Japan, **71**, 495 (1951); C. A., **45**, 10462 (1951).
5. R. L. Weintaub, J. W. Brown, J. A. Throne. J. Arg. Food. chem., **2**, 996 (1954).
6. N. P. Buu-Hoi, M. Sy, T. M. Gazave, D. Difraisse. Bull. soc. chim. France, **2**, 447 (1959).
7. Пат. США 2139550 (1938).
8. F. Fujikawa, K. Nakajima, A. Tokuaka, J. Hjtosa, T. Omatsu, T. Hatsuda, M. Fujita. J. Pharm. Soc. Japan, **74**, 884 (1954); C. A., **48**, 12887 (1954).
9. H. G. Shirk, R. R. Corey. Arch. Biochem. Biophys., **38**, 417 (1952).
10. H. G. Shirk, P. L. Poelma, R. R. Corey. Arch. Biochem. Biophys., **32**, 388 (1951).
11. Пат. США 2176010 (1940); C. A., **34**, 858 (1940).
12. Пат. США 2221807 (1941); C. A., **35**, 1936 (1941).
13. Пат. США 2560044 (1951); C. A., **45**, 9299 (1951).
14. Пат. США 2469469 (1949); C. A., **43**, 6406 (1949).
15. E. Klearmann, V. A. Shternov, L. Gates. J. Am. Chem. Soc., **55**, 2576 (1933).
16. E. Klearmann, L. Gates, V. A. Shternov. J. Am. Chem. Soc., **55**, 4657 (1933).
17. Пат. США 1969801 (1934); Zbl., **2**, 2407 (1935).
18. Пат. США 2287443 (1943); C. A., **37**, 140 (1943).
19. Пат. США 2221808 (1941); C. A., **35**, 1936 (1941).
20. Пат. США 2087986 (1937); C. A., **31**, 6674 (1937).
21. Англ. пат. 447618 (1936); Zbl., **2**, 2571 (1936).
22. Пат. США 2010595 (1935); Zbl., **1**, 810 (1936).
23. Инд. пат. 19826 (1933); Zbl., **2**, 1650 (1934).
24. S. Hazlet, L. Hensley. J. Am. Chem. Soc., **69**, 708 (1947).
25. R. H. Rosenwald. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4602 (1952).
26. H. Hart, F. A. Cassis. J. Am. Chem. Soc., **73**, 3179 (1951).
27. А. Р. Абдурасулева. Докл. АН Узб. ССР, **11**, 28 (1953).
28. Голланд. пат. 38162 (1936); Zbl., **2**, 2571 (1936).
28а. Англ. пат. 442370 (1936); Zbl., **2**, 2571 (1936).
29. H. Meyer, K. Bernhauer. Monatsh., **53-54**, 721 (1929); Zbl., **1**, 354 (1930).
30. Англ. пат. 421965 (1935); Zbl., **2**, 2405 (1935).
31. Англ. пат. 432955 (1935); Zbl., **1**, 809 (1936).
32. Пат. США 2036827 (1936); Zbl., **1**, 697 (1937).
33. K. Kinder, H. Oelschlager, P. Henrich. Ber., **86**, 501 (1953).
34. K. Kinder, H. Oelschlager, P. Henrich. Ber., **86**, 167 (1953).
35. C. M. Suter, E. Lawson, P. G. Smith. J. Am. Chem. Soc., **61**, 163 (1939).
36. M. F. W. Dunker. J. Am. Pharm. Assoc., **39**, 437 (1950).

37. V. Harch. Chem. Listy, **48**, 1707 (1954).
38. E. W. Dean, J. W. Brown, C. R. Connel, W. H. Howard, C. E. Minaric. Weeds., **2**, 289 (1953); C. A., **48**, 9004 (1954).
39. B. Jones. J. Chem. Soc., **1938**, 1414.
40. A. E. Bradeield, B. Jones, K. J. P. Orton. J. Chem. Soc., **1929**, 2810.
41. J. B. Brierley, A. Mc Coubrey. Brit. J. Pharmacol., **8**, 366 (1953).
42. R. R. Burtner, J. M. Brown. J. Chem. Soc., **1953**, 2334.
43. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1956.
44. С. В. Завгородний. Труды Воронежского гос. ун-та, **40**, 129 (1956).
45. G. H. Stillson, D. W. Sowgen, C. K. Hunt. J. Am. Chem. Soc., **67**, 303 (1945).
46. H. Simons, H. Hart. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1039 (1944).
47. H. Hart. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1966 (1949).
48. Пат. США 2459597 (1949); С. А., **43**, 3459 (1949).
49. P. Lewas. Ann. Chim., **3**, 145 (1948).
50. L. N. Ferguson, J. C. Reid, M. Calvin. J. Am. Chem. Soc., **68**, 2502 (1946).
51. Сб. Синтезы органических препаратов, т. 1. М., 1949, стр. 140, 491, 509.
52. А. В. Топчиев, В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **131**, 329 (1960).
53. С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова. Труды Воронежского гос. ун-та, **32**, 25 (1953).
54. С. В. Завгородний, Е. М. Фаустова. ЖОХ, **23**, 1651 (1953).
55. С. В. Завгородний. ЖОХ, **22**, 1995 (1952).
56. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **31**, 374 (1961).
57. С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова. ЖОХ, **27**, 330 (1957).
58. С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова. ЖОХ, **29**, 1340 (1959).
59. С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова. Труды Воронежского гос. ун-та, **40**, 125 (1956).
60. С. В. Завгородний. Докторская диссертация. М., ИОХ АН СССР, 1952.
61. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **130**, 775 (1960).
62. А. В. Топчиев, В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **133**, 617 (1960).
63. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. Изв. ВШ, Химия и хим. технол., **4**, вып. I, 92 (1961).
64. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 3869 (1960).
65. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **31**, 761 (1961).
66. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 1829 (1960).
67. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 3872 (1960).
68. В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 1747 (1960).
69. А. Роэ. Органические реакции, сб. 5. М., ИЛ, 1951.
70. Препаративная органическая химия (под общей редакцией Н. С. Вульфсона). М., Госхимиздат, 1959, стр. 469.

ГЛАВА ПЯТАЯ

АВТООКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Окисление углеводородов является одним из основных направлений современного нефтехимического синтеза [1, 2], роль которого в развитии органической химии трудно переоценить. В настоящее время в промышленности осуществляется каталитическое жидкофазное окисление высших парафиновых углеводородов в высшие алифатические спирты и кислоты [3]. В последние годы большой интерес проявляют исследователи к жидкофазному автоокислению углеводородов кислородом воздуха в гидроперекиси. При этом особое внимание привлекает автоокисление алкилароматических углеводородов и некоторых их производных в гидроперекиси. Это объясняется легкостью синтеза алкилароматических углеводородов на основе реакции алкилирования, как показано в главе II, легкостью окисления многих из них в гидроперекиси и широким применением последних в качестве инициаторов процессов полимеризации и исходного сырья в производстве мономеров для получения синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон и других продуктов, важных для народного хозяйства.

Многие гидроперекиси представляют собой вполне стабильные соединения, они выделены в чистом виде и охарактеризованы.

В СССР важные исследования по жидкофазному автоокислению углеводородов в гидроперекиси проведены К. И. Ивановым [4—9], Н. Г. Сергеевым [10—15], Т. И. Юрженко [16—21], Б. В. Ерофеевым [22, 23] с сотрудниками и другими учеными [24—26]. Эти исследования позволили создать методы получения высоких концентраций гидроперекисей, качественного и количественного определения их в растворах, выделения в чистом виде и превращения в продукты, представляющие практический интерес.

По органическим перекисям и гидроперекисям написан ряд монографий [4, 27, 28] и обзоров [29—31]. Органические перекиси

и гидроперекиси вошли специальными разделами в учебники по органической химии [32]. В периодических журналах по этому вопросу ежегодно публикуются десятки оригинальных статей, берутся многочисленные патенты; только за 1958 г. в РЖХим. прорефирировано больше 60 статей и патентов. Все это говорит о том огромном значении, которое придается сегодня окислению углеводородов.

Жидкофазное автоокисление представляет чрезвычайно сложный процесс [33], который очень чувствителен к различного рода примесям, способным взаимодействовать с радикалами. В основе представлений о механизме его лежит перекисная теория А. Н. Баха [34], развитая позже Н. Н. Семеновым [35] в теорию радикально-цепного взаимодействия.

В данной главе рассматривается только жидкофазное окисление ароматических углеводородов и их производных молекулярным кислородом, т. е. так называемое автоокисление. В результате такого окисления образуются гидроперекиси. Последние в зависимости от катализатора, температуры, времени и скорости введения кислорода или воздуха могут быть конечными или только промежуточными продуктами окисления.

ЖИДКОФАЗНОЕ АВТООКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Автоокисление алкиларомaтических углеводородов в гидроперекиси [36] все более становится самостоятельным разделом органической химии, который находится в стадии широкого и интенсивного развития. Это объясняется прежде всего тем, что гидроперекиси алкилбензолов уже на данном этапе получили важное промышленное значение как таковые, или в качестве промежуточных продуктов, например, в синтезе фенолов, жирных и жирноароматических кетонов и спиртов. Гидроперекиси моно- и диизопропилбензолов используются в качестве гербицидов [37]; добавок к растворителям при очистке аппаратуры от полимеров при производстве «холодного каучука» [38]; добавок, улучшающих воспламеняемость моторных топлив [39—42]; окислителей при отбелке тканей; эффективных инициаторов низкотемпературной сополимеризации дивинила со стиролом и других непредельных соединений [43—51]. Особый интерес в качестве инициаторов полимеризации представляют гидроперекиси циклогексилбензола, *п*-изопропилциклогексилбензола, несимметричного дифенилэтана, *п*-трет.бутилизопропилбензола и 1,3,5-триизопропилбензола. Нам представляется, что в будущем масштабы производства гидроперекисей будут обусловливаться только потребностями тех продуктов, которые будут производиться на их основе, так как технология их получения сравнительно простая, а сырьевая база неограниченная. Синтез алкилбензолов, необходимых для производства гидроперекисей, как

известно, освоен в промышленных масштабах еще в довоенный период на основе каталитического алкилирования бензола и его гомологов олефинами. Как показывает обзор исследований, при жидкофазном автоокислении алкиларомaтических углеводородов молекула кислорода всегда атакует алкильные атомы углерода, непосредственно связанные с ароматическим ядром, так называемые α-углеродные атомы, независимо от того, какую величину и строение имеет алкильный радикал. Окисление осуществляется кислородом или воздухом в присутствии и отсутствии катализаторов, под действием ультрафиолетового света, при атмосферном и повышенном давлении, в растворителях и без растворителей. Направление жидкофазного окисления зависит от скоростей образования и распада гидроперекисей, а скорость определяется строением и чистотой углеводородов, характером катализатора, температурой, временем и интенсивностью пропускания кислорода или воздуха.

Как правило, кислород наиболее легко внедряется по С—Н-связи третичного атома углерода. Наиболее стойкими к окислению молекулярным кислородом являются связи водорода с первичным атомом углерода. Но, как мы увидим ниже, это правило не соблюдается во многих случаях, что связано, вероятно, с влиянием целого ряда факторов. Пока не удалось получить гидроперекись окислением по связи водорода с ароматическим атомом углерода, но, судя по патентным данным, бензол уже окисляют в фенол кислородом или кислородсодержащими газами под давлением [52—58]. Алкиларомaтические углеводороды не окисляются в гидроперекиси, если они имеют в α-положении четвертичные атомы углерода. Следовательно, автоокислению подвергаются только такие алкиларомaтические углеводороды, у которых при α-углеродных атомах алкильных радикалов имеются атомы водорода. Среди углеводородов: толуола, ксилолов, мезитилена, этилбензола, изопропилбензола, втор.бутилбензола, трет. бутилбензола, *п*-цимола, *п*-диизопропилбензола, *п*-дивтор.бутилбензола и циклогексилбензола первые три представителя, имеющие только первичные α-углеродные атомы, окисляются очень медленно. Немного легче подвергается автоокислению этилбензол, совершенно не окисляется кислородом воздуха в гидроперекись трет.бутилбензол и очень легко окисляются все остальные углеводороды, имеющие третичные α-углеродные атомы.

Для моноалкилбензолов легкость окисления обычно повышается с увеличением степени разветвленности и удлинения алкильных радикалов, но и здесь необходимо учитывать пространственные затруднения, в силу которых, например, изопропильная группа в ряде случаев окисляется легче, чем более удлиненная втор.бутильная группа.

Введение последующих одинаковых алкильных групп повышает степень окисляемости углеводородов и тем больше, чем более симметрично строение полиалкилбензолов. В случае различного

строения алкильных групп окисляются прежде всего радикалы с третичными α-углеродными атомами (для диалкилбензолов и симметричных триалкилбензолов). У несимметрично построенных триалкилбензолов атака кислорода направлена прежде всего на α-углеродный атом наиболее удаленного радикала, например в 1,2,4-триизопропилбензоле на радикал в положении 4. При наличии в бензольном ядре двух и трех радикалов с третичными α-углеродными атомами обычно атака кислорода направлена на α-углеродный атом большего алкильного радикала. Введение метильной группы в пара-положение к алкильному радикалу с третичным α-углеродным атомом понижает окисляемость, что видно при сравнении скоростей окисления изопропилбензола и *п*-цимола, втор.бутилбензола и *п*-втор.бутилтолуола. Последний по скорости окисления приближается к метилбензолам. Такая же картина, но в еще более резко выраженной форме наблюдается и для парафиновых углеводородов, в ряду которых наиболее трудно окисляется С—Н-связь у метана и метильного радикала. При наличии по соседству с α-углеродным атомом двойной связи автоокисление облегчается. Атака кислорода в данном случае будет направлена по месту С—Н-связи углеродного атома, находящегося в α-положении по отношению к двойной связи.

Некоторые исследователи [59] различную скорость окисления углеводородов связывают с величиной энергии разрываемых С—Н-связей, что в общем согласуется с экспериментальными данными, как это видно из табл. 139.

Таблица 139

Энергии связи С—Н некоторых углеводородов

Углеводород	Связь	Энергия связи, *ккал*
Бензол	C_6H_5—H	102
Метан	CH_3—H	101
Пропан	C_3H_7—H	100
Пропан	*изо*-C_3H_7—H	94
Бутан	C_4H_9—H	102
Изобутан	*трет*-C_4H_9—H	89
Пропилен	$CH_2{=}CHCH_2$—H	77
Толуол	$C_6H_5CH_2$—H	77,5
Этилбензол	$C_6H_5CH(CH_3)$—H	75
Изопропилбензол	$C_6H_5C(CH_3)_2$—H	74

Глубина автоокисления и максимальная концентрация гидроперекисей алкилароматических углеводородов зависят от устойчивости гидроперекисей, чистоты исходного углеводорода, темпера-

туры, времени, катализатора и других факторов. Устойчивость гидроперекисей повышается по мере накопления алкильных групп у α-углеродных атомов: наиболее стойкими являются третичные и наименее стойкими — первичные гидроперекиси алкилбензолов [26]. Обычно скорость окисления резко возрастает после очистки углеводородов концентрированной серной кислотой и перегонкой над металлическим натрием. Автоокисление в отсутствие катализаторов при комнатной или сравнительно невысокой температуре (до 65° С) практически не идет, или протекает очень медленно, и для того, чтобы получить продукты окисления в значительных количествах, требуется продолжительное воздействие кислорода или воздуха на углеводород. Вследствие этого конечными продуктами процесса обычно являются альдегиды и кислоты при окислении углеводородов с первичными алкильными группами и кетоны при окислении соединений с вторичными алкильными радикалами. Третичные алкильные группы в условиях жидкофазного окисления молекулярным кислородом, как уже отмечалось, вообще не окисляются.

Катализаторы ускоряют автоокисление, сокращают индукционный период, но многие из них вызывают распад образовавшихся гидроперекисей и способствуют дальнейшему более глубокому окислению до кетонов и третичных спиртов [56]. Так, стеарат и ацетат кобальта обладают способностью инициировать автоокисление и обрывать реакционные цепи, а поэтому в присутствии определенных концентраций этих солей протекает инициирование процесса автоокисления, а с увеличением концентрации скорость окисления снижается или замедляется [60]. Также нафтенаты кобальта, хрома, марганца, никеля и других металлов вызывают часто образование нерадикальных соединений и способствуют более глубокому окислению [61]. Однако исследователи в наше время хорошо овладели техникой эксперимента жидкофазного окисления и научились направлять процесс таким образом, что основными продуктами окисления являются гидроперекиси. Некоторые физико-химические константы выделенных гидроперекисей алкилароматических и гидроароматических углеводородов даны в табл. 140.

При автоокислении алкилароматических углеводородов почти всегда вначале наблюдается индукционный период, величина которого зависит от катализатора, природы и чистоты окисляемого углеводорода и других факторов. Затем идет быстрое накопление гидроперекиси и, после некоторого замедления скорости окисления, достигается максимальная концентрация гидроперекиси и дальше начинается снижение ее вследствие распада гидроперекиси на кетоны и спирты или кислоты (в зависимости от строения углеводорода). При возобновлении окисления после прерывания его на 10—12 час. вначале также наблюдается индукционный период, после которого скорость постепенно выравнивается и процесс протекает нормально. Поэтому, если не пренебрегать этим

Таблица 140

Гидроперекиси и перекиси алкиларомати́ческих и гидроароматических углеводородов

Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип. °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
$C_6H_5—CH_2—OOH$ (68,82%-ная)	—	—	—	1,5322	[15, 51]
$C_6H_5—CH_2—OOH$ (100%-ная)	—	—	—	1,5503	[15]
n-$CH_3—C_6H_4—CH_2—OOH$	+2	51/0,05	1,0720	1,5322	[62]
n-$CH_3—C_6H_4—CH_2—OOH$ (67%-ная)	—	—	—	1,5373	[51]
$м$-$CH_3—C_6H_4—CH_2—OOH$	—	—	—	1,5428	[51]
$1,3,5$-$(CH_3)_2C_6H_3—CH_2—OOH$(35,8%-ная)	—	—	—		[51]
$C_6H_5—CH(CH_3)—OOH$	—	45/0,05	1,0750	1,52695	[62, 64]
	78—80	—	—	—	[65]
$C_6H_5—C(CH_3)_2—OOH$	—	53/0,0005	1,0620	1,5242	[66]
	—		1,0613	1,5233	[64]
	—	53/0,01	1,06189	1,52424	[4,64]
	—	65/0,18	—	1,5237	[41]
$C_6H_5—C(CH_3)_2—OO—(CH_3)_2C—C_6H_5$	—	54—55/0,05	—	1,5238	[67]
	—35	203—206/20	1,044		[68]
			1,050 (25°)		

Таблица 140 (продолжение)

Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип. °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
$C_6H_5—C(CH_3)(C_2H_5)—OOH$	—	48—49/0,002	1,0431	1,5208	[69]
То же (99,3%-ная)	—	83—84/2	1,0484	1,5222	[70]
	—	—	1,0431	1,5218	[15]
$C_6H_5—CH(OOH)—CH_2—CH_2—CH_3$	—	56/0,006	1,0160	1,5103	[71]
n-$CH_3—C_6H_4—C(CH_3)_2—OOH$	—	52,5/0,38	1,0256	1,5200	[22]
	—	71—72/2		1,5237 (15°)	[63]
	—	35—38/0,001	1,0369	1,5199	[51]
o-$CH_3—C_6H_4—C(CH_3)_2—OOH$	—	35/0,38	1,0430	1,5229	[23]
n-$C_2H_5—C_6H_4—C(CH_3)_2—OOH$ (96,7%-ная)	—	—	—	1,5225	[15]
n-$CH_3—C_6H_4—C(CH_3)(C_2H_5)—OOH$	—	73—75/0,03	—	1,5200	[15]
n-$(CH_3)_2CH—C_6H_4—C(CH_3)_2—OOH$	—	84/0,025	—	1,5120	[72]
n-$(CH_3)_2CH—C_6H_4—C(CH_3)_2—OOH$ (91,4%-ная)	—	88—112/0,17	0,9931	1,5128	[73]
n-$(CH_3)_2CH—C_6H_4—C(CH_3)_2—OOH$ (94%-ная)	—	120—126/1	0,9932	1,5128	[74]
n-$HOO—(CH_3)_2C—C_6H_4—C(CH_3)_2—OOH$	140—141	—	—	—	[73—75]
	142—144	—	—	—	[76]
	146—147	—	—	—	[261]

Таблица 140 (продолжение)

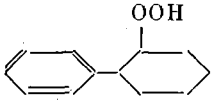
Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип. °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
n-втор-C_4H_9—C_6H_4—C $(CH_3)_2$—OOH	—	89—90/0,05	—	—	[77]
n-HOO—$(CH_3)_2$C—C_6H_4—C (CH_3)— —(C_2H_5)—OOH	78—90	—	—	—	[77]
n-$(CH_3)_3$C—C_6H_4—C$(CH_3)_2$—OOH	61—62	—	—	—	[78]
n-C_6H_{11}—C_6H_4—C $(CH_3)_2$—OOH(61%-ная)	—	—	—	1,5288	[79]
 (90,53%-ная) (95,9%-ная)	— —	— —	1,1050 —	1,5465 1,5466	[51] [445]
n-NO_2—C_6H_4—C $(CH_3)_2$—OOH	41 42 40	— — —	— — —	— — —	[80] [11] [81]
n-NO_2—C_6H_4—C $(CH_3)_2$—OO —$(CH_3)_2$ C— —$C_6H_4NO_2$	160,5—161,5	—	—	—	[81]
n-CH_3CO—C_6H_4—C $(CH_3)_2$—OOH	— — 46—46,5	— — —	1,0930 (22°) 1,0460 —	1,5433 (22°) 1,5433 —	[12] [15] [82]
м-CH_3CO—C_6H_4—C $(CH_3)_2$—OOH	46—47	—	—	—	[82]

Таблица 140 (продолжение)

Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип. °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
п-втор-C_4H_9—C_6H_4—C (CH_3) (C_2H_5)—OOH (97,65%-ная)	—	—	0,9860	1,5110	[15, 51]
п-HOO—(C_2H_5) (CH_3) C—C_6H_4—C (CH_3)—(C_2H_5)—OOH	82—83	—	—	—	[76]
п-HOO—(C_3H_7) (CH_3) C—C_6H_4—C (CH_3)—(C_3H_7)—OOH	88—89	—	—	—	[83]
п-HOO—(C_4H_9) (CH_3) C—C_6H_4—C (CH_3)—(C_4H_9)—OOH	68—68,5	—	—	—	[83]
1,3,5-[$(CH_3)_2CH$]$_2$—C_6H_3—C$(CH_3)_2$—OOH	—	95/0,005	—	1,5055	[84]
1,3,5-$(CH_3)_2CH$—C_6H_3[C$(CH_3)_2$—OOH]$_2$	97—98	—	—	—	[84—86]
1,3,5-C_6H_3[C ($CH_3)_2$—OOH]$_3$	139—140	—	—	—	[84—86]
$(C_6H_5)_2CH$—OOH	51 46,5—47 48—50	— —	— —	— —	[64] [65] [394]
$(C_6H_5)_3C$—OOH	82 86	— —	— —	— —	[87, 88] [65]
$(C_6H_5)_2C$ (CH_3)—OOH	82	—	—	—	[16, 17]

Таблица 140 (продолжение)

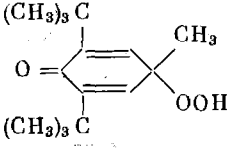
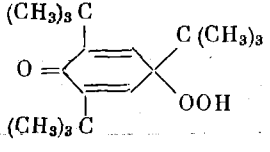
Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип. °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
n-CH_3—C_6H_4—C (CH_3) (C_6H_5)—OOH	—	—	1,1230	1,5820	[21, 89]
n-C_2H_5—C_6H_4—C (CH_3) (C_6H_5)—OOH	—	—	1,1010	1,5755	[89]
n-$(CH_3)_2CH$—C_6H_4—C (CH_3) (C_6H_5)—OOH	—	—	1,0790	1,5670	[21, 89]
n-трет-C_4H_9—C_6H_4—C (CH_3) (C_6H_5)—OOH	47	—	—	—	[89, 21]
$(C_6H_5)_2CH$ ($CH_2CH_2CH_3$)—OOH	39	—	—	—	[89]
	115	—	—	—	[90]
	104—106	—	—	—	[90]

Таблица 140 (продолжение)

Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип., °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
$(CH_3)_3C$, O, $C(CH_3)_3$, OOH, $(CH_3)_3C$	107	—	—	—	[90]
$-C(CH_3)_2-OOH$	66—67	—	—	—	[92]
OOH, H	56	—	—	1,54471	[4, 24] [93, 95]
OOH, CH_3		90—100/0,01	—	—	[93, 96, 97]
CH_3, OOH, CH_3		Жидкий, неочищенный			[98]

Таблица 140 (продолжение)

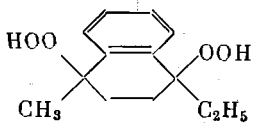
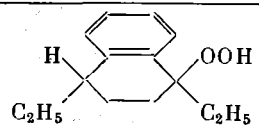
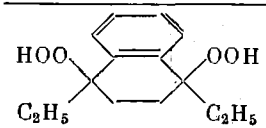
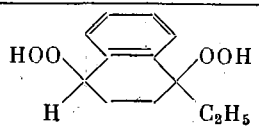
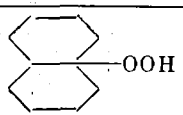
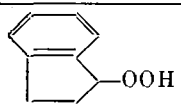
Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип. °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
 (смесь цис- и транс-изомеров)	149—150 и 90	— —	— —	— —	[98] [98]
	63—64	—	—	—	[98, 91]
 (смесь цис- и транс-изомеров)	120 и 104—107	— —	— —	— —	[91] [98]
	118—119	—	—	—	[98]
	94—95 95—96	— —	— —	— —	[99] [101]
	— —	74—75/0,4 64—65/0,01	1,15051 —	1,56214 1,56214	[4, 100] [27, 100]

Таблица 140 (продолжение)

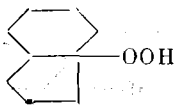
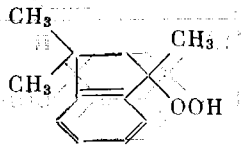
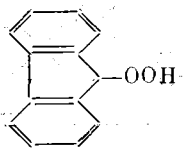
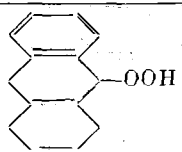
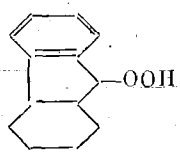
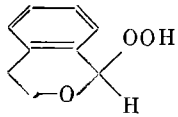
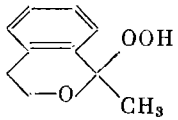
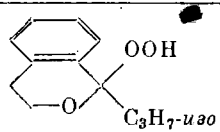
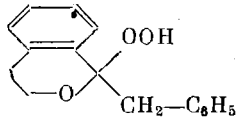
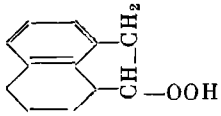
Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл. °С	Т. кип. °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
	—	73—75/0,2	—	—	[27, 97]
	38,5—40	70—71/0,2	—	—	[102]
	93	—	—	—	[96]
	88	—	—	—	[103]
	—	103—107/0,001	1,1350	1,5614	[104]

Таблица 140 (продолжение)

Формула гидроперекиси (перекиси)	Т. пл., °С	Т. кип. °С/*мм* рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
	68—70	—	—	—	[105]
	70—72	—	—	—	[105]
	88—91	—	—	—	[105]
	70—72	—	—	—	[105]
	—		1,2300	1,5805	[106]

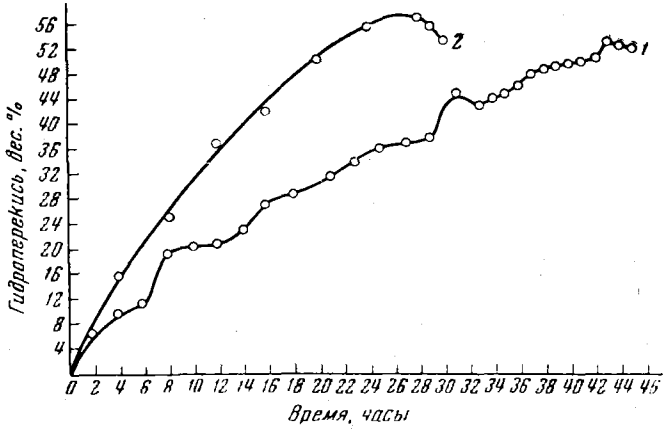


Рис. 23. Автоокисление *п*-дивтор.бутилбензола в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция при температуре 95° (*1*), 110—120°С (*2*) и скорости пропускания воздуха 30 *л/час*.

индукционным периодом, скорость автоокисления будет характеризоваться волнистой кривой, как это видно на примере данных по скорости окисления *п*-дивтор.бутилбензола, представленных на рис. 23 [107].

Жидкофазное автоокисление моноалкилбензолов

Из моноалкилбензолов изучено автоокисление этилбензола, пропилбензола, изопропилбензола, бутилбензола, втор.бутилбензола и изобутилбензола [10, 14, 108—111]. Все эти углеводороды при окислении воздухом в паровой фазе при 300—500° С в присутствии $V_2O_5 + MnO_3$ образуют бензойную кислоту и малеиновый ангидрид [108]. Алкилароматические углеводороды с первичными и вторичными α-углеродными атомами при окислении кислородом в жидкой фазе часто в качестве основных конечных продуктов образуют спирты или кетоны вследствие легкой расщепляемости гидроперекисей таких углеводородов [71, 112, 113].

Метилзамещенные ароматических углеводородов очень медленно окисляются молекулярным кислородом в гидроперекиси и в жестких условиях обычно превращаются в продукты более глубокого окисления. Толуол, например, при продолжительном взаимодействии с кислородом без катализатора при комнатной температуре или при 110° С [114—116], или в присутствии антрахинона [117], солей меди, висмута, железа, ванадия и серебра [118] окисляется до бензальдегида и бензойной кислоты.

Автоокисление толуола до гидроперекиси осуществлено рядом исследователей [14, 62, 119—121] и особенно детально изучено

П. Г. Сергеевым и В. В. Федоровой [10] при 110° С в присутствии катализатора резината марганца и инициатора перекиси изопропилбензола. Авторами установлено, что после 44 час. пропускания воздуха содержание гидроперекиси в растворе толуола достигает 0,6% и с дальнейшим окислением начинает уменьшаться. Через натриевую соль им удалось выделить препарат, содержащей 68,8% гидроперекиси бензила.

При окислении этилбензола кислородом воздуха в присутствии окиси меди или железа при 120° С получаются продукты состава: 75—80% ацетофенона и 20—25% метилфенилкарбинола [112, 113, 122]. В качестве катализаторов такого окисления применяются также окиси и гидроокиси железа, марганца, кобальта, бензойнокислое железо [123], хлорное железо и азотнокислая медь [124, 125], фталоцианин никеля [126]. Этилбензол в отсутствие катализаторов при длительном взаимодействии с кислородом при комнатной температуре [114, 115] или при 110° С [127] окисляется в ацетофенон. При более мягких условиях Хоку [62] удалось окислить его в соответствующую гидроперекись, выделенную в свободном состоянии через натриевую соль. Этилбензол окисляется кислородом в гидроперекись в присутствии эфиров β-кетокарбоновых кислот, или гидроперекиси изопропилбензола и NaOH [128].

Подобным образом пропилбензол при продолжительном действии кислорода превращается в пропиофенон [127].

Очень легко, окисляются в гидроперекиси алкилбензолы общей формулы $ArCHR_2$, содержащие третичные α-углеродные атомы, при пропускании через них кислорода или воздуха в присутствии окисей и гидроокисей металлов и их солей с органическими кислотами [37, 129—131].

Из углеводородов приведенной формулы особенно хорошо изучено окисление изопропилбензола. Среди продуктов органического синтеза очень немного можно найти соединений, которые привлекали к себе такое внимание исследователей, как изопропилбензол. Объясняется это прежде всего доступностью изопропилбензола через алкилирование бензола пропиленом и легкостью превращений его гидроперекиси в фенол и ацетон, диметилфенилкарбинол и α-метилстирол или ацетофенон, значение которых хорошо известно [132, 133].

Впервые Стефенс в 1926 г. [127] изучил окисление изопропилбензола и показал, что при действии на него в течение 3—5 недель кислорода при 80—104° С образуются ацетофенон и муравьиная кислота. Позже был взят ряд патентов на окисление изопропилбензола в ацетофенон и диметилфенилкарбинол [122, 123, 134, 135]. В качестве катализаторов рекомендуются гидроокись кальция, окись хрома и карбонат кальция, окись и гидроокись железа, марганца, кобальта, меди, серебра и бензойнокислое железо.

Хок и Ланг [64] в 1944 г. окислением изопропилбензола кислородом воздуха под воздействием ультрафиолетового света при 85° С

и времени 24 часа впервые получили гидроперекись изопропилбензола с выходом 7,5% (из 360 *г* изопропилбензола получено 27 *г* гидроперекиси). В настоящее время процесс получения гидроперекиси изопропилбензола и расщепления ее на фенол и ацетон нашел промышленное применение во многих странах мира. В СССР первый мощный завод по производству фенола и ацетона через гидроперекись изопропилбензола был пущен в 1949 г., т. е. на 4—5 лет раньше, чем осуществлено это производство в капиталистических странах [132]. В Канаде, например, первый завод вступил в строй в 1953 г. с годовой производительностью 6 тыс. *т* фенола, 3,5—4 тыс. *т* ацетона и 5 тыс. *т* α-метилстирола [136—139]. В США работает несколько предприятий подобного типа с общей мощностью свыше 40 тыс. *т* фенола и около 25 тыс. *т* ацетона в год [140—143]. Аналогичные производства имеются в Англии, в Польше [144, 145], во Франции [146—147], ФРГ, в Бельгии, Японии и других странах [132, 148].

Процесс получения фенола и ацетона включает алкилирование бензола пропиленом, окисление изопропилбензола кислородом воздуха в гидроперекись и расщепление последней на фенол и ацетон [132, 149, 150]. Автоокисление проводится в жидкой гомогенной фазе при 85—130° С в присутствии катализаторов и различных добавок или в щелочной эмульсии.

В качестве инициаторов окисления рекомендуются нафтенаты, линолеаты и ацетаты марганца, кобальта и свинца [151, 130, 152], соли щелочных и щелочноземельных металлов и сильных кислот [153]. В ряде патентов предлагается проводить жидкофазное окисление изопропилбензола при 90—130° С в присутствии тонкоизмельченных карбоната или бикарбоната натрия, суспендированных в реакционной смеси в количестве от 0,5 до 25 *г* на 100 *мл* изопропилбензола [154, 155]. После реакции продукты отделяются от соды или бикарбоната, обрабатываются горячей водой, и после отстаивания при 90° гидроперекись изопропилбензола отделяется, а сода или бикарбонат периодически регенерируются путем промывания сначала ацетоном, а затем водой. По этому способу гидроперекись изопропилбензола получается с выходом 83% от теоретического.

При окислении изопропилбензола кислородом воздуха в присутствии бикарбоната натрия при 75° С можно получить до 57,6% гидроперекиси в реакционной массе [156], а в присутствии порошкообразного карбоната кальция или карбоната бария — с выходом до 94% на изопропилбензол. Причем в реакции с этими карбонатами отсутствует индукционный период [157]. Постепенное снижение активности карбоната кальция можно предупредить путем периодического добавления соды. Отмечается, что карбонат кальция может применяться при относительно высоких температурах с поддержанием большой скорости окисления. Автоокисление изопропилбензола в присутствии бикарбоната натрия при

120—125° С и времени 25 час. приводит к образованию нерекиси изопропилбензола с выходом 40—45% [67]. Для инициирования окисления, помимо отмеченных катализаторов, рекомендуются также окиси, гидроокиси и соли металлов с переменной валентностью, например, марганца или кобальта, гидроокиси и соли щелочных и щелочноземельных металлов и муравьиной, стеариновой, щавелевой, бензойной и других органических кислот, а также газообразный аммиак [158—171]. Алифатические спирты, в частности метанол, ускоряют окисление [172], эфиры β-кетокарбоновых кислот, например, этиловый эфир ацетоуксусной и бензоилуксусной кислот также оказались подходящими для этой цели [111, 173].

Активными катализаторами автоокисления изопропилбензола являются металлы — медь и серебро. При автоокислении изопропилбензола в медном реакторе при 120° С за 1 час образуется около 12 вес.% гидроперекиси (при общем выходе 93—95%). При окислении 120 *мл* изопропилбензола в течение 10 час. над 20 *г* стружки из чистой меди при 100° С и скорости подачи кислорода 5 *л/час* концентрация гидроперекиси в реакционной массе достигает 39% (при более высокой температуре наблюдается распад гидроперекиси) [174], т. е. эта скорость окисления значительно выше, чем наблюдаемая в 50%-ной водной эмульсии в присутствии соды и стеарата натрия, где за 30 час. концентрация гидроперекиси изопропилбензола достигает 62% [175].

Металлам приписывается роль стабилизаторов гидроперекиси, поэтому для предупреждения разложения гидроперекиси при температуре выше 50° С иногда рекомендуют внутреннюю поверхность реактора покрывать металлами первой группы периодической системы, например медью, серебром, золотом или их сплавами [176]. По данным других патентов, медь вызывает разложение гидроперекиси, а поэтому не рекомендуется применять медные реакторы [153]. Можно отметить, что металлические катализаторы для окисления алкилбензолов были предложены еще в 1931 г. [124].

Заслуживают внимания сообщения ряда патентов о проведении окисления изопропилбензола в водно-щелочной эмульсии [66, 68, 149, 175, 177—183]. При этом скорость окисления составляет от 3 до 7% гидроперекиси в час. На реакцию влияют pH среды, температура, объемное соотношение фаз и интенсивность перемешивания. Для оптимальных условий среда должна иметь pH от 7 до 11. Процесс окисления проводится при энергичном перемешивании, температуре 85° С, атмосферном или повышенном давлении и при объемных соотношениях фаз углеводород : вода, равных 1 : 3. В начальной стадии реакции выход гидроперекиси почти количественный. Но с течением времени и повышением концентрации гидроперекиси часть ее расщепляется, а поэтому общий выход снижается [132]. При инициировании автоокисления изопропилбензола перекисью бария (1%) в зависимости от усло-

вий образуются перекись, гидроперекись или другие продукты [184]. Во многих патентах для окисления изопропилбензола рекомендуется в качестве инициатора гидроперекись кумола, одна [185, 186], или со щелочными добавками [128, 187—191], или с солями меди и серебра [171]. Применение в качестве инициаторов окисления гидроперекисей сокращает или вовсе снимает индукционный период, а следовательно, и ускоряет автоокисление и не способствует образованию побочных продуктов.

При обработке изопропилбензола и вообще углеводородов общей формулы $ArCHR_2$ поочередно озонированным кислородом или воздухом, содержащим озон, в присутствии веществ, связывающих кислые продукты, сокращается индукционный период и уменьшается выход побочных продуктов [192—196].

Для повышения скорости и глубины окисления очень важное значение придается вопросу предварительной очистки изопропилбензола и других углеводородов формулы $ArCHR_2$ от примесей, ингибирующих окисление [62, 182, 197, 198]. Обычно технический изопропилбензол перед окислением обрабатывается концентрированной серной кислотой (перманганатом, гипохлоритом), едким натром и кипячением над металлическим натрием, после чего перегоняется. В некоторых патентах [199] предлагается обрабатывать углеводород перед окислением катализаторами алкилирования. Особенно хорошие результаты, в смысле полноты удаления ингибиторов окисления, достигаются обработкой изопропилбензола серной кислотой и проведением автоокисления при 110° С в реакторе из стекла «Пирекс». Для этих целей можно применять также пористый глинозем [200, 201] или водный раствор уксуснокислой ртути [202, 203]. Автоокисление изопропилбензола кислородом или газами, содержащими кислород, протекает и в отсутствии катализаторов [204]. Гомологи кумола общей формулы $ArCHR_2$ способны подвергаться жидкофазному окислению под действием ультрафиолетового света или в присутствии перекисей щелочных металлов, формиатов, оксалатов и бензоатов щелочных и щелочноземельных металлов, формальдегида, органических гидроперекисей и соединений, применяемых в качестве катализаторов алкилирования, например, фторсульфоновой кислоты, хлористого алюминия, BF_3 — HF [120, 205—209] при температуре 100—120° С [210].

В последние годы в оригинальных исследованиях и патентных сообщениях исключительное внимание уделяется жидкофазному окислению втор.бутилбензола, который подобно изопропилбензолу может получаться на основе доступных углеводородов газов нефтеперерабатывающей промышленности и через гидроперекись легко превращается в фенол и метилэтилкетон. Последний значительно превосходит по растворяющей способности ацетон и представляет большой практический интерес как селективный растворитель для нефтяной промышленности.

Втор.бутилбензол, как и кумол, после индукционного периода окисляется молекулярным кислородом сравнительно быстро [211], концентрация α-метил-α-этилбензилгидроперекиси достигает максимума, после которого начинает понижаться вследствие распада гидроперекиси. В присутствии гидроперекиси втор.бутилбензола индукционный период уменьшается, а при больших количествах гидроперекиси совсем снимается.

Жидкофазное окисление втор.бутилбензола проводится в присутствии резината марганца [110], гидроокиси кальция [168], гидроперекисей [185] и других инициаторов, применяемых для окисления кумола [212]. В ряде исследований рекомендуется прибавление перекиси бария [213—215]. Присутствие BaO_2 повышает выход гидроперекиси втор.бутилбензола, но она не является катализатором, по мнению исследователей, а участвует в подавлении побочных реакций, например в подавлении образования ацетофенона.

При окислении втор.бутилбензола молекулярным кислородом в присутствии стеарата натрия, нафтената кобальта и соды в водном растворе под давлением и температуре 80° С получаются в оптимальных условиях α-оксивтор.бутилбензол и ацетофенон с выходом соответственно 22 и 23% [183]. Втор.бутилбензол сравнительно легко окисляется в жидкой фазе под действием ультрафиолетового света [69], а также в водно-щелочной эмульсии [216]. Детальные исследования по окислению втор.бутилбензола в гидроперекись и расщепление последней проведены П. Г. Сергеевым и сотрудниками [70]. В результате установлены следующие оптимальные условия окисления: температура 110—112° С, время 8 час., глубина окисления — до содержания гидроперекиси в реакционной массе 14—15%, количество резината марганца 5 *мг* на 1 моль углеводорода. Увеличение количества резината марганца способствует распаду гидроперекиси. Как наглядно видно на рис. 24, добавка незначительного количества гидроперекиси ускоряет автоокисление. Добавка 0,1% едкого натра в виде 10%-ного раствора при 110—120° С не увеличивает скорость окисления. При 120—125° С повышается скорость окисления и усиливается распад гидроперекиси и понижается ее выход. Основными побочными продуктами окисления являются ацетофенон (11,6% от количества гидроперекиси), метилэтилфенилкарбинол, который в процессе кислотного расщепления гидроперекиси отщепляет воду и превращается в α,β-диметилстирол (2,5% от количества гидроперекиси), бензойная кислота (3% от количества гидроперекиси). Обнаружены также этилацетат и ацетальдегид. На рис. 25, 26 показано влияние на окисление количеств резината марганца и температуры.

Гидроперекись α-метил-α-этилбензила представляет собой бесцветную жидкость приятного запаха, не растворяется в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях. При

длительном стоянии при комнатной температуре или при нагревании расщепляется с образованием смолообразных продуктов, при действии 35%-ного раствора NaOH количественно превращается в натриевую соль.

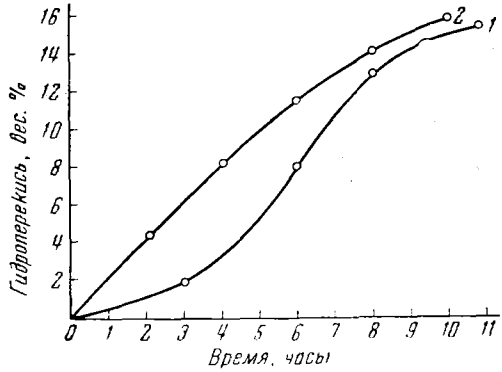


Рис. 24. Окисление втор.бутилбензола при 110°С в присутствии резината марганца:

1 — без затравки гидроперекиси; *2* — перед окислением внесено 10 капель конц. гидроперекиси

Бутилбензол в жидкой фазе очень медленно окисляется кислородом воздуха в гидроперекись под воздействием ультрафиолетового света (за 440 час. на 1,6%). Гидроперекись — прозрачная

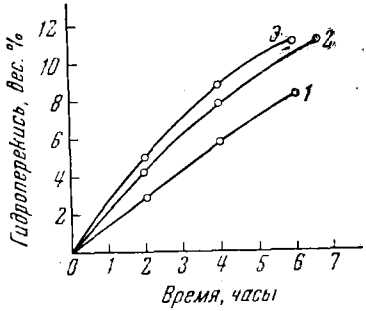


Рис. 25. Окисление втор.бутилбензола с различными количествами резината марганца:

1 — 2,5 *мг*; *2* — 5 *мг*; *3* — 7,5 *мг* резината марганца на 1 моль втор.бутилбензола.

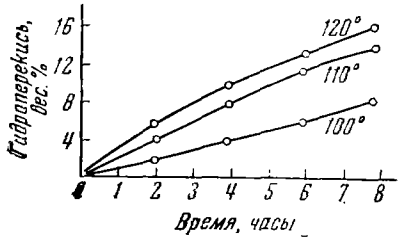


Рис. 26. Окисление втор.бутилбензола при различных температурах в присутствии резината марганца.

жидкость, с 30%-ным NaOH образует соль, легко расплывающуюся на воздухе [71].

Изобутилбензол в жидкой фазе окисляется в гидроперекись в присутствии различных инициаторов [110, 128, 165].

Циклогексилбензол сравнительно медленно окисляется молекулярным кислородом в гидроперекись. Но при соответствующих условиях можно получить концентрацию гидроперекиси в реакционной массе до 23%. Инициаторами окисления служат формиаты, оксалаты или бензоаты щелочных и щелочноземельных металлов, гидроперекиси, PbO_2, эфиры β-кетокарбоновых кислот, формальдегид [4, 111, 136, 185, 217—220]. Гидроперекись циклогексилбензола при контактировании с глиноземом при 25—100° С превращается в 5-бензоилпентанол-1.

В. В. Федоровой и П. Г. Сергеевым [109] выделен препарат, содержащий 90,53% гидроперекиси циклогексилбензола. Гидроперекись циклогексилбензола является довольно стойким соединением. Образец, содержащий 63,8% гидроперекиси, после 5 лет хранения разложился только на одну треть.

Окисление диалкилбензолов

По жидкофазному окислению диалкилбензолов в гидроперекиси до самого последнего времени были немногочисленные и главным образом патентные сообщения [72, 131, 158, 210, 221]. Диалкилбензолы, подобно моноалкилбензолам, окисляются молекулярным кислородом в присутствии тех же катализаторов. При этом получаются в зависимости от условий моногидроперекиси или продукты более глубокого окисления. Пока выделены дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола, *п*-изопропилвтор.бутилбензола, *п*-дивтор.бутилбензола и *п*-дивтор.амилбензола.

Все три изомерные ксилола при длительном окислении кислородом без или в присутствии катализаторов обычно превращаются в соответствующие альдегиды или моно- и дикарбоновые кислоты [114—117, 222—224]. Детальный обзор работ по окислению изомерных ксилолов приведен в докладе Толанда и Нимера [225].

Моногидроперекись *п*-ксилола была получена Хоком и Лангом [62] путем встряхивания *п*-ксилола с кислородом и облучения смеси светом ртутной лампы в течение 60 час. при 60° С. Эту же гидроперекись можно получить при обработке 100 частей *п*-ксилола кислородом в присутствии 10 частей перекиси дитрет.бутила в течение 2 час. при 135° С с выходом 82% от теоретического [120].

По данным Лоранда и Эдуарда [226], при окислении *п*-ксилола молекулярным кислородом в присутствии перекиси дитрет.бутила наряду с гидроперекисью *п*-метилбензила получаются следующие побочные продукты: толуиловый альдегид, толуиловая кислота, *п*-метилбензиловый спирт, 4,4′-диметилдибензил (соединением свободных радикалов метилбензила) и его полимергомологи.

В щелочной среде моногидроперекись *п*-ксилола устойчива только ниже 0° С, в нейтральной до 130° С, в кислой среде при

нагревании разлагается на *п*-толуиловый альдегид и *п*-крезол. При хранении в течение нескольких недель при 0° С из гидроперекиси выделяется высокоплавкая гидроперекись, представляющая смесь веществ (в отношениях 1 : 1):

$$CH_3 - C_6H_4CH(OOH) - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - OOH \text{ и}$$

$$CH_3 - C_6H_4 - CH(OOH) - CH(OOH) - C_6H_4 - CH_2 - OOH$$

П. Г. Сергеев с сотрудниками [109] изучил окисление *п*- и *м*-ксилолов воздухом в присутствии резината марганца и гидроперекиси кумола при 110° С и показал, что образующиеся при этом моногидроперекиси являются очень непрочными и легко разлагаются в ходе окисления. Однако ему удалось выделить препараты, содержащие гидроперекиси *п*-метилбензила 67% и *м*-метилбензила 72%. В качестве побочных продуктов были выделены толуиловые альдегиды и толуиловые кислоты.

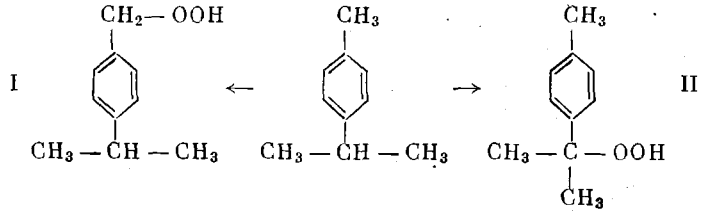
о-, *м*- и *п*-Диэтилбензолы при окислении в присутствии окисей хрома и кобальта при 120—130° С образуют этилацетофеноны с выходом соответственно 14—19, 32—42 и 25—30% [227, 228]. Отсутствие в продуктах окисления диацетилбензолов послужило основанием предполагать, что ацетильная группа этилацетофенонов оказывает ингибирующее действие и препятствует дальнейшему окислению. П. Г. Сергеев и А. М. Сладков [12] на примере окисления *п*-изопропилацетилбензола показали, что ацетильная группа в пара-положении даже ускоряет окисление изопропильной группы в гидроперекисную. В. С. Завгородний [107] подтвердил это положение на примере окисления *п*-втор.бутилацетофенона. Позже П. Г. Сергеев с сотрудниками [229] окислением *п*-диэтилбензола воздухом в присутствии бензоата никеля при 110° С получил гидроперекись *п*-этил-α-метилбензила и выделил ее из щелочного слоя обработкой CO_2. В побочных продуктах окисления найден *п*-этилацетофенон.

В литературе значительное место занимают исследования по автоокислению *п*-цимола. На примере жидкофазного окисления этого углеводорода показана несостоятельность правила, что атака молекулярного кислорода всегда идет по третичному α-углероду. Многими исследователями показано, что при окислении *п*-цимола атака молекулярного кислорода идет как по первичному, так и по третичному α-углеродам алкильных групп.

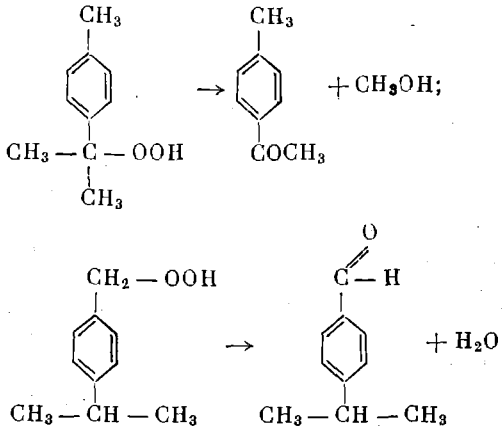
К. В. Харичков еще в 1909 г. [230] окислением 50 *г* *п*-цимола в жидкой фазе при 150° С в течение 23 дней получил 0,2 *г* *п*-куминовой кислоты. Циамциам и Зильбер [114, 115] окислением *п*-цимола кислородом на солнечном свету в течение года также получили куминовую кислоту, немного *п*-α-оксиизопропилбензойной кислоты и диметил-*п*-толилкарбинол. Стефенс [116] установил, что *п*-цимол при взаимодействии с кислородом воздуха в течение 30 дней при 100° С дает куминовый альдегид и куминовую кис-

лоту, а при 110° С — *п*-толилметилкетон [127]. Янко и Хукки [231] автоокислением *п*-цимола получили диметил-*п*-толилкарбинол и *п*-метилацетофенон.

Гельберг [232], впервые получивший гидроперекись *п*-цимола в 1939 г., пришел к выводу, что окисление *п*-цимола протекает по первичному углероду метильной группы с образованием гидроперекиси *п*-изопропилбензила [1]. Детальное исследование жидкофазного окисления *п*-цимола в присутствии многочисленных инициаторов провели Б. В. Ерофеев и А. И. Чирко [22]. Они выделили и охарактеризовали гидроперекись и на основании полученных данных сделали заключение, что окисление идет по третичному α-атому углерода изопропильной группы (II).



При жидкофазном окислении *п*-цимола в присутствии резината марганца образуется моногидроперекись (II), а также куминовый альдегид, *п*-метилацетофенон и куминовая кислота [109, 233]. Эти же продукты (кроме куминовой кислоты), получаются при окислении, *п*-цимола в воднощелочной эмульсии при 95° С. Таким образом, все эти исследования ясно показывают, что при окислении *п*-цимола молекулярный кислород атакует как первичный, так и третичный α-атом углерода алкильных групп с образованием гидроперекисей двух типов (I и II), которые в ходе окисления частично разлагаются на *п*-метилацетофенон и куминовый альдегид по схеме:



Сериф, Хант и Бурнс [234] изучили сравнительную способность к жидкофазному окислению метильной и изопропильной групп *п*-цимола эмульсионным методом Армстронга [66] и фотохимическим Гельбергера [232] и нашли, что при окислении *п*-цимола в водной эмульсии при 85° С изопропильная группа в 4 раза легче окисляется, чем метильная группа. При 60° С получаются те же продукты, но в этих условиях образовавшиеся вначале гидроперекиси претерпевают менее глубокие превращения. Фотохимическое окисление при 60° С протекает с меньшей скоростью, чем эмульсионное и не сопровождается расщеплением первичных продуктов окисления, а поэтому конечными продуктами являются только гидроперекиси *п*-метил-α, α-диметилбензила и *п*-изопропилбензила. Сравнительная способность к окислению третичного α-углерода изопропильной группы и первичного метильной группы у *п*-цимола в этом случае такая же, как и при эмульсионном окислении, т. е. равна 3,5 : 1. Следовательно, способ окисления влияет на скорость, но не влияет на направление окисления.

В качестве инициаторов жидкофазного окисления *п*-цимола рекомендуются гидроперекиси *п*-цимола [185, 235, 236], дитретичного бутила [120], перекись бензоила [237, 238], эфиры β-кетокарбоновых кислот [111], нафтенат магния [196], стеарат натрия, ацетат марганца и NaOH [235], сода [239] и другие [162]. Очень легко протекает окисление *п*-цимола в присутствии 2%-ной гидроперекиси *п*-цимола и добавок стеарата натрия, ацетата марганца и едкого натра. В присутствии ацетата марганца (0,5%) за 25 час. при 100° С гидроперекись получается с выходом 28%. При окислении *п*-цимола в присутствии 1% NaOH (25%-ного водного раствора) с периодическим введением 1% озона и добавки BaO_2 за 10 час. концентрация гидроперекиси в растворе достигает 19% [196]. При окислении *п*-цимола сухим воздухом в присутствии перекиси бензоила в течение 20 час. при 85—110° С концентрация гидроперекиси составляет 20%, а при 110° С достигает максимальной в 28%, после чего начинает понижаться [237]. Во всех этих случаях получаются продукты, образовавшиеся окислением как изопропильной, так и метильной группы.

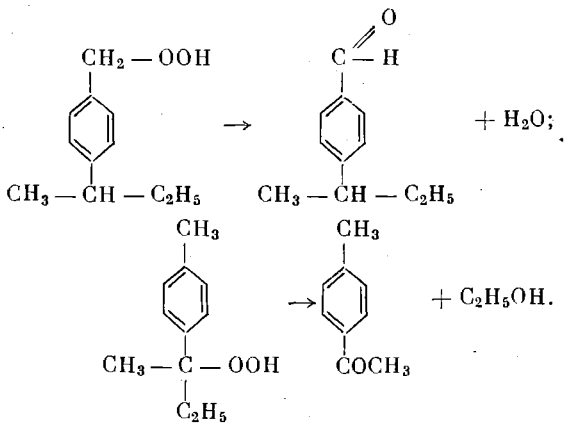
Ямамото и Хота [240] при автоокислении *п*-цимола в эмульсии в присутствии перекиси бензоила получили гидроперекись *п*-цимола с выходом 63%.

При разложении ее в CH_3COOH, помимо обычного продукта, была выделена *п*-толилуксусная кислота (выход 0,5), на этом основании авторы делают вывод, что гидроперекиси *п*-цимола представляют собой смесь 7-, 8- и (небольших количеств) 9-гидроперекисей.

о-Цимол окисляется в гидроперекиси молекулярным кислородом в присутствии инициаторов, например резината марган-

ца. Но окисление его протекает в 2 раза медленнее, чем *п*-цимола [22].

п-Втор.бутилтолуол, подобно *п*-цимолу, окисляется молекулярным кислородом в присутствии резината марганца с образованием гидроперекиси *п*-метил-α-метил-α-этилбензила и гидроперекиси *п*-втор.бутилбензила [109, 233]. В продуктах окисления, помимо третичной гидроперекиси, разлагающейся H_2SO_4 до *п*-крезола и метилэтилкетона, обнаружены *п*-втор.бутилбензальдегид и *п*-метилацетофенон. Образование их протекает путем разложения первичной и третичной гидроперекисей по схеме:



В. Г. Шалганова и С. В. Завгородний [241] изучили автоокисление *п*-втор.бутилтолуола в присутствии резината марганца и щелочных добавок при 110° С. Показано, что автоокисление протекает очень медленно, атаке кислородом подвергаются как метильный, так и вторичный бутильный радикалы. Наиболее энергично идет окисление *п*-втор.бутилтолуола в присутствии резината марганца и гидроперекиси изопропилбензола (за 6 час. максимальная концентрация гидроперекиси в растворе составляет 9,5%). На основании установленного количественного состава продуктов кислотного расщепления гидроперекисей, а также продуктов, полученных при окислении углеводорода до полного исчезновения гидроперекиси из реакционной массы, рассчитано, что окисление вторичного бутильного радикала в присутствии резината марганца и щелочных добавок протекает в 1,8 раза быстрее, чем метильного радикала.

п-Этилвтор.бутилбензол в присутствии резината марганца и щелочных добавок при 110° С окисляется в гидроперекиси значительно легче, чем *п*-втор.бутилтолуол. Так, при окислении *п*-этилвтор.бутилбензола в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция максимальная концентрация гидроперикиси достигается за 29 час. и составляет 21,7% [242]. При сернокислотном расщеп-

лении гидроперекисей в качестве основных продуктов получаются *п*-втор.бутилфенол и *п*-втор.бутилацетофенон. Следовательно, при окислении *п*-этилвтор.бутилбензола атака кислорода направлена преимущественно на вторичный альфа С-атом этильного радикала с образованием гидроперекиси *п*-втор.бутил-α-метилбензила.

В последние годы в печати появилось много оригинальных исследований и патентных сообщений по жидкофазному окислению **диизопропилбензолов,** особенно **пара-изомера,** который в значительных количествах получается в качестве побочного продукта при производстве кумола и может быть использован через моно- и дигидроперекиси для синтеза *п*-изопропилфенола и гидрохинона.

Как показывает обзор исследований, *п*-диизопропилбензол окисляется молекулярным кислородом в моно- и дигидроперекиси очень легко, особенно тогда, когда он предварительно обрабатывается серной кислотой или пористым, хорошо измельченным глиноземом [202].

Окисление диизопропилбензолов проводится в присутствии солей щелочных и щелочноземельных металлов муравьиной, уксусной, щавелевой, бензойной и стеариновой кислот [165, 169, 243], окисей и гидроокисей металлов [110, 162], резината марганца одного или со щелочными добавками [73, 74, 244], эфиров β-кетокарбоновых кислот [111], перекиси бария [196], газообразного аммиака [245], органических перекисей и гидроперекисей [128, 185, 246—249]. Весьма благоприятное влияние на реакцию оказывают повышенное давление, или периодическое озонирование пропускаемого кислорода [124]. Обычно образуется смесь моно- и дигидроперекисей. В присутствии 2%-ного NaOH при 120° С и давлении 7 *атм* *п*-диизопропилбензол окисляется в гидроперекись на 23% [162]; в присутствии BaO_2 и при периодическом озонировании воздуха этот углеводород за 4 часа окисляется в гидроперекись на 58%, а за 30 час. в дигидроперекись на 52% [196]. В присутствии моногидроперекиси углеводород за 7—8 час. при 110° С окисляется в смесь, содержащую моногидроперекиси 40—45% и дегидроперекиси 18—20% [250].

Как показали С. В. Завгородний и сотрудники [75, 244], жидкофазное окисление *п*-диизопропилбензола воздухом протекает таким образом, что в течение некоторого времени происходит накопление гидроперекиси до определенного максимума, после которого гидроперекись начинает распадаться и содержание ее в реакционной массе уменьшается. В присутствии одного резината марганца без щелочных добавок углеводород, даже тщательно очищенный от примесей путем обработки серной кислотой, окисляется до максимальной концентрации гидроперекиси в растворе 25%. Щелочи, например NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ и Na_2CO_3, сами по себе являются мало эффективными и действуют приблизительно одинаково, но добавленные к резинату марганца в количе-

стве 0,5—1 *г* на моль углеводорода они ускоряют процесс окисления и позволяют получать гидроперекись с более высокой концентрацией в растворе. Особенно интенсивно протекает окисление тогда, когда *п*-диизопропилбензол вначале окисляется в присутствии одной щелочи до содержания 2—3% гидроперекиси в реакционной массе, затем добавляется резинат марганца и пропускание воздуха продолжается. Подготовленный таким образом *п*-диизопропилбензол в присутствии резината марганца можно окислить при 110° С за 44 часа до содержания в растворе 78% гидроперекиси, а в присутствии гидроперекиси диизопропилбензола за 35 час. содержание гидроперекиси в массе достигает 65%.

Смесь резината марганца и ацетата кобальта с добавкой гидроокиси кальция инициирует окисление энергичнее, чем резинат марганца и ацетат кобальта, взятые в отдельности с этой же добавкой. Прибавление стеарата натрия к смеси резината марганца, ацетата кобальта и гидроокиси кальция при 85° С ускоряет окисление и позволяет получать гидроперекись с выходом 71% за 17 час., тогда как при применении указанных инициаторов без стеарата натрия глубина окисления составляет 33% гидроперекиси за 16 час. при 110° С, после чего начинается распад гидроперекиси.

Дигидроперекись *п*-диизопропилбензола выпадает в осадок после достижения концентрации гидроперекиси в растворе выше 40%. Это позволяет высказать предположение, что при автоокислении *п*-диизопропилбензола вначале образуется моногидроперекись, и после того, как концентрация ее станет значительной, начинается атака кислорода на вторую изопропильную группу, которая завершается образованием дигидроперекиси. Влияние инициаторов и температуры на скорость окисления *п*-диизопропилбензола представлено на рис. 27 и 28.

Легко протекает окисление *п*-диизопропилбензола в водно-щелочной эмульсии [72, 76]. При энергичном перемешивании 127 *г* *п*-диизопропилбензола с 300 *мл* воды, содержащей 3 *г* соды и 0,25 *г* стеариновой кислоты, и введении в эту смесь кислорода при 80—85° С в течение 24 час. получается 43 *г* моногидроперекиси и 25 *г* дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола [72]. При окислении подобным образом 80 *г* смеси *п*-, *м*- и *о*-диизопропилбензолов, содержащей соответственно 61, 20 и 18%, получается 5,5 *г* *м*-дигидроперекиси, 14 *г* *п*- и 9,7 *г* *м*-моногидроперекисей диизопропилбензолов [72].

Автоокисление *о*- и *м*-диизопропилбензолов мало изучено. *м*-Диизопропилбензол, как и его пара-изомер, окисляется кислородом воздуха в присутствии щелочи в смесь моно- и дигидроперекиси [251, 252]. Дигидроперекись сравнительно легко отделяется от моногидроперекиси через натровую соль (путем обработки реакционной массы раствором едкого натра концентрации не

выше 10%) и используется для получения резорцина. Моногидроперекись извлекается из остатка путем обработки его 40—50%-ным раствором NaOH. При разложении смеси моно- и дигидроперекиси наряду с резорцином получаются также *м*-изопропилфенол и *м*-изопропенилфенол. Последний образуется из

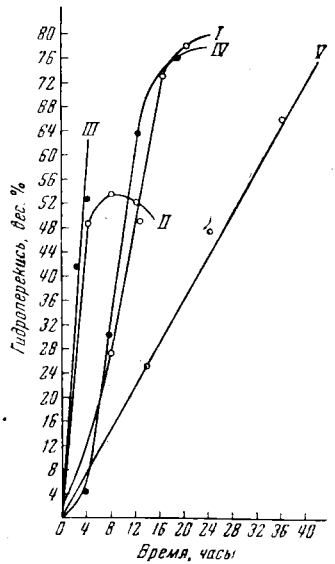


Рис. 27. Скорость окисления *п*-диизопропилбензола при 110°С в присутствии резината марганца и добавок NaOH(*I*), KOH (*II*), $Ca(OH)_2$ (*III*), Na_2CO_3(*IV*) и гидроперекиси *п*-диизопропилбензола с NaOH(*V*).

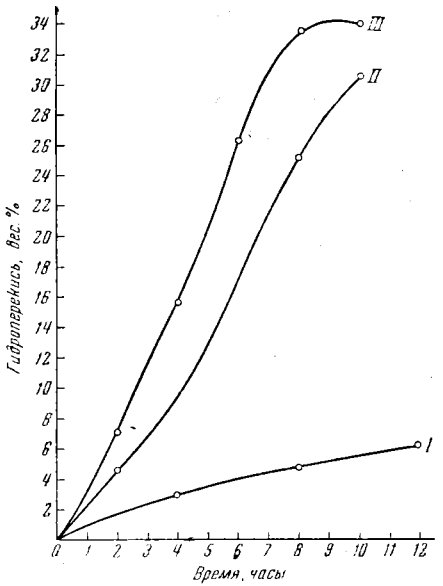


Рис. 28. Скорость окисления *п*-диизопропилбензола в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция при температуре 85° (*I*), 110° (*II*) и 130°С (*III*).

присутствующей в оксидате *м*-(α-оксиизопронил)-α, α-диметилбензил-гидроперекиси.

М. С. Эвентова с сотрудниками [253, 254] подвергла жидкофазному окислению кислородом *о*-, *м*- и *п*-диизопропилбензолы при 175° С и времени 3 часа и установила, что устойчивость указанных углеводородов падает в ряду *о*-, *м*- и *п*-диизопропилбензолов. Орто-изомер в три раза труднее окисляется, чем пара-изомер. Среди продуктов окисления обнаружены фталевые кислоты, фенол, ацетофенон, HCOOH, CH_3COOH, *м*-ацетилбензойная кислота, резорцин, *м*-диацетилбензол. Утверждается, что и в данном случае действие кислорода направлено на третичный α-углерод с образованием гидроперекисей.

С. В. Завгородним и О. В. Сиговой [255] изучено жидкофазное

окисление *п*-этилизопропилбензола. В качестве инициатора применялся резинат марганца и добавки: гидроокись кальция, едкий натр, стеарат натрия и ацетат кобальта. Окисление проводилось воздухом при 85 и 110° С. Показано, что *п*-этилизопропилбензол в изученных условиях окисляется очень медленно (влияние этильной группы в *п*-положении). Образующаяся гидроперекись является малостойкой и начинает разлагаться обычно через 3—6 час. При кислотном расщеплении в качестве основного продукта получается *п*-изопропилфенол. Отсюда следует, что атака молекулярного кислорода в данном случае направлена прежде всего на вторичный α-атом углерода, несмотря на наличие в молекуле третичного α-атома углерода в изопропильной группе. Влияние на скорость окисления

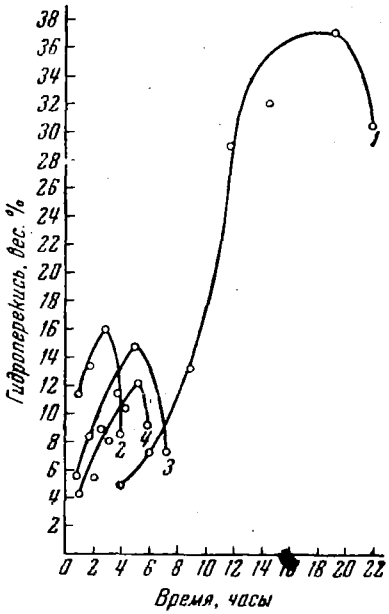


Рис. 29. Скорость окисления *п*-этилизопропилбензола при 85°.

1—резинат марганца, ацетат кобальта, гидроокись кальция и едкий натр; *2*—резинат марганца, ацетат кобальта, гидроокись кальция и стеарат натрия; *3*—резинат марганца, ацетат кобальта и гидроокись кальция; *4* — ацетат кобальта и гидроокись кальцин.

Рис. 30. Скорость окисления *п*-этилизопропилбензола при 110°С.

1 — резинат марганца и гидроокись кальция; *2*—резинат марганца, ацетат кобальта и гидроокись кальция; *3* — ацетат кобальта и гидроокись кальция.

резината марганца с различными добавками представлено на рис. 29, 30.

п-Трет.бутилизопропилбензол окисляется кислородом воздуха в соответствующую моногидроперекись. Жидкофазное окисление этого углеводорода детально изучено Сергеевым с сотрудниками [78]. Ими показано, что на 1 моль хорошо очищенного углеводорода достаточно 3,5 *мг* резината марганца или 0,02—0,03 *г* едкого натра, чтобы окисление протекало со скоростью 5—7% в час. Глубина окисления или процент превращения углеводорода в гидроперекись достигает 30 вес.% и больше. В некоторых опытах 11

концентрация гидроперекиси в реакционной массе достигала 42—45 вес.%. Гидроперекись *п*-трет.бутилизопропилбензола ограниченно растворима в реакционной массе, а поэтому при стоянии до 50% ее выпадает в кристаллическом виде. В таком виде ее можно выделить путем промывания продуктов окисления пентаном [256].

Гидроперекись *п*-трет.бутилизопропилбензола — бесцветные блестящие тонкие пластинки. Плавится без разложения, не растворяется в воде и легко растворяется в обычных органических растворителях, за исключением петролейного эфира. Ее натриевая соль из щелочного раствора выпадает в виде белой слизистой массы, которую очень трудно отфильтровать и промыть водой. Гидроперекись не взрывает, не детонирует от удара и при нанесении на накаленную пластинку или при внесении в пламя. На воздухе горит коптящим пламенем. При нагревании от 145—до 210° С основными продуктами распада являются *п*-трет.бутилфенилдиметилкарбинол и *п*-трет.бутилацетофенон. В присутствии серной кислоты расщепляется на *п*-трет.бутилфенол и ацетон [78].

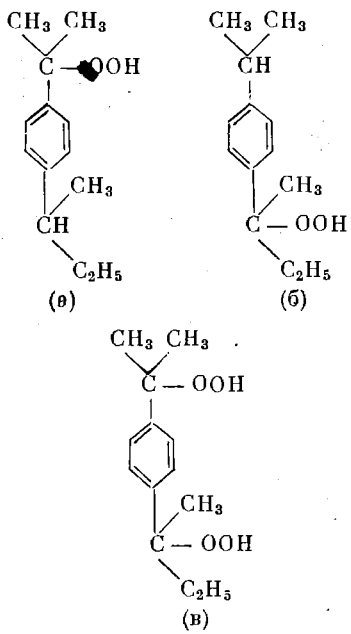
п-Втор.бутилизопропилбензол в присутствии перекисей и гидроперекисей окисляется в жидкой фазе в моно- и дигидроперекиси *п*-втор.бутилизопропилбензола [77]. По данным Цуцуми и Одайра [77], атаке кислородом легче подвергается α-атом углерода изопропильной группы.

По данным С. В. Завгороднего с сотрудниками [257—259], *п*-втор.бутилизопропилбензол при температуре 95, 115 и 120° С в присутствии резината марганца одного или с $Ca(OH)_2$, NaOH, Na_2CO_3, BaO_2 и стеарата натрия очень легко окисляется воздухом даже без особой дополнительной очистки. Как и с другими *п*-диалкилбензолами, окисление имеет небольшой индукционный период, после которого идет быстрое накопление гидроперекиси, затем окисление немного замедляется, концентрация гидроперекиси достигает своего максимума и начинает понижаться, часто очень резко. Окисление при температуре 95—97° С в присутствии одного резината марганца протекает впервые 7 час. со скоростью около 4% гидроперекиси в час. Максимальная концентрация гидроперекиси достигается за 20 час. и составляет 47,5%.

Добавление к резинату марганца гидроокиси кальция позволяет вести окисление первые 5 час. со скоростью 10% гидроперекиси в час и за 10 час. получить гидроперекись с максимальной концентрацией 71%. Если вместо гидроокиси кальция к резинату марганца прибавить соды, то окисление идет еще с большей скоростью. Максимальная концентрация гидроперекиси достигается за 6 час. и составляет 74,7%. Таким образом, щелочные добавки не только ускоряют окисление *п*-втор.бутилизопропилбензола, но и повышают его глубину. Роль их, вероятно, сводится к тому, что они связывают образующиеся при окислении кислые продукты, ингибирующие процесс.

Очень интересно идет окисление *п*-втор.бутилизопропилбензола в присутствии резината марганца с добавками: ацетатом кобальта, гидроокисью кальция и стеаратом натрия при температуре 120° С. В данном случае максимальная концентрация гидроперекиси не превышает 7—8% и достигается за 7 час. После этого содержание гидроперекиси в растворе медленно снижается, а через 50 час. гидроперекись вообще не обнаруживается в реакционной массе. Конечными продуктами такого окисления являются *п*-диацетилбензол с выходом до 60% от теоретического и смесь *п*-втор.бутилацетофенона и *п*-изопропилацетофенона [257].

При сернокислотном расщеплении гидроперекиси *п*-втор.бутилизопропилбензола получаются ацетон, метилэтилкетон, гидрохинон и смесь *п*-изопропилфенола и *п*-втор.бутилфенола. Наличие этих продуктов показывает, что при окислении *п*-втор.бутилизопропилбензола образуются гидроперекиси *п*-втор.бутил-α,α-диметилбензила (а), *п*-изопропил-α-метил-α-этилбензила (б) и дигидроперекись (в). Если судить по выходу ацетона, то атака молекулярного кислорода легче осуществляется на третичный углерод изопропильной группы. Окисление в присутствии резината марганца и различных добавок при температуре 113—115 и 120° С представлено на рис. 31, 32.



Однако в некоторых условиях легче окисляется в гидроперекисную группу третичный α-углерод втор.бутильного радикала. Так, при окислении 26,5 *г* *п*-втор.бутилизопропилбензола, пред-

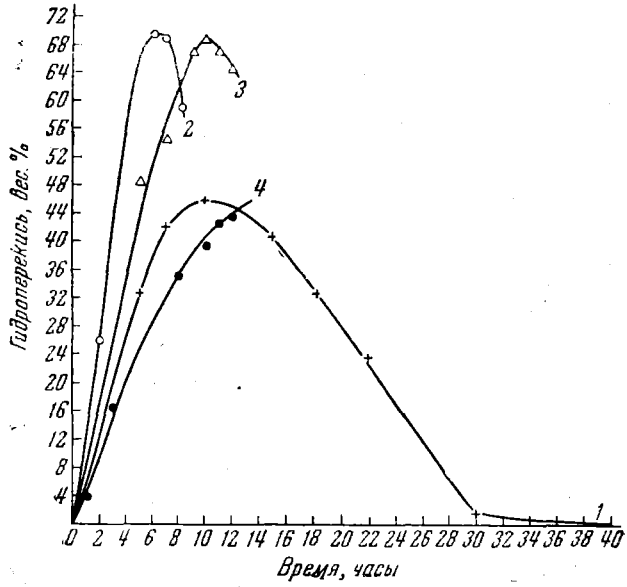


Рис. 31. Автоокисление *n*-изопропилвтор.бутилбензола при температуре 115°С в присутствии резината марганца (*1*), резината марганца и соды (*2*), резината марганца и гидроокиси кальция (*3*), резината кобальта и гидроокиси кальция (*4*).

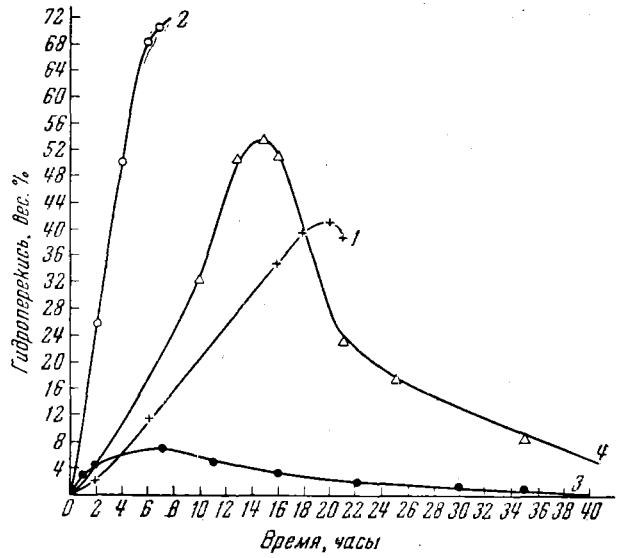


Рис. 32. Автоокисление *n*-изопропилвтор.бутилбензола при температуре 120°С в присутствии едкого натра (*1*), резината марганца и соды (*2*), резината марганца, ацетата кобальта, гидроокиси кальция и стеарата натрия (*3*) и резината кобальта и гидроокиси кальция (*4*).

варительно обработанного серной кислотой, в присутствии 1 *мг* резината марганца и 80 *мг* $Ca(OH)_2$ при 110° С за 15 час. концентрация гидроперекиси достигает 53,9%. При сернокислотном расщеплении ее в качестве основных продуктов получается *п*-изопропилфенол и метилэтилкетон [258—259].

п-Циклогексилизопропилбензол, предварительно очищенный промывкой серной кислотой, сравнительно легко окисляется воздухом в присутствии резината марганца, одного или со щелочными добавками, при температуре 95—120° С. Атака кислорода при этом направлена главным образом на третичный атом углерода изопропильного радикала и заканчивается образованием гидроперекиси *п*-циклогексил-α,α-диметилбензила. Третичный атом углерода циклогексильного радикала в этих условиях труднее окисляется, поэтому гидроперекись кумилциклогексила образуется с незначительным выходом [79]. Как видно из рис. 33, 34, и в данном случае автоокисление протекает с образованием максимальной концентрации гидроперекиси, которая при длительном окислении совершенно исчезает из реакционной смеси с образованием в качестве конечных продуктов *п*-циклогексилацетофенона и *п*-циклогексилфенола.

п-Циклогексилизопропилбензол в присутствии одного резината марганца окисляется менее глубоко, чем в присутствии резината марганца и щелочных добавок. Действие соды и гидроокиси кальция приблизительно одинаково. Например, в присутствии резината марганца и соды максимальное содержание гидроперекиси достигается за 8 час. и составляет 38%; в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция максимальная концентрация гидроперекиси достигается за 10 час. и составляет 36%, тогда как с одним резинатом марганца за 18 час. она достигает только 21% при одинаковых условиях. С наиболее высокой скоростью (около 6% в час) и максимальной концентрацией гидроперекиси 61% автоокисление *п*-циклогексилизопропилбензола протекает в присутствии резината марганца, соды и перекиси бария при температуре 120° С и скорости пропускания воздуха 30 *л/час*. При автоокислении в присутствии едкого натра из реакционной массы в процессе окисления выпадает натриевая соль гидроперекиси в виде белой слизистой массы, которая, подобно соли *п*-трет.бутилизопропилбензола, очень трудно отфильтровывается и промывается.

Своеобразно протекает окисление *п*-циклогексилизопропилбензола в присутствии резината марганца, гидроокиси кальция, ацетата кобальта и стеарата натрия. В этом случае максимальное содержание гидроперекиси в растворе составляет 6% и достигается за 6 час., затем начинает уменьшаться и после 10 час. гидроперекись исчезает из реакционной массы и не обнаруживается на протяжении десятков часов. Продуктами реакции являются *п*-циклогексилацетофенон и *п*-циклогексилфенол. При расщепле-

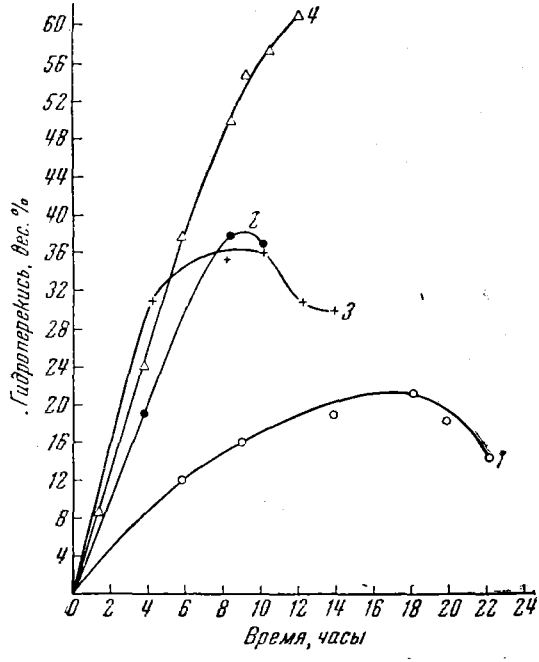


Рис. 33. Влияние щелочных добавок на автоокисление *n*-циклогексилизопропилбензола при 118—120°С и скорости пропускания воздуха 30 *л/час*.

1 — резинат марганца; *2* — резинат марганца и сода; *3* — резинат марганца и гидроокись кальция; *4* — резинат марганца, сода и перекись бария.

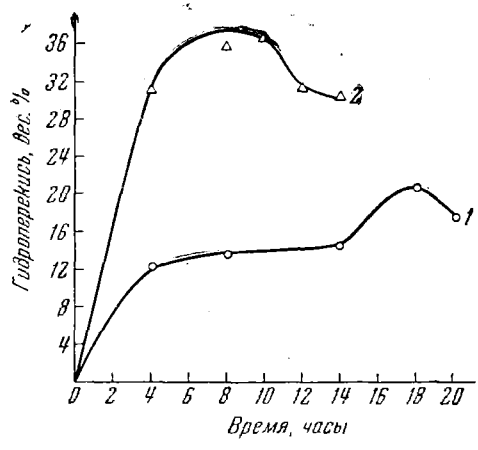


Рис. 34. Влияние температуры на автоокисление *n*-циклогексилизопропилбензола в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция:

1 — 95—100°С; *2* — 118—120°С.

нии гидроперекиси концентрированной серной кислотой образуется *п*-циклогексилфенол и ацетон. *п*-Изопропилфенол выделен только в виде следов. Гидроперекись 61%-ной концентрации имеет n_D^{20} 1,5288 и представляет собой желтоватого цвета жидкость довольно приятного запаха. При перегонке в вакууме (1 *мм*) разлагается.

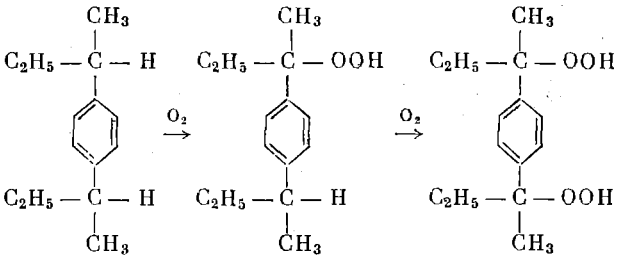
Из диалкилбензолов хорошо изучено жидкофазное окисление *п*-дивтор.бутилбензола, который получается как побочный продукт при производстве втор.бутилбензола и пока не используется промышленностью. Исследованием окисления *п*-дивтор.бутилбензола занимались главным образом японские химики Цуцуми, Одайра, Тории [76, 183], Ямада и Мацумото [260, 261]. Этими авторами показано, что *п*-дивтор.бутилбензол окисляется кислородом без катализаторов, или в присутствии катализаторов с образованием моно- или дигидроперекисей или продуктов более глубокого окисления. При этом особенно легко окисляется одна вторичная бутильная группа. В присутствии воды, соды и стеарата натрия при 80° С и давлении 30 *атм* *п*-дивтор.бутилбензол окисляется с образованием: α,α-диокси-*п*-дивтор.бутилбензола (6,2%), *п*-диацетилбензола (32,6%) и *п*-втор.бутилацетофенона (5,1%). При 95° С в присутствии тех же катализаторов и перекиси бензоила или гидроперекиси исходного углеводорода образуются моно- и дигидроперекись с максимальной концентрацией 39,5%.

В СССР В. В. Федорова и П. Г. Сергеев детально изучили жидкофазное окисление *п*-дивтор.бутилбензола [109, 262]. Ими показано, что в присутствии резината марганца углеводород окисляется со средней скоростью 3—3,5% в час, максимальная концентрация гидроперикиси достигает 48,5%. Авторами определена скорость образования моно- и дигидроперекисей *п*-дивтор.бутилбензола путем периодического определения активного кислорода в реакционной массе и анализа продуктов сернокислотного расщепления.

В. С. Завгородний [107] изучил окисление *п*-дивтор.бутилбензола — побочного продукта опытного производства втор.бутилбензола и синтетических, очищенного серной кислотой и неочищенного, содержащего 3—4% орто-изомера. Окисление проводилось в присутствии резината марганца и различных щелочных добавок при температуре 95—120° С и скорости пропускания воздуха 25—120 *л/час* на 1 моль углеводорода. Найдены условия, при которых *п*-дивтор.бутилбензол можно окислять до концентрации гидроперекиси (условно считая на моногидроперекись) 62,2% или практически нацело превращать в моно- и диацетилбензолы. Причем *п*-диацетилбензол за однократное окисление получается с выходом 57% от теоретического.

На основании полученных данных автор допускает, что окисление *п*-дивтор.бутилбензола протекает ступенчато. Вначале образуется моногидроперекись, и в продуктах реакции отсутствует

дигидроперекись. По достижении определенной концентрации моногидроперекиси атака кислорода направляется на α-углерод второго вторичного бутильного радикала, в результате образуется дигидроперекись. При длительном пропускании воздуха гидроперекиси расщепляются до кетонов. Автоокисление можно представить схемой:



Следовательно, в зависимости от продолжительности окисления и катализаторов можно получать смесь моно- и дигидроперекисей, или моно- и диацетилбензолов. Влияние на скорость и характер окисления *п*-дивтор.бутилбензола щелочных добавок, скорости пропускания воздуха и степени чистоты углеводорода представлено на рис. 35—37 [107].

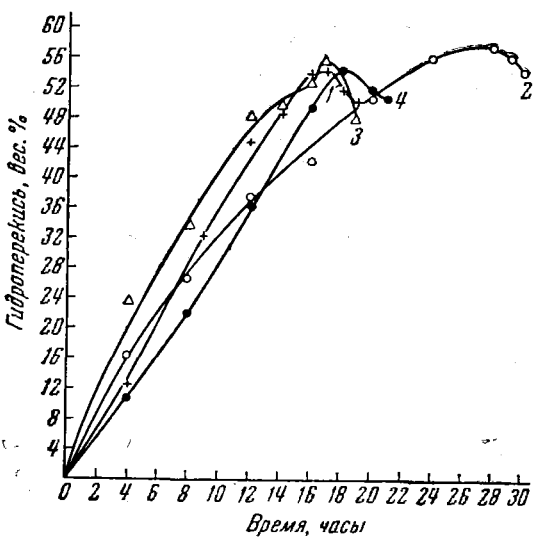


Рис. 35. Влияние щелочных добавок на автоокисление *п*-дивтор.бутилбензола при температуре 118—120°С и скорости пропускания воздуха 30 *л/час*.

1 — резинат марганца; *2* — резинат марганца и гидроокись кальция; *3* — резинат марганца и сода; *4* — резинат марганца и ацетат кобальта.

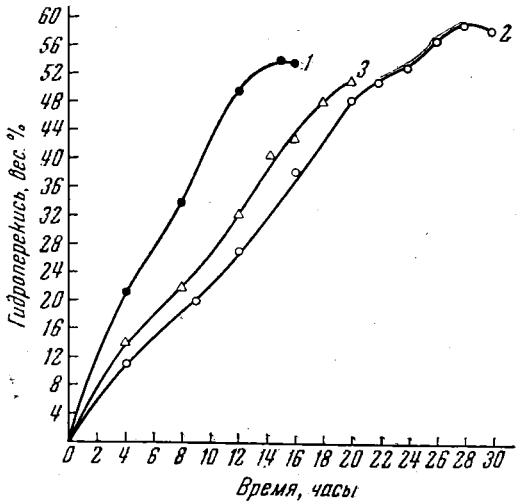


Рис. 36. Автоокисление *п*-дивтор.бутилбензола в присутствии резината марганца и соды при температуре 110—120°С и скорости пропускания воздуха 5 (*1*), 30 (*2*) и 60 (*3*) *л/час*.

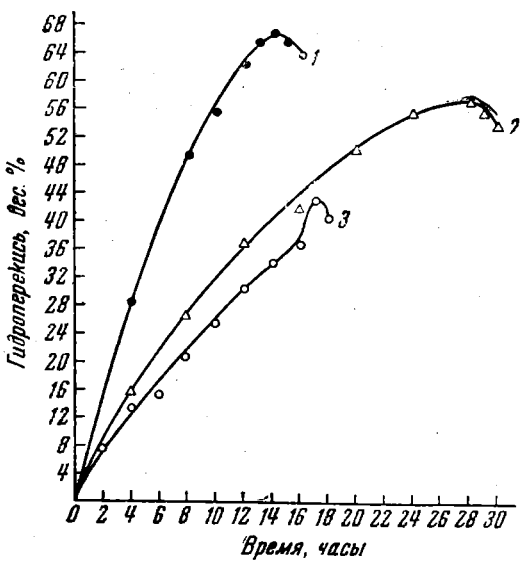


Рис. 37. Автоокисление *п*-дивтор.бутилбензола синтетического чистого (*1*), содержащего 3—4% *о*-изомера (*2*) и выделенного из полибутилбензольных остатков опытного производства (*3*) в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция при температуре 118—120°С.

При окислении *п*-дивтор.бутилбензола в присутствии резината марганца, стеарата натрия, едкого натра и небольших количеств воды концентрация гидроперекиси в растворе за 17 час. достигает 69,2%, затем быстро начинает понижаться, и через 44 часа гидроперекись совершенно не обнаруживается в реакционной смеси. В присутствии тех же катализаторов и ацетата кобальта окисление протекает таким образом, что максимальная концентрация гидроперекиси достигается за 4 часа и составляет 4,5%, через 12 час. она понижается до 1,9% и на этом уровне остается на протяжении 36 час., а через 60 час. перекись полностью исчезает из реакционной массы. При пропускании воздуха в течение 102 час. конечными продуктами окисления являются *п*-втор.бутилацетофенон и *п*-диацетилбензол, выход которых составляет соответственно 39 и 57%, рассчитанный на реакционную массу. Моногидроперекись *п*-дивтор.бутилбензола — светло-желтого цвета жидкость, дигидроперекись — кристаллический продукт.

Окисление триалкилбензолов

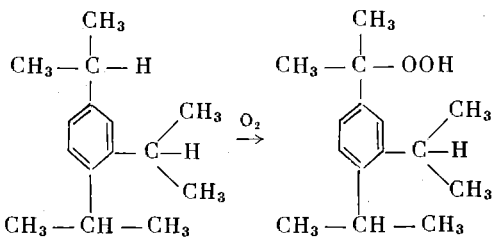
Окисление триалкилбензолов в гидроперекиси, можно сказать, почти не изучено. По литературным данным при длительном воздействии кислорода на псевдокумол и мезитилен получаются соответствующие диметилбензойные кислоты [114, 116]. В последнее время П. Г. Сергееву с сотрудниками [109] удалось окислить мезитилен в присутствии резината марганца в моногидроперекись с максимальной концентрацией за 40 час. 4,13%. Гидроперекись очень нестойкая и легко распадается в ходе окисления, поэтому в продуктах окисления присутствуют также мезитиловый альдегид и мезитиловая кислота.

Из других триалкилбензолов изучено окисление 1,3,5-триизопропилбензола в моно-, ди- и тригидроперекиси [84—86, 263]. Основная цель исследований, как это было подчеркнуто в докладе Профта на годичном собрании химического общества ГДР [264], заключается в окислении углеводорода до тригидроперекиси и расщепление последней в флороглюцин, т. е. осуществить синтез интересного, но малодоступного трехатомного фенола.

Окисление 1,3,5-триизопропилбензола током кислорода в ультрафиолетовом свете, или при 110° С в присутствии небольших количеств концентрированного раствора едкого натра не приводит к желательным результатам вследствие быстрого начала распада продуктов реакции (в первом случае после поглощения 12% требуемого количества кислорода, а во втором 17%). С наилучшим 30%-ным выходом гидроперекись 1,3,5-триизопропилбензола была получена при окислении углеводорода в слабощелочной эмульсии при 85° С. Для устранения индукционного периода рекомендуется применять NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, гидроперекиси. Для получения моногидроперекиси окисление проводится до 30%-ного

превращения; для ди- и тригидроперекисей — до 80—90%-ного превращения (в расчете на моногидроперекись).

Р. Н. Волковым и С. В. Завгородним [86] изучено жидкофазное окисление 1,2,4-триизопропилбензола и 1,3,5-триизопропилбензола. Найдено, что первый окисляется кислородом воздуха в присутствии резината марганца и соды при 110° С до максимальной концентрации гидроперекиси в растворе 53%. При этом автоокислению подвергается только одна отдельно стоящая изопропильная группа, а две группы (расположенные рядом) взаимно блокируют друг друга и практически не окисляются. В результате образуется только моногидроперекись по следующей схеме:



1,3,5-Триизопропилбензол в присутствии резината марганца и соды окисляется кислородом воздуха исключительно быстро. Средняя начальная скорость составляет 20—30% гидроперекиси в час. Так, при окислении 1 моля углеводорода в присутствии 15 *мг* резината марганца и 3 *г* соды при 110° С и скорости пропускания воздуха 1,5 *л/мин* глубина окисления за первые 3 часа достигает 93%, а через 10 час. — 196% (такой скорости автоокисления не отмечено ни для одного алкилбензола). Окисление протекает последовательно с образованием смеси моно-, ди- и тригидроперекисей 1,3,5-триизопропилбензола. В качестве побочного продукта получается также перекись триизопропилбензола.

Имеются указания, правда патентного характера [263], что для получения мета-замещенных фенолов вместо 1,3,5-триизопропилбензола можно окислять в гидроперекиси 1,3,5-триэтилбензол, 1,2-диизопропилтолуол, 1,3,5-тривтор.бутилбензол, 1,3,5-триамилбензол, 1,3,5-трициклопентилбензол и 3,5-дихлоркумол. Полученные при этом гидроперекиси используются для синтеза соответствующих спиртов и ацетилфенолов, а также в качестве компонентов взрывчатых веществ и инициаторов свободнорадикальной полимеризации.

Очень интересные данные были получены при автоокислении изопропил- и втор.бутилксилолов [265, 266]. Так, например, было установлено, что при автоокислении 4-изопропил-*о*-ксилола, 3-изопропил-*о*-ксилола, 2-изопропил-*п*-ксилола, 4-изопропил-*м*-ксилола наряду с обычными продуктами (спиртами, кетонами, кислотами) образуются также γ-лактоны — производные фталида.

В 4-изопропил-*о*-ксилоле изопропильная группа окисляется в 1,8—2,1 раза быстрее двух метильных. Из последних примерно в 1,2 раза легче окисляется радикал, расположенный в пара-положении к изопропильной группе. Выход лактонов составляет около 5% на окисленный углеводород, как это видно из данных табл. 141.

Таблица 141

Автоокисление 4-изопропил-о-ксилола

№ опыта	Взято на 1 моль углеводорода		Температура, °С	Концентрация гидроперекиси, %/часы	Состав реакционной массы после восстановления перекисей, мол. %					
	резината марганца, *мг*	соды, *г*			углеводород	диметилксилилкарбинол	диметилацетофенон	изопропилтолуиловые к-ты	изопропилкарбиноды	изопропилфталид
1	10	1,5	120	8,4/1; 18,0/4; 16,5/6	66,4	14,1	6,3	5,5	6,0	1,0
2	6	3	110	12,5/2; 29,0/6; 23,0/9	51,2	22,8	6,9	11,5	2,5	2,2
3	4	3,5	110	9,4/1; 15,1/2	82,2	11,3	0,2	1,9	3,2	0,6
4	5	4	100	5,3/3; 12,0/7; 16,3/10	71,8	13,8	—	2,3	3,6	0,5
5	170	—	110	7,0/1; 4,0/2; 1,2/4	21,5	24,6	21,0	17,1	6,2	4,1

Примечание. Содержание других продуктов с двумя окисленными группами в опытах 1, 2, и 5 составляло соответственно 0,7; 2,9 и 5,6 мол.%. В последнем опыте в качестве катализатора применялся ацетат кобальта.

3-Изопропил-*о*-ксилол, 2-изопропил-*п*-ксилол и 4-изопропил-*м*-ксилол окисляются в присутствии резината марганца очень медленно. Применение в качестве инициаторов ацетата и изопропилтолуилата кобальта ускоряет процесс, но соли кобальта способствуют быстрому разложению гидроперекисей, а поэтому не удается направить реакцию в сторону преимущественного образования гидроперекисей. Показано, что лактоны с этими катализаторами образуются со значительной скоростью уже на самых ранних стадиях реакции. Были получены в чистом виде следующие лактоны: фталид, 3,3-диметилфталид, 3,3,5-триметилфталид, 3,3,6-триметилфталид, 3,3,7-триметилфталид и 3,3,5-триметил-6-изопропилфталид.

Автоокисление 4-втор.бутил-*о*-ксилола изучалось при 110° С в присутствии резината марганца, едкого натра, гидроокиси кальция соды, стеарата натрия и ацетата кобальта до образования максимальной концентрации гидроперекиси или до полного исчезновения ее из реакционной массы. Установлено, что при действии

кислорода воздуха на 4-втор.бутил-*о*-ксилол окислению подвергаются все три радикала с образованием смеси гидроперекисей: 2-метил-4-втор.бутилбензила, 2-метил-5-втор.бутилбензила и 3,4-диметил-α-метил-α-этилбензила (наличие этих гидроперекисей доказано восстановлением их в соответствующие спирты). При этом вторичный бутильный радикал в присутствии резината марганца, стеарата натрия и гидроокиси кальция окисляется в 2 раза быстрее метильного. При добавлении к указанным инициаторам ацетата кобальта метильная группа окисляется легче вторичной бутильной в 1,3 раза. Наиболее высокая концентрация гидроперекиси (13%) образуется при окислении 4-втор.бутил-*о*-ксилола в присутствии 10 *мг/моль* резината марганца и 1,2 *г* соды.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Окисление углеводородов с разделенными бензольными ядрами

В литературе описано жидкофазное окисление дифенилметана [64, 183], ди-*п*-толилметана [267], 1,1-дифенилэтана [16, 20, 268—272], 1-фенил-1-*п*-толилэтана, 1-фенил-1-*п*-этилфенилэтана, 1-фенил-1-*п*-изопропилфенилэтана, 1-фенил-1-*п*-трет.бутилфенилэтана, 1,1-ди-*п*-толилэтана, 1,1-дифенилпропана [21, 89], 1,1-дифенилбутана, 1,1-дифенилпентана, 1,1-дифенилгексана, трибензилметана, три-(β-фенилэтил)метана, 1,2-дифенилэтана, 1,3-дифенилпропана, 1,4-дифенилбутана, 1,5-дифенилпентана и 1,6-дифенилгексана [272, 273]. Для окисления рекомендуются те же катализаторы, что и для алкилбензолов. Простейший из этих углеводородов дифенилметан окисляется сравнительно медленно. Причем в присутствии воды, соды и стеарата натрия при 90° С образуется дифенилкарбинол с выходом до 12% [183].

Наиболее широко изучено окисление 1,1-дифенилэтана, что, вероятно, можно объяснить легкостью выделения гидроперекиси этого углеводорода и ее высокими инициирующими свойствами для низкотемпературной сополимеризации дивинила со стиролом. При пропускании кислорода через 1,1-дифенилэтан со скоростью 6—8 *мл/мин* при 65—70° С концентрация гидроперекиси достигает 28,5%. Гидроперекись можно выделить в виде кристаллов или не выделяя разложить серной кислотой на фенол и ацетофенон [269].

М. С. Эвентова с сотрудниками [271] изучила окисление 1,1-дифенилэтана при температуре 175° С и нашла, что скорость окисления при этих условиях составляла 28,9% за 3 часа. При этом были получены продукты более глубокого окисления (гидроперекись разлагается выше 120°), однако автор считает, что и при данных условиях окисление идет через образование гидроперекиси.

Т. И. Юрженко и В. А. Пучин [268] разработали технический метод окисления 1,1-дифенилэтана в гидроперекись в присутствии 0,5% гидроперекиси дифенилэтана и 0,05% NaOH при 95—100° С. По этому методу за 25—30 час. образуется гидроперекись с концентрацией 32—35%. При стоянии реакционной массы в течение 2—3 суток до 64% гидроперекиси выпадает в осадок и может быть легко отделена.

Аналогично протекает окисление 1,1-дифенилпропана через образование гидроперекиси строения $(C_6H_5)_2(C_2H_5)COOH$ [271].

Подобным образом окисляются кислородом в соответствующие гидроперекиси в присутствии 0,1 *N* NaOH и другие, указанные выше 1-фенил-1-алкилфенилэтаны, хотя и значительно медленнее, чем третичные алкилбензолы (0,25—0,35% гидроперекиси в час). Гидроперекиси их можно легко выделить и очистить хромотографически с помощью Al_2O_3. На примере жидкофазного окисления 1,1-дифенилбутана, 1,1-дифенилпентана и 1,1-дифенилгексана показано, что способность указанного типа углеводородов к окислению возрастает с увеличением С-атомов в цепи независимо от четности и нечетности С-атомов. Но углеводороды этого ряда менее устойчивы к окислению, чем углеводороды ряда 1,6-дифенилгексана [272].

Трифенилметан окисляется кислородом в гидроперекись, которая может быть получена также из хлористого трифенилметила и перекиси водорода [87, 88, 274].

Метилциклогексилфенилметан (I), дициклогексилфенилметан (II), дифенилциклогексадиенилметан (III) и циклогексилиденциклогексилфенилметан (IV) окисляются в гидроперекиси [275]. Скорость окисления возрастает в ряду II, I, IV и III. На основании продуктов восстановления и кислотного расщепления гидроперекисей установлено, что окисление идет не только по центральному метановому углероду, связанному с циклогексильными и фенильными радикалами, но также и по первому и второму С-атомам циклогексильного радикала. Поэтому образуются смеси гидроперекисей с концентрацией в растворе от 7% и выше.

В случае жидкофазного окисления трибензилметана и три-(β-фенилэтил)метана при 175° С, несмотря на наличие в алифатической цепочке третичного атома углерода, атака кислорода направлена на α-углеродные атомы, непосредственно связанные с бензольным ядром [276, 277]. В результате образуются α,α′-дигидроперекиси, которые расщепляются на бензойную, уксусную и муравьиную кислоты. Эта же закономерность наблюдается и при жидкофазном окислении 1,2-дифенилэтана, 1,3-дифенилпропана, 1,4-дифенилбутана, 1,5-дифенилпентана и 1,6-дифенилгексана. В приведенном ряду дифенилпарафинов склонность к окислению возрастает с увеличением молекулярного веса. Углеводороды с нечетным числом атомов углерода в алифатической цепочке более

устойчивы к окислению, чем углеводороды с четным числом С-атомов.

П. М. Кузнецов и П. Г. Иванов [273] сконструировали поточно-циркуляционную установку для исследования кинетики окисления углеводородов молекулярным кислородом и установили оптимальные условия для окисления целого ряда дифенил- и дициклогексилпарафинов и показали, что скорость реакции окисления уменьшается при увеличении скорости циркуляции кислорода выше 24—25 *мл/мин* и температуры выше 140—160° С.

Окисление углеводородов с конденсированными бензольными ядрами

На сегодняшний день изучено окисление в гидроперекиси некоторых алкилнафталинов, алкилгидронафталинов, алкилдифенилов и других ароматических углеводородов с конденсированными бензольными ядрами.

β-Метилнафталин в присутствии органических перекисей, в частности дитрет.бутилперекиси, окисляется в гидроперекись, которая при кислотном расщеплении превращается в β-нафтол и формальдегид [120].

β-Изопропилнафталин при жидкофазном окислении кислородом или газами, содержащими кислород, в присутствии гидроперекисей, карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов, линолеата кобальта или перекисей образует гидроперекись с перекисной группой при α-углеродном атоме изопропильной группы [130, 278—280]. В смеси α- и β-изопропилнафталинов β-изомер окисляется значительно легче, чем α-изомер [92]. При окислении технического изопропилнафталина в присутствии NaOH и $(CH_3)_3COOH$ кислородом при 84—92° С концентрация гидроперекиси через 24 часа достигает 27,3%, через 64 часа повышается до 40,1%. Выход гидроперекиси, выделенной через натриевую соль, составляет 86,7%.

1,4-Дигидронафталин [40, 281] и 1-метил-1,2-дигидронафталин [282] окисляются в жидкой фазе в соответствующие гидроперекиси.

Тетралин легко окисляется в гидроперекись [4,93—95]. И. И. Чижевская и З. Б. Идельчик [283] предложили ускоренный метод получения гидроперекиси тетралина окислением его в присутствии 0,01% стеарата марганца или стеарата кобальта. Хорошо окисление тетралина протекает при 60—80° С и нормальном или повышенном давлении при одновременном освещении реакционной смеси источником, дающим излучение в красной и желтой областях видимого спектра, в присутствии хлорофилла, обладающего сенсибилизирующим действием [284].

При пропускании воздуха через технический тетралин, содержащий 0,1% свободного от меди хлорофилла слоем высотой 5 *мм* при 70—75° С через 24 часа, содержание гидроперекиси достигает 37% [284]. В аналогичных условиях без катализатора или в присут-

ствии стеарата марганца содержание гидроперекиси составляет 17 и 27% соответственно. При окислении технического тетралина, содержащего 0,1% стеарата магния, кислородом воздуха при 70—75° С в термостатированных трубках из латуни, меди, монельметалла, V_2A-стали и железа за 50 час. 1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-гидроперекись получается с выходами соответственно 37,5; 36,0; 35,2; 29,4 и 21,1% к продуктам окисления. В посеребренной термостатированной трубке выход гидроперекиси составляет 35,6% [285].

1-Метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин [93, 96, 97], 1-этилтетралин, 1,4-диметилтетралин и 1,4-диэтилтетралин [98] в присутствии различных катализаторов, например соды, легко окисляются в гидроперекиси.

Декалин окисляется в жидкой фазе в 9-гидроперекись декалина [99, 286].

Смесь цис- и транс-декагидронафталинов (90% цис-изомера) при окислении кислородом воздуха (300 *л/час*) при 170° С и 2,5—3 *атм* в присутствии олеатов кобальта, марганца и цинка дает продукты, содержащие 80% твердой гидроперекиси [101].

Сравнительно легко окисляются молекулярным кислородом в гидроперекиси алкилдифенилы в присутствии перекисей и гидроперекисей. При окислении, например 4-изопропилдифенила, в присутствии дитрет.бутилперекиси и $NaHCO_3$ при 148—153° С к концу первого часа содержание гидроперекиси изопропилдифенила составляет 32,8%, а после 2 час. доходит до 34,6%. Аналогично была получена гидроперекись 3-изопропилдифенила. В присутствии серной кислоты первая расщепляется в 4-фенилфенол, а последняя в 3-фенилфенол [287].

Смесь *м*- и *п*-изопропилдифенилов при окислении воздухом в присутствии гидроокиси кальция при 165—170° С за 24 часа превращается на 35,8% в α-дифенилацетофенон и 11,9% в диметил-4-дифенилкарбинол [288].

п-Втор.бутилдифенил в присутствии резината марганца и гидроперекиси кумола окисляется воздухом в гидроперекись, концентрация которой через 32 часа достигает 22% [289].

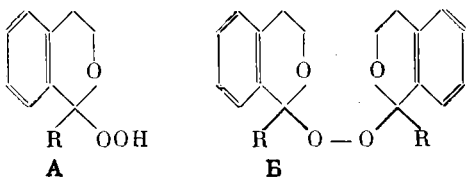
Ароматические углеводороды с более конденсированными системами и некоторые их производные способны подвергаться автоокислению с образованием соответствующих гидроперекисей. Описано окисление в гидроперекиси индана [27, 100], 1,3,3-триметилиндана [102, 290], гидриндана [27, 97], флуорена [96], 1,2,3,4,10,11-гексагидрофлуорена [104], октогидроантрацена [103], тетрагидроаценафтена или тетрафена [106], изо- и диизохромана [105, 291], алкилизохроманов [292], симм.- и несимм. гексагидропирена [293].

1,2,3,4,10,11-Гексагидрофлуорен при жидкофазном окислении при 40—50° С в течение 120—130 час. образует 11-гидроперекись 1,2,3,4,10,11-гексагидрофлуорена с выходом 76%.

При автоокислении тетрагидроаценафтена (тетрафтена) при 60—80° С в стеклянной колбе образуется перекись дитетрафтенила-

и небольшие количества тетрафтенона-5, который, вероятно, является продуктом самопроизвольной дегидратации промежуточной гидроперекиси тетрафтена-5. При продувании тетрафтена кислородом в кварцевом сосуде при 40° С образуется гидроперекись тетрафтенила-11. Многодневное нагревание равных количеств гидроперекиси тетрафтенила и тетрафтенола-11 при 40—45° С приводит к образованию перекиси дитетрафтенила [106].

Изохроман, 1-метилизохроман, 1-изопропилизохроман и 1-бензилизохроман легко окисляются на свету в соответствующие гидроперекиси [105]. Причем, гидроперекиси изохромана (А, R = H) и 1-метилизохромана (А, R = CH_3) при действии H_2SO_4 превращаются в димерные перекиси типа Б:



Аналогичные перекиси 1-этилизохромана и 1-циклогексилизохромана, а также ди-(5,6-бензоизохромил-1)перекись получаются непосредственным самоокислением соответствующих изохроманов без выделения промежуточных веществ. Гидроперекиси 1-изопропилизохромана и 1-бензилизохромана не димеризуются, а 1-фенилизохроман вообще не окисляется в подобных условиях.

Симметричный и несимметричный гексагидропирен, 1,2,3,4,5,8,9,10,11,16-декагидропирен и гексадекагидропирен подвергаются автоокислению. Особенно легко подвергается автоокислению при кратковременном действии кислорода 1,2,3,4,5,8,9,10,11,16-декагидропирен с образованием 1,2,3,4,5,8,9,10,11,16-декагидропиренил-11-гидроперекиси, а при длительном окислении ди-(1,2,3,4,5,8,9,10,11,16-декагидропиренил-11) перекиси [293].

Стероидные соединения с изолированными двойными связями в присутствии фотосенсибилизатора легко превращаются в гидроперекиси [294, 295]. Так, при облучении ртутной лампой в токе кислорода холестерина и гематопорфирина образуется 5-α-гидроперекись холестерина с выходом 49,2% [294]. Фотоокисление Δ^5-холестенона-3 в присутствии тетраиодиддихлорфлуоресцеина в смеси бензола и метилового спирта при облучении натриевой лампой приводит к образованию канцерогенной 6-β-гидроперекиси Δ^5-холестенона-3 с выходом 9,3%. Это наводит на мысль о связи канцерогенных стероидных гидроперекисей с раковыми заболеваниями, вызываемыми ультрафиолетовым облучением.

Эргостерин при облучении ультрафиолетовым светом в присутствии 1,8-диоксиантрахинона образует гидроперекись с выходом 33% [294]. Получены гидроперекиси прегненолона.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Окисление алкилгалоидбензолов

В. Г. Вахтин и С. В. Завгородний изучили жидкофазное окисление *п*-изопропилфторбензола и *п*-циклогексилфторбензола кислородом воздуха в присутствии резината марганца, ацетата кобальта и NaOH в соответствующие гидроперекиси [296]. Как показали исследования, алкилгалоидбензолы медленнее окисляются и образуют гидроперекиси с более низкими максимальными концентрациями, чем алкилбензолы. Так, при окислении 30,7 *г* *п*-изопропилфторбензола в присутствии 100 *мг* едкого натра при 110° С в течение 2 час. и при последующем добавлении 20 *мг* ацетона кобальта и 0,8 *мг* резината марганца через 27 час. максимальная концентрация гидроперекиси была равна 23,2% и после 33 час. снизилась до 19,5%. 50,5 *г* *п*-циклогексилфторбензола, 43 *мг* NaOH, 11,2 *мг* ацетата кобальта, 3 *мг* резината марганца после 10 час. образуют гидроперекись с максимальной концентрацией 12%, а через 30 час. гидроперекись исчезает из реакционной массы. Конечными продуктами такого окисления были получены *п*-фторбензойная кислота с выходом 57% и глутаровая кислота с выходом 10%.

п-Изопропилхлорбензол в присутствии гидроперекиси кумола и 0,5% раствора NaOH при 90° окисляется в гидроперекись [297]. Таким же способом окисляют в соответствующие гидроперекиси 4-хлор-, 2-хлор-, 4-метил-, 3-хлор-, 4-изопропил и 2,4-дихлоризопропилбензолы.

Окисление кислородсодержащих ароматических соединений

Из кислородсодержащих соединений изучено окисление в гидроперекиси *п*-метилацетофенона [13], *п*-изопропилацетофенона [12, 15], *м*-изопропилацетофенона [82], *п*-втор.бутилацетофенона [109], метиловых эфиров феноксиуксусной [14], толуиловой [298] и 9-фенилундекановой кислот [299], некоторых спиртов [300, 301] и алкилфенолов [90, 302].

п-Метилацетофенон в присутствии бензойнокислого никеля окисляется кислородом воздуха за 20 час. до концентрации гидроперекиси 2%, но последняя является очень нестойкой, поэтому в качестве конечного продукта получается *п*-ацетилбензойная кислота с выходом 70% за 56 час. Метиловый и этиловый эфиры феноксиуксусной кислоты при подобном окислении превращаются в эфиры фенилглиоксалевой кислоты [14].

Диметиловый и диэтиловый эфир цис-формы 3,6-дифенил-Δ^4-циклогексендикарбоновой-1,2 кислоты окисляются в 5-гидроперекись диметилового и соответственно диэтилового эфира 3,6-дифенил-Δ^4-циклогексендикарбоновой-1,2 кислоты [303].

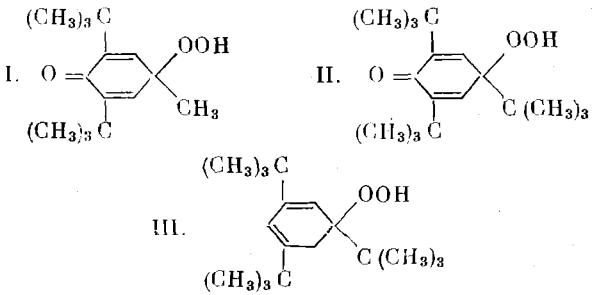
п-Изопропилацетофенон в присутствии бензойнокислого никеля при 110° С окисляется воздухом за 9,5 часа на 27,5% [12], а в присутствии $Ca(OH)_2$ и азо-бис-изобутиронитрила при 90° С концентрация гидроперекиси *п*-ацетил-α,α′-диметилбензила за 16 час. достигает 33% [82]. Аналогично *м*-изопропилацетофенон окисляется в соответствующую кристаллическую гидроперекись, которая, так же как и гидроперекись *п*-изопропилацетофенона, серной кислотой расщепляется в кетофенолы, используемые в синтезе лекарственных веществ. Метиловый эфир 9-фенилундекановой кислоты в присутствии натриевой соли гидроперекиси кумола при 100° С окисляется по схеме:

$$CH_3-\underset{}{\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}}H(CH_2)_8COOCH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{OOH}{\underset{|}{C}}}}-(CH_2)_8COOCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CO(CH_2)_8COOCH_3 + C_6H_5OH$$

Фенолы, как известно, ингибируют автоокисление и, как будет показано ниже, триалкилфенолы в системе автоокисления изопропилбензола сами частично окисляются в производные 4-оксиарилалкилкетонов и 4,4-диоксидибензила [304].

Биккель и Гереман [90] показали, что 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенол и 2,4,6-тритрет.бутилфенол при 25—40° С в атмосфере кислорода в щелочной среде образуют гидроперекиси с выходом 75%. При этом 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенол образует одну гидроперекись строения (I), а 2,4,6-тритрет.бутилфенол дает две гидроперекиси структур (II) и (III):



Окисление алкилнитробензолов

о-Нитроэтилбензол [305] в присутствии $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3 и MnO_2 обычно окисляется в *о*-нитробензойную кислоту. *п*-Нитроизопропилбензол в присутствии бензоата никеля при 100° С окисляется воздухом в гидроперекись, концентрация которой за 55 час. достигает 38,5%. Гидроперекись в чистом виде при длительном стоянии на свету постепенно темнеет, при нагревании до 150—

160° С разлагается со вспышкой и выделением сажи [11, 80], при продувании кислорода через *п*-нитроизопропилбензол в присутствии едкого натра при 130° С после 15 час. выход гидроперекиси составляет 89,6%. 100 *г* *п*-нитроизопропилбензола, 3,1 *г* 97,6%-ной $C_6H_5(CH_3)_2OOH$ и 200 *г* 0,5%-ного водного NaOH при окислении кислородом в течение 54 часов при 90° С дают 75 *г* $n\text{-}NO_2C_6H_4C(CH_3)_2 — OOH$ [81].

Аналогичным способом были получены следующие гидроперекиси: 4,3-$CH_3(O_2N)C_6H_3C(CH_3)_2OOH$, $n\text{-}O_2NC_6H_4C(CH_3)_2OOH$ и др. [306].

Перечисленные гидроперекиси в кислой среде легко разлагаются на соответствующие нитрофенолы, ароматические кетоны и альдегиды.

п-Нитротолуол при окислении воздухом под давлением в присутствии нафтенатов марганца и кобальта образует *п*-нитробензойную кислоту с выходом 55—75% [307].

Галоидмагнийарилы, например, *п*-бромфенилмагнийбромид, фенилмагнийбромид и мезитилмагнийбромид окисляются кислородом при низких температурах в гидроперекиси с выходом соответственно 9,3; 5,2 и 3% [308].

ВЫДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

В практике пользуются самыми разнообразными методами выделения гидроперекисей из реакционной массы в чистом или высококонцентрированном виде. Однако наиболее распространенным методом выделения гидроперекисей из смесей является переведение их в натриевые соли. Таким методом удается выделить в довольно концентрированном виде даже малостойкие гидроперекиси толуола, ксилолов и мезитилена [51].

Для концентрации гидроперекисей часто используется метод перегонки с водяным паром. При этом с водяным паром обычно отгоняется значительная часть неокислившегося исходного углеводорода, а в колбе остается более концентрированная гидроперекись [183, 309].

Стойкие гидроперекиси выделяют перегонкой продуктов в низком вакууме. Так, перегонкой гидроперекиси циклогексилбензола при давлении 0,1 *мм* был получен препарат, содержащий 90,53% гидроперекиси циклогексилбензола [51]. Применяют экстрактивную перегонку смесей [310, 311], или обработку перекисью водорода в присутствии минеральных кислот [312].

Когда имеют дело со смесями гидроперекисей, то для их разделения вначале продукты окисления обычно обрабатывают щелочными растворами различной концентрации, а дальше из щелочных растворов гидроперекиси извлекают селективной экстракцией летучими, несмешивающимися с водой растворителями, например CH_2Cl_2, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, $(C_2H_5)_2O$ и др. Так можно разделить пер-

вичную и третичную гидроперекиси цимолов [313], *п*- и *м*-диизопропилбензолов [314].

Для выделения и очистки гидроперекисей часто применяют хромотографический метод, который особенно удобен для выделения кристаллических гидроперекисей, например 1,1-дифенилэтана [89].

Когда гидроперекись является кристаллической и может хотя бы частично выпадать в осадок (например, дигидроперекиси *п*- и *м*-диизопропилбензолов и *п*-дивтор.бутилбензола), то ее отфильтровывают из охлажденной реакционной смеси и хорошо промывают петролейным эфиром [75, 315]. Если желают полностью извлечь дигидроперекись, то фильтрат обрабатывают при низких температурах бензолом или петролейным эфиром, после чего снова отделяют выпавшую в осадок дигидроперекись, а остаток затем обрабатывают едкой щелочью и гидроперекись выделяют через натриевую соль [249].

МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Вопросам механизма и скорости жидкофазного окисления углеводородов вообще и, в частности, алкилароматических углеводородов молекулярным кислородом в гидроперекиси посвящено значительное число исследований, результаты которых рассмотрены в обзорах [59, 132, 316]. Однако пока отсутствует единое мнение о всех стадиях механизма, что можно объяснить чрезвычайной сложностью этой реакции [33].

Было сделано много попыток найти связь между строением алкилароматических соединений и их реакционной способностью по отношению к кислороду и установить закономерности процесса их окисления [67, 114, 115, 119, 317—319]. Но так как отдельные исследователи применяли в своих работах углеводороды различной чистоты и о реакционной способности их по отношению к кислороду судили на основании данных о продуктах окисления или по поглощенному кислороду, то и выводы часто были несовпадающими. Это становится понятным, если учесть, что на скорость окисления огромное влияние оказывает чистота окисляемого продукта, и что кислород расходуется не только для образования первичных продуктов окисления — гидроперекисей, но участвует и во многих вторичных реакциях.

В основе механизма жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов, как отмечено выше, лежит перекисная теория А. Н. Баха [34], развитая позже Н. П. Семеновым [35] в теорию свободнорадикального цепного взаимодействия. Одним из характерных свойств реакции автоокисления является высокая чувствительность ее к различным примесям, способным взаимодействовать с активными свободными радикалами и, таким образом,

обрывать реакционные цепи. Механизм окисления одного из наиболее хорошо изученных углеводородов — изопропилбензола в присутствии солей марганца как радикально цепной [320—323] можно представить такими уравнениями:

1. $$C_6H_5C(CH_3)_2-OOH + Mn^{2+} \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} + HO^- + Mn^{3+}$$

2. $$C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} + C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2-OH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

3. $$C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2-OO^{\cdot}$$

4. $$C_6H_5C(CH_3)_2-OO^{\cdot} + C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2-OOH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

Как видно из приведенных схем, основным стабильным продуктом первоначального окисления является гидроперекись изопропилбензола [324]. В качестве побочного продукта получается диметилфенилкарбинол, снижающий скорость реакции окисления. Ведет цепную реакцию фенилизопропильный радикал, образующийся по уравнению [2]. Роль катализаторов — солей марганца заключается в расщеплении образующейся гидроперекиси.

Как показали Хок и Кропф [190], окисление изопропилбензола в присутствии PbO_2 и гидроперекиси кумола может протекать одновременно по разным механизмам.

При добавлении к реакционной смеси NaOH наряду с образованием радикалов имеет место образование ионов, что приводит к повышению выхода диметилфенилкарбинола до 40%. С добавлением Na_2O_2 увеличивается процент превращения изопропилбензола в ацетофенон до 33%. Выход последнего возрастает также при добавлении ZnO, Al_2O_3 и MnO_2 (до 34—42%). Кислые окислы V_2O_5, MoO_3 резко снижают процент превращения изопропилбензола.

Радикально-цепной механизм окисления втор.бутилбензола, включающий зарождение, развитие и обрыв цепей, можно представить такими реакциями [325].

А. Зарождение реакционных цепей

1. $C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}(CH_3)C_2H_5 + HO_2\cdot$

2. $C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)-OOH \rightarrow C_6H_5CO\cdot(CH_3)C_2H_5 + HO\cdot$

3. $2C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)-OOH \rightarrow C_6H_5COO\cdot(CH_3)C_2H_5 \quad C_6H_5CO\cdot(CH_3)C_2H_5 + H_2O$

4. $C_6H_5C(CH_3)(CH_3)OOH + Mn^{2+} \rightarrow C_6H_5CO\cdot(CH_3)C_2H_5 + Mn^{3+} + HO^-$

5. $C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)-OOH + Mn^{3+} \rightarrow C_6H_5COO\cdot(CH_3)C_2H_5 + Mn^{2+} + H^+$

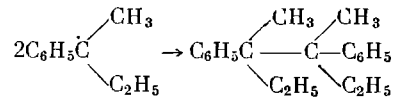
Б. Развитие цепей

6. $C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5 + R\cdot \rightarrow RH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)C_2H_5$

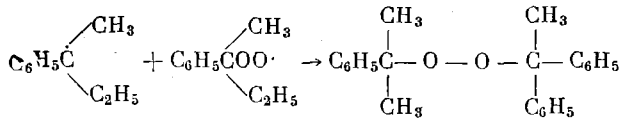
7. $C_6H_5\dot{C}(CH_3)C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5COO\cdot(CH_3)C_2H_5$

8. $C_6H_5COO\cdot(CH_3)C_2H_5 + C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)-OOH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)C_2H_5$

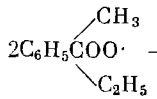
В. Обрыв цепей



9. $2C_6H_5\dot{C}(CH_3)(C_2H_5) \rightarrow C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)-C(CH_3)(C_2H_5)-C_6H_5$



10. $C_6H_5\dot{C}(CH_3)(C_2H_5) + C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)OO^{\cdot} \rightarrow C_6H_5C(CH_3)(CH_3)-O-O-C(CH_3)(C_6H_5)-C_6H_5$



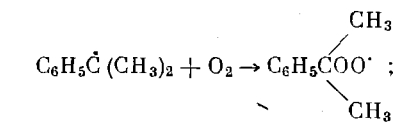
11. $2C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)OO^{\cdot} \rightarrow$ стабильные продукты.

Обрыв цепей, помимо рекомбинации свободных радикалов, может протекать путем связывания радикалов побочными продуктами превращений самого алкилбензола, а также примесей.

Лоранд и Эдуард [226] для жидкофазного окисления *п*-ксилола в присутствии перекиси дитрет.бутила (источника свободных радикалов) дают следующую схему, включающую параллельно идущую реакцию образования 4,4-диметилбензила путем соединения свободных радикалов метилбензила: $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO^{\cdot} \rightarrow 2CH_3COCH_3 + 2CH_3^{\cdot}$; $n\text{-}CH_3C_6H_4CH_3 + (CH_3)_3CO^{\cdot}$ или $CH_3^{\cdot}) \rightarrow CH_3C_6H_4CH_2^{\cdot} + (CH_3)_3COH$ (или CH_4); $CH_3C_6H_4CH^{\cdot}{}_2 + O_2 \rightarrow CH_3C_6H_4CH_2OO^{\cdot}$; $CH_3C_6H_4CH_2OO^{\cdot} + n\text{-}CH_3C_6H_4CH_3 \rightarrow n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2-OOH + n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2^{\cdot}$; $2\ n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2^{\cdot} \rightarrow n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3\text{-}n$.

Побочными продуктами в этой реакции являются также *п*-толуиловый альдегид, *п*-толуиловая кислота, *п*-метилбензиловый спирт и др.

Б. В. Ерофеев с сотрудниками [326] изучил кинетику окисления кумола в смеси с CH_3COOH, $(CH_3)_2CHCOOH$ и $C_{17}H_{35}COOH$ в присутствии ацетата кобальта и показал, что добавки до 1% указанных кислот увеличивают скорость окисления. Одновременно с ростом концентрации кислот растет количество CO_2, причем по крайней мере часть CO_2 образуется за счет декарбоксилирования введенных кислот, что авторы объясняют наличием сопряженного декарбоксилирования при одновременном автоокислении углеводородов по схеме:



$C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)(CH_3)OO^{\cdot}$;

$$C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\cdot} + RCOOH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2-OOH + RCOO^{\cdot};$$

$$RCOO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + CO_2;\quad R^{\cdot} + C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2;$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot};\quad ROO^{\cdot} + C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 + RCOOH$$

Г. А. Разуваев с сотрудниками [327] изучили кинетику окисления кумола кислородом воздуха в присутствии резината марганца и ряда других веществ и установили, что реакция является автокаталитической. Это подтверждается сокращением индукционного периода при предварительном добавлении гидроперекиси кумола (до 0,2%) к исходному кумолу. Еще большее ускорение индукционного периода наблюдается при добавлении натриевой соли гидроперекиси кумола, что согласуется с многочисленными наблюдениями об ускоряющем действии гидроокисей и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов. Введение малых количеств резината марганца (до 36 *мг/л*) тоже приводит к сокращению индукционного периода и росту скорости образования гидроперекиси. Дальнейшее увеличение концентрации резината марганца вызывает постепенное понижение скорости накопления гидроперекиси вследствие способности резината марганца не только ускорять, но и расщеплять гидроперекись кумола.

Многие вещества замедляют или ингибируют процесс автоокисления. К числу веществ, сильно ингибирующих окисление изопропилбензола, относятся прежде всего фенолы, кислоты, тиофенолы, спирты, амины. Действие их представляет довольно сложный процесс и заключается, вероятно, в обрыве цепи. По мнению многих исследователей, первой стадией реакции ингибирования является отрыв подвижного водорода от кислорода или азота ингибитора перекисным радикалом по схеме:

$$ArOH + RO_2^{\cdot} \rightarrow ArO^{\cdot} + ROOH$$

$$ArNHR + RO_2^{\cdot} \rightarrow Ar\dot{N}R + ROOH$$

Бузер и др. [328, 329] считают первой стадией ингибирования образование комплекса ингибитора с перекисным радикалом $R\dot{O}_2$ и последующее его расщепление. Особенно сильное замедляющее влияние на окисление оказывают фенол и HCOOH; уже при содержании их 0,002 мол. % реакция замедляется в 2 раза [327]. Хей и Уотерс [304] исследовали автоокисление изопропилбензола в присутствии ингибиторов — триалкилфенолов и установили, что в процессе реакций около 2% триалкилфенолов окисляются в производные 4-оксиарилалкилкетонов и 4,4-диоксидибензила.

По мнению Бахарда [330], ингибирующее действие моно- и дисульфидов на автоокисление сквалена при 75° С обусловлено образованием в ходе окисления сульфоксидов и тиосульфатов, ингиби-

рующее действие которых значительно сильнее, чем исходных сульфидов. Активность сульфоксидов типа RSOR′ как антиокислителей зависит от природы радикалов R и R′, причем длинные алкильные заместители проявляют более высокую активность. Активность тиосульфатов RSOSR′ меньше зависит от природы R и R′, но диалкильные производные более активны, чем диарильные.

К. И. Иванов и Е. Д. Вилянская [331] показали, что жидкофазное окисление нефтяных углеводородов молекулярным кислородом при введении источников свободных радикалов до или после процесса полностью ингибируется замедлителями типа *п*-оксидифениламина и 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенолом, ибо эти вещества взаимодействуют с радикалами $R^{\cdot}$, давая неактивные продукты. При инициировании окисления радикалами $RO_2^{\cdot}$ гидроперекиси кумола в присутствии трехвалентного кобальта эффективными ингибиторами являются вещества типа 4,4-диаминодифенилсульфид, так как они взаимодействуют как с $RO_2^{\cdot}$, так и с гидроперекисями ROOH, тогда как 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенол взаимодействует с $RO_2^{\cdot}$, но не реагирует с гидроперекисью, поэтому только тормозит реакцию, не ингибируя ее полностью.

Диметилфенилкарбинол является более слабым ингибитором окисления изопропилбензола, чем фенол и кислоты [327]. Еще слабее действуют диизопропилбензол, ацетофенон и циклогексен. Бензол, толуол, этилбензол, *п*-цимол, ацетон и хлорбензол практически не влияют на скорость реакции даже при концентрации 4 мол. %. Наиболее сильно замедляет окисление SO_2. При концентрации SO_2, равной 0,001 объемн. %, реакция полностью останавливается. Меньшее влияние оказывают Cl_2, HCl и H_2S. Сильно отравляют реакцию твердые Fe_2O_3 и $FeCl_3$, а также $NiSO_4$ и $CuSO_4$. Окислы CuO и Cr_2O_3 в начальной стадии ускоряют реакцию, но затем содержание гидроперекиси кумола почти не повышается.

Как показали исследования окисления дибензила [332] при 110, 130, 140 и 150° С, в начальной стадии среди продуктов реакции обнаруживаются только перекиси. Кривые образования их практически совпадают с кривыми поглощения кислорода, что является прямым доказательством образования моногидроперекиси дибензила. Другие соединения образуются в результате распада этой гидроперекиси и последующего окисления образовавшихся продуктов. Предлагается следующая схема радикально-цепного механизма окисления дибензила:

$$1.\quad C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}HCH_2C_6H_5 + HO_2^{\cdot}$$

$$2.\quad C_6H_5\dot{C}HCH_2C_6H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle OO^{\cdot}}{|}}{C}HCH_2C_6H_5$$

$$3.\quad C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle OO^{\cdot}}{|}}{C}HCH_2C_6H_5 + RH \rightarrow C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle OOH}{|}}{C}HCH_2C_6H_5 + R^{\cdot}$$

$$4.\ C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle OOH}{|}}{C}HCH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH=O + HO^{\cdot} + C_6H_5CH_2^{\cdot}$$

$$5.\ C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle OOH}{|}}{C}HCH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH=O + C_6H_5CH_2OH$$

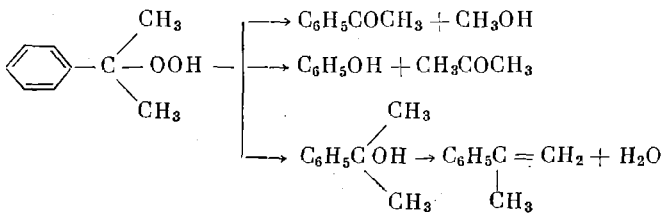
$$6.\ C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle OO^{\cdot}}{|}}{C}HCH_2C_6H_5 + \text{ингибитор} \rightarrow \text{продукты} + RO^{\cdot}$$

$$7.\ RO^{\cdot} + C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \rightarrow ROH + C_6H_5\dot{C}HCH_2C_6H_5$$

$$8.\ 2RO_2^{\cdot} \rightarrow \text{обрыв цепи.}$$

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАСЩЕПЛЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Гидроперекиси алкилароматических углеводородов в зависимости от катализатора и других условий могут расщепляться с образованием фенолов и жирных кетонов, жирноароматических кетонов, спиртов и продуктов их дегидратации — арилолефинов. Для гидроперекиси изопропилбензола такое расщепление можно представить схемой:



При термическом распаде гидроперекиси кумола образуется ацетофенон и метанол. Гидроперекись втор.бутилбензола при нагревании в запаянных ампулах начинает разлагаться с заметной скоростью при 132—138° С; бурный распад протекает при нагревании до 145° С и выше. Основным продуктом распада и в данном случае является ацетофенон [70]. Распад гидроперекиси кумола в кислых средах, который впервые наблюдали Р. Ю. Удрис, Б. Д. Кружалов и П. Г. Сергеев в 1943 г. [320], приводит к образованию фенола и ацетона, а в щелочных средах получается диметилфенилкарбинол.

По вопросу механизма распада гидроперекисей существуют различные мнения. По данным одних исследователей [333—337], распад гидроперекисей идет по мономолекулярному механизму с разрывом О—О-связи. Другие авторы [211, 316, 338, 339] приводят данные в пользу бимолекулярного распада гидроперекисей с образованием воды, окси- и пероксирадикалов, а некоторые считают, что распад гидроперекисей протекает одновременно по мономолекулярной и бимолекулярной реакции.

По данным Караша и других [340], при взаимодействии гидроперекиси изопропилбензола с сильными кислотами имеет место ионный механизм распада. С другими добавками распад гидроперекиси протекает по радикальному механизму с образованием радикала $C_6H_5C(CH_3)_2CO^{\cdot}$ на первой стадии реакции.

Ямада [341] допускает следующий механизм разложения гидроперекиси втор.бутилбензола:

$$C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)-OOH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)O^{\cdot} + \dot{O}H;\quad C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)O^{\cdot} \rightarrow C_6H_5COCH_3 + C_2H_5^{\cdot};$$

$$C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)O^{\cdot} + C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)-OOH \rightarrow C_6H_5COCH_3 + C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)O^{\cdot} + C_2H_5OH;$$

$$C_2H_5^{\cdot} + C_6H_5CH(CH_3)(C_2H_5) \rightarrow C_2H_6 + C_6H_5C^{\cdot}(CH_3)(C_2H_5)$$

Р. В. Кучер и А. И. Юрженко [342] изучили скорость распада гидроперекиси изопропилбензола в водных растворах эмульгатора некаля и калиевых солей лауриновой и стеариновой кислот и установили, что в кислой среде первичный термический распад гидроперекиси проходит по перекисной связи O—O; в результате образуются два радикала:

$$C_6H_5(CH_3)_2C-OOH \rightarrow C_6H_5(CH_3)_2CO^{\cdot} + HO^{\cdot}.$$

В дальнейшем первый взаимодействует с молекулой гидроперекиси по реакции:

$$C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} + C_6H_5C(CH_3)_2-OOH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} + C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

Этот тип распада приводит к рекомбинации свободных радикалов и поэтому является неактивным в смысле инициирования реакции эмульсионной полимеризации. Действие эмульгаторов на распад гидроперекиси, по мнению авторов, связано с их гидрофильностью, за меру которой принимается поверхностная активность мыла. Чем более гидрофильно мыло, тем больше оно защи-

щает молекулу гидроперекиси от распада, т. е. стабилизирует ее. Следовательно, чем более гидрофобен эмульгатор, тем лучше катализирует он распад гидроперекиси.

В. А. Шушунов и другие [343—345] детально изучили кинетику разложения гидроперекисей изопропил- и втор.бутилбензолов и установили, что скорость реакции сернокислотного расщепления гидроперекиси изопропилбензола на фенол и ацетон пропорциональна концентрации серной кислоты в первой степени и при концентрации гидроперекиси ниже 0,02 молей подчиняется уравнению первого порядка относительно концентрации гидроперекиси [343]. Наблюдается самоускорение и тем большее, чем выше концентрация гидроперекиси изопропилбензола, что объясняется влиянием образующегося ацетона, добавки которого ускоряют реакцию. Бензофенон и фонол не влияют на скорость реакции.

Сернокислотное каталитическое разложение гидроперекисей изопропил и втор.бутилбензолов в диоксане протекает по первому порядку как относительно гидроперекисей, так и катализатора [344]. Добавки ледяной уксусной кислоты не влияют, а добавки воды сильно замедляют реакцию кислотно-каталитического разложения указанных гидроперекисей. Уксусный ангидрид действует как сильный ускоритель реакции. Добавки метилэтилкетона и фенола до концентрации 0,1—0,5 *моль/л* мало влияют на скорость разложения.

Скорость расщепления гидроперекиси изопропилбензола в присутствии стеаратов Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Na^{+} в хлорбензоле тоже пропорциональна концентрации гидроперекиси и концентрации раствора в первой степени [345]. Начальная концентрация гидроперекиси не влияет на каталитическую константу скорости, что свидетельствует об отсутствии индукционного разложения гидроперекиси. Каталитическая активность падает в ряду $Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Na^{+}$. Стеарат цинка не обладает каталитической активностью. Допускается, что катализатор облегчает первую стадию реакции — распад молекулы гидроперекиси с разрывом связи О—О на радикалы $C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot}$ и $OH^{\cdot}$.

Скорость реакции гидроперекиси изопропилбензола с триэтилентетрамином в присутствии сульфата Fe^{3+} в водном растворе при 20—25° С одинакова для Fe^{3+} и Fe^{2+} при равных концентрациях [346]. В продуктах содержатся ацетофенон и диметилфенилкарбинол.

Разложение гидроперекиси изопропилбензола в смеси изопропилового спирта с бензолом приводит к образованию ацетона, диметилфенилкарбинола, ацетофенона и α-метилстирола. Скорость этой реакции зависит от состава растворителя, концентрации гидроперекиси и температуры. Н. А. Соколов и В. А. Шушунов [347] предлагают следующий цепной механизм разложения гидроперекиси кумола в изопропиловом спирте.

а) Зарождение цепей

1. $$C_6H_5C(CH_3)_2-OOH \rightarrow C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)_2 + HO^{\cdot}$$

2. $$C_6H_5C(CH_3)_2-OOH + C_6H_5C(CH_3)_2-OOH \rightarrow C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)_2 + C_6H_5COO^{\cdot}(CH_3)_2 + H_2O$$

б) Развитие цепей

3. $$C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5COCH_3 + CH_3^{\cdot}$$

4. $$C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)_2 + CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow C_6H_5COH(CH_3)_2 + CH_3\dot{C}(OH)CH_3$$

5. $$C_6H_5COO^{\cdot}(CH_3)_2 + CH_3CH(OH)CH_3 + C_6H_5COOH(CH_3)_2 + CH_3\dot{C}(OH)CH_3$$

6. $$CH_3CH(OH)CH_3 + CH_3^{\cdot} \rightarrow CH_4 + CH_3\dot{C}(OH)CH_3$$

7. $$CH_3CH(OH)CH_3 + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + CH_3\dot{C}(OH)CH_3$$

8. $$C_6H_5C(CH_3)_2-OOH + CH_3\dot{C}(OH)CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CO + C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)_2 + H_2O$$

в) Обрыв цепей

9. $$2CH_3\dot{C}(OH)CH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3CH(OH)CH_3$$

10. $$CH_3\dot{C}(OH)CH_3 + C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + C_6H_5COH(CH_3)_2$$

Так как авторы пользовались растворами низкой концентрации гидроперекиси, то они считают, что зарождение цепей проходило по реакции (1) и не имело места бимолекулярное разложение по реакции (2).

Изучена кинетика гетерогенного разложения гидроперекиси кумола на сульфате никеля [348] и ионообменной смоле КУ-2

[349]. Показано, что сульфат никеля предварительно обезвоженный, ускоряет разложение гидроперекиси кумола на ацетон и фенол. Выход фенола в отдельных опытах достигал 94—97% от теоретического. В небольших количествах в реакции образуются диметилфенилкарбинол и ацетофенон (следы). Гетерогенное разложение гидроперекиси на сульфате никеля в гептане протекает с заметной скоростью при 50° С. С повышением температуры скорость реакции увеличивается. Начальняя скорость такого разложения гидроперекиси изопропилбензола прямо пропорциональна концентрации катализатора. В отличие от кислотно-каталитического разложения [343] процесс протекает без самоускорения. Добавки фенола и ацетона не влияют, а добавка диметилфенилкарбинола сильно замедляет скорость реакции.

Аналогично гетерогенное разложение гидроперекиси изопропилбензола на ионообменной смоле КУ-2 в растворителях — октане, хлорбензоле и ацетоне сопровождается образованием ацетона и фенола почти с количественным выходом. Реакция протекает по первому порядку относительно гидроперекиси изопропилбензола.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ НА ФЕНОЛЫ И ЖИРНЫЕ КЕТОНЫ

Кислые катализаторы, как отмечалось, а также сульфаты и хлориды металлов расщепляют гидроперекиси обычно до фенолов и жирных кетонов. Очень часто применяется разбавленная серная кислота [72, 350—358], смесь концентрированной или разбавленной серной кислоты с ацетоном [359—365] или другими инертными растворителями [366], пористые материалы (пемза, кизельгур), смоченные 85%-ной серной кислотой [367], ортофосфорная и уксусная кислоты [340, 368], соляная кислота [369], хлорная кислота [370], арилсульфокислоты и их хлорангидриды [371—373], сульфаты металлов I и II групп, в частности сульфаты меди и кальция [374, 375], хлорное железо [376], фтористый бор [377], двух- и трехокись серы [197, 365, 378] и другие катализаторы [379—381].

При сернокислотном расщеплении бензилгидроперекиси получается фенол и формальдегид [219, 382, 383]. При обработке гидроперекиси *п*-ксилола конц. H_2SO_4 в метиловом спирте образуется *п*-крезол с выходом 55% [383]. Гидроперекись *п*-диизопропилбензола серной кислотой в ацетоне при 56—75° С расщепляется в *п*-изопропилфенол с выходом 83% [120].

Гидроперекиси, содержащие перекисную группу у вторичного и третичного α-углеродного атома, кислотами расщепляются на фенолы и альдегиды или кетоны. Так, гидроперекись этилбензола в присутствии электрофильных катализаторов (H_2SO_4, BF_3 в виде соединений с эфирами и ортофосфорной кислотой) расщепляется на фенол и ацетальдегид [384—386].

В литературе предлагается очень много вариантов для расщепления гидроперекиси изопропилбензола различной концентрации и выделения образующихся при этом продуктов. В производстве расщепление ведется обычно концентрированной серной кислотой. При расщеплении гидроперекиси серной кислотой, разбавленной водой или ацетоном, фенол можно получать с выходом до 98% и ацетон — с выходом около 75% [64, 149, 356, 364, 387—389].

Бьюли [390] рекомендует для получения фенола с хорошим выходом вести разложение кубового остатка при высокой температуре в присутствии кислого катализатора с последующей обработкой водой при 50—100° С. В некоторых патентах [391—393] предлагается расщеплять гидроперекись изопропилбензола на фенол и ацетон серной или хлорной кислотой в присутствии фенола. В уксусной кислоте хлорная кислота расщепляет гидроперекись изопропилбензола почти количественно [340]. В одном патенте [363] в качестве усовершенствованного метода получения фенола и ацетона рекомендуется после отделения углеводорода из продуктов расщепления реакционную смесь полностью освобождать от HCl путем промывки небольшим количеством 1—2%-ного раствора лимонной, винной, салициловой или фталевой кислот.

Расщепление гидроперекиси изопропилбензола протекает довольно гладко, если к технической гидроперекиси вначале прибавить H_2O_2 или вещества, выделяющие перекись водорода [354, 394]. В качестве катализаторов расщепления гидроперекиси кумола можно применять, как указывалось выше, сульфаты металлов I и II групп [374, 395], элементы V и VI групп периодической системы [396], активированные глины [189, 397] и ионообменные смолы, например сульфосмолы КУ-1 и КУ-2 [398].

Выделение фенола из смесей, образующихся при расщеплении гидроперекиси кумола, в которых всегда присутствуют хотя бы небольшие количества ацетофенона, диметилфенилкарбинола и α-метилстирола рекомендуется осуществлять путем обработки продуктов водно-щелочными растворами и последующей ректификацией [399, 400] или просто ректификацией смеси продуктов расщепления на мощных тарелочных колонках [401—403] и рядом других способов [404—412]. Так, в одном патенте [379] рекомендуется продукты расщепления гидроперекиси изопропилбензола нейтрализовать эквимолекулярным количеством 10—60%-ного водного раствора фенолята натрия и этим избежать возможного образования гелеобразного осадка, что имеет место при нейтрализации твердыми щелочами или водными растворами едких щелочей и облегчается фильтрация массы. Для выделения и очистки фенола рекомендуется смесь продуктов расщепления гидроперекиси кумола после прибавления воды обрабатывать гексаном [413]. Боуэн [414] рекомендует после удаления из смеси ацетона, α-метилсти-

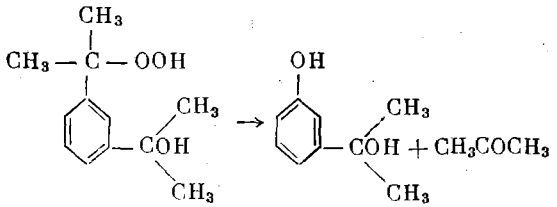
рола и ацетофенона оставшийся *п*-кумилфенол подвергать пиролизу при 200—400° С и этим самым повышать выход фенола и α-метилстирола за счет реакции

$$n\text{-}HOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5OH + C_6H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2$$

Спокойно и с хорошим выходом продуктов идет расщепление гидроперекиси втор.бутилбензола в присутствии арилсульфохлоридов [373], например бензосульфохлорида.

Моно- и дигидроперекиси диалкилбензолов расщепляются в присутствии кислых реагентов в алкилфенолы и двухатомные фенолы, а также жирные кетоны. Так, при кислотном расщеплении гидроперекисей цимолов (главным образом 8-гидроперекиси *п*-цимола) образуются с хорошим выходом крезолы [262, 377, 415—417]. Моногидроперекись *п*-этилизопропилбензола при сернокислотном расщеплении образует главным образом *п*-изопропилфенол [244]. Также моногидроперекиси *п*- и *м*-диизопропилбензолов с разбавленной серной кислотой превращаются соответственно в *п*- и *м*-изопропилфенолы [72, 74, 351, 389, 418]. Дигидроперекиси *п*-ксилола, *п*- и *м*-диизопропилбензолов расщепляются серной кислотой соответственно в гидрохинон и резорцин с выходом 90% и выше [72, 82, 140, 351, 361, 362, 389, 404, 414, 419, 420]. Для увеличения выхода одно- и двухатомных фенолов можно кубовые остатки после удаления основных количеств фенолов подвергать термическому расщеплению в присутствии инертных органических растворителей, например триизопропилбензола, алкилнафталинов [228, 418].

Гидроперекись *м*-(α-оксиизопропил)-α,α-диметилбензила в сухом бензоле в присутствии H_2SO_4 расщепляется в *м*-(α-оксиизопропил)фенол [372, 421] по реакции



Моно- и дигидроперекиси *п*-изопропилвтор.бутилбензола расщепляются серной кислотой на *п*-изопропил- (главным образом), *п*-втор.бутилфенол и гидрохинон [258]; *п*-дивтор.бутилбензола на *п*-втор.бутилфенол, гидрохинон и метилэтилкетон [77, 107, 259]; гидроперекиси *п*-изопронилфтор- и *п*-циклогексифторбензолов с серной кислотой превращаются в *п*-фторфенол [296]. Смесь моно-, ди- и тригидроперекисей 1,3,5-триизопропилбензола в присутствии серной кислоты расщепляется в моноизопропилрезорцин,

диизопропилрезорцин и флороглюцин [86]. Моногидроперекись 1,2,4-триизопропилбензола расщепляется в 3,4-диизопропилфенол. Подобным образом гидроперекись циклогексилбензола разбавленной серной кислотой расщепляется в фенол и циклогексанол [358], а гидроперекись *п*-изопропилциклогексилбензола в *п*-циклогексилфенол [79]. Гидроперекись *п*-втор.бутилдифенила кислыми реагентами превращается в *п*-оксидифенил [289].

Гидроперекиси, содержащие алифатические атомы углерода, связанные с двумя и тремя арильными радикалами, легко расщепляются в кислой среде при помощи водяного пара [422]. Процесс осуществляется таким образом, что гидроперекись и водяной пар подаются непрерывно, а образующийся фенол отгоняется с водяным паром. При кислотном расщеплении гидроперекиси 1,1-дифенилэтана образуются фенол и ацетофенон [423]. Из гидроперекиси 1,1-ди-*п*-толилэтана получаются *п*-крезол и *п*-метилацетофенон; гидроперекись трифенилметила в кислой среде распадается также на фенол и бензофенон [95].

Гидроперекиси в мягких условиях в контакте с сильными кислотами могут подвергаться автоконденсации в диперекиси [424].

При расщеплении серной кислотой, одной или разбавленной ацетоном, гидроперекиси β-изопропилнафталина образуется β-нафтол с выходом до 28% [357, 383]. 1,4-Дигидроперекись 1,4-диэтилтетралина при таком расщеплении дает пирокатехин, *о*-(4-оксогексаноил)фенол и октандион-3,6 [98]. Гидроперекиси 1,3,3-триметилиндалина-1 серной кислотой расщепляются с образованием 2,4,4-триметилхромена-2 и 2,4,4-триметилхроманола-2. При нагревании гидроперекиси с алкансульфокислотами, например $C_4H_9—SO_3H$, в ацетоне наряду с другими продуктами образуется перекись 2,4,4-триметилхроманила-2 [102].

РАСЩЕПЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В СПИРТЫ, АЛЬДЕГИДЫ ИЛИ КЕТОНЫ

Моно- и дигидроперекиси алкилбензолов с перекисной группой у третичного α-атома углерода легко восстанавливаются сульфидами щелочных и щелочноземельных металлов, едким натрием или калием, бисульфатом натрия или тиосульфатом в соответствующие моно- и дикарбинолы. Так, например, гидроперекись изопропилбензола в водном растворе сернистого натрия превращается в диметилфенилкарбинол [425], моно- и дигидроперекись *п*-диизопропилбензола восстанавливается тиосульфатом натрия, едким натрием или калием соответственно в *п*-изопропилфенилдиметилкарбинол и *п*-α,α-оксидиизопропилбензол [72, 74]. Гидроперекись изопропилбензола и подобные ей восстанавливаются в присутствии никеля Ренея, платины или кобальта в диметил-

фенилкарбинол [426]. Моногидроперекись *п*-втор.бутилизопропилбензола при восстановлении $Na_2S_2O_3$ превращается в *п*-втор.-бутилфенилдиметилкарбинол, а дигидроперекись *п*-втор.бутилизопропилбензола образует *п*-$(CH_3)_2C(OH)C_6H_4COH(CH_3)(C_2H_5)$. Гидроперекись *п*-трет.бутилизопропилбензола в щелочном растворе сульфата натрия легко превращается в *п*-трет.бутилфенилдиметилкарбинол [78]. Моногидроперекись *п*-дивтор.бутилбензола 30%-ным раствором едкого натра и цинковой пылью восстанавливается в *п*-втор.бутилфенилметилэтилкарбинол с выходом 96% от теоретического, а дигидроперекись *п*-дивтор.бутилбензола в подобных условиях превращается в *п*-(α,α-диоксидивтор.бутил)-бензол с выходом 92% от теоретического [107]. Аналогично моно-, ди- и тригидроперекиси 1,3,5-триизопропилбензола восстанавливаются избытком сульфата натрия количественно в соответствующие третичные спирты [86]. Моногидроперекись 1,2,4-триизопропилбензола едким натром и цинковой пылью восстанавливается в 1-(α-оксиизопропил)-3,4-диизопропилбензол [86], а гидроперекись тетралина и 1,3,3-триметилинданила-1 в тетралол и 1,3,3-триметилинданол-1 соответственно [102].

Первичные гидроперекиси алкилбензолов в присутствии солей металлов обычно расщепляются в соответствующие альдегиды, а вторичные и третичные превращаются в ацетильные производные. Этот процесс в качестве побочного имеет место при автоокислении алкиларомaтических углеводородов в гидроперекиси, а поэтому в продуктах сернокислого расщепления гидроперекисей всегда присутствуют альдегиды или кетоны. Количество их зависит от инициаторов, применяемых для автоокисления, и от глубины окисления. Как было показано выше, в отдельных случаях ацетильные производные могут быть основными или даже единственными продуктами жидкофазного окисления алкиларомaтических углеводородов. В литературе чаще всего для кетонного расщепления применяется водный раствор сернокислого железа. Так, например, гидроперекись бутилбензола при повышенной температуре сернокислым железом расщепляется в бензальдегид [71], а гидроперекись втор.бутилбензола — до ацетофенона [69]. Гидроперекись изопропилбензола с хлорным железом расщепляется в ацетофенон [4], а моногидроперекись *п*-дивтор.бутилбензола восстанавливается в *п*-втор.бутилацетофенон. Дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола и *п*-дивтор.бутилбензола раствором сернокислого железа превращаются в *п*-диацетилбензол [72, 77]. Смесь моно- и дигидроперекиси *п*-дивтор.бутилбензола (54%-ная) при нагревании с 1 *N* водным раствором $FeSO_4$ образует *п*-втор.бутилацетофенон и *п*-диацетилбензол с выходами соответственно 58 и 60% на гидроперекись [107].

1,4-Дигидроперекись 1,4-диэтилтетралина с $FeSO_4$ превращается в нафтохинон-1,4 [98], а гидроперекись декалина образует с 80%-ным выходом 2-бутилциклогексанон.

Гидроперекись изохромана при кипячении с $2N$ КОН превращается в изохроманон-1 с выходом 66%, а с NaOH, Na_2SO_3 и H_2O образует 2-(β-оксиэтил)бензальдегид с выходом 62% [105]. Гидроперекись *п*-нитроизопропилбензола в присутствии $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ разлагается на *п*-нитроацетофенон и *п*-нитрофенилдиметилкарбинол [80].

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ

Алкил- и арилгидроперекиси с органическими соединениями, содержащими активные водороды, в присутствии небольших количеств (0,2%) медных, кобальтовых и марганцовых солей этиленгликолевой и других кислот замещают такие водороды на перекисную группу по ионному механизму [427] и образуют перекиси. Таким способом получены: перекись α-кумилтрет.бутила и α-кумилпероксициклогексен с выходом 90%.

Алкил- и арилгидроперекиси способны алкилироваться простыми эфирами [65]. Например, гидроперекись трет.бутила с этилтрифенилметиловым эфиром в CH_3COOH в присутствии небольших количеств H_2SO_4 при 20° С образует перекись трифенилметилтрет.бутила по реакции:

$$(C_6H_5)_3COC_2H_5 + C_4H_9OOH \rightarrow (C_6H_5)_3C - OO - C_4H_9 + C_2H_5OH.$$

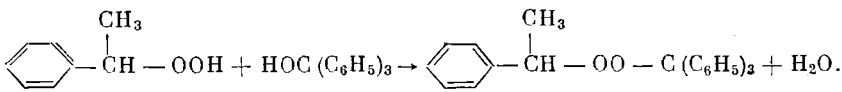
Аналогично алкилируется гидроперекись кумола изопропиловым эфиром трифенилметила в перекись строения:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOC(C_6H_5)_3.$$

Гидроперекись трет.бутила с бис-дифенилметиловым эфиром дает перекись такого строения:

$$(C_6H_5)_2CH - OO - C_4H_9.$$

Реакция, описанная выше, может сопровождаться взрывом, а поэтому необходима предосторожность. 1-Фенилэтилгидроперекись алкилируется трифенилкарбинолом с образованием 1-фенилэтилтрифенилметилперекиси по реакции [428]:



Третичные гидроперекиси алкилароматических углеводородов могут взаимодействовать со спиртами с образованием перекисей. Так, гидроперекись кумола с диметилфенилкарбинолом в ледяной уксусной кислоте в присутствии катализатора H_2SO_4 или $HClO_4$ образует перекись дикумила с выходом 95% на гидроперекись ку-

мола и 80% на диметилфенилкарбинол [429]. Гидроперекись *п*-втор.бутилизопропилбензола с *п*-втор.бутилфенилдиметилкарбинолом образует перекись состава

$$[n\text{-}втор\text{-}C_4H_9 - C_6H_4 - C(CH_3)_2O]_2.$$

Гидроперекись дифенилметила с дифенилкарбинолом в присутствии $n\text{-}CH_3 - C_6H_4SO_3H$ и CH_3COOH при нагревании в течение 1 часа до 80° С образует перекись дифенилметила [430].

Алкил- и арилгидроперекиси формулы $RC(CH_3)_2 - OOH$ ($R = CH_3$ или C_6H_5) с ортоэфирами $ROCR'(OC_2H_5)_2$ ($R = C_2H_5$; $R' = CH_3$ или H) конденсируются в перортоэфиры по реакции [431]:

$$RC(OC_2H_5)_3 + R'C(CH_3)_2{-}OOH \rightarrow R'C(CH_3)_2{-}OO - C(R)(OC_2H_5)_2 + C_2H_5OH$$
$$(R = CH_3 \text{ или } H;\ R' = CH_3 \text{ или } C_6H_5).$$

Продукты окисления кумола воздухом в присутствии PbO_2 при 50° С, в составе которых содержится 27% гидроперекиси кумола, 21% диметилфенилкарбинола, 7% перекиси кумола, 2% ацетофенона, 42% изопропилбензола, с фенолом в присутствии 96%-ной H_2SO_4 образуют *п*-(α-кумил)фенол с выходом 87—99% на карбинол [432]. Гидроперекись изопропилбензола с тетраэтилсвинцом в ледяной CH_3COOH при 30° С дает ацетофенон, диметилфенилкарбинол и перекись дикумила в количествах соответственно 0,32; 0,54 и 0,03 молей на 1 моль гидроперекиси кумола [433]. В бензольном растворе в присутствии этой гидроперекиси окисляются бифенолсульфиды в симметричные бифенолсульфоксиды [434].

Гидроперекиси этил- и изопропилбензола, тетралина и декалина способствуют повышению выхода гексахлорана и содержанию в нем γ-изомера при хлорировании бензола в жидкой фазе [435].

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ

В настоящее время ряд гидроперекисей применяется в промышленности в качестве инициаторов, например эмульсионной сополимеризации дивинила со стиролом, которая, как известно, протекает по свободно-радикальному механизму и поэтому, как и другие подобного типа реакции, требует возбудителей для начала цепи.

Суть инициирования полимеризации непредельных соединений гидроперекисями жирных и алкилароматических углеводородов заключается в способности их при определенных условиях

распадаться на свободные радикалы, которые и дают начало цепному механизму по такой схеме:

$$ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + HO^{\cdot}$$
$$RO^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot} + ROH$$
$$RH + HO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$$
$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$$
$$RH + ROO^{\cdot} \rightarrow ROOH + R^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

Среди большой группы гидроперекисей особенно активными инициаторами полимеризации являются третичные гидроперекиси алкиларомати́ческих углеводородов [4, 29, 436]. В СССР для сополимеризации дивинила со стиролом в каучуки применяется гидроперекись изопропилбензола и 1,1-дифенилэтана. Американцы, кроме гидроперекиси изопропилбензола и диизопропилбензола, используют также гидроперекись *п*-ментана и др. Однако проблема изыскания новых более активных инициаторов полимеризации и на сегодня остается весьма актуальной.

П. Г. Сергеев с сотрудниками [51] испытал в качестве инициаторов низкотемпературной эмульсионной сополимеризации дивинила со стиролом третичные гидроперекиси *п*-цимола, *п*-втор.бутилтолуола, циклогексилбензола, моногидроперекись и смесь моно- и дигидроперекисей *п*-дивтор.бутилбензола с содержанием активного кислорода 9,54%. Для сравнения была взята гидроперекись *п*-трет.бутилизопропилбензола. Найдено, что в присутствии гидроперекиси *п*-втор.бутилтолуола в течение 4 час. полимеризации не наблюдается. Гидроперекись циклогексилбензола обладает такой же активностью, как и контрольная гидроперекись *п*-трет.бутилизопропилбензола, а гидроперекись *п*-цимола обладает несколько меньшей инициирующей активностью.

Нами испытаны в качестве инициаторов низкотемпературной сополимеризации дивинила со стиролом по рецепту СКС-30А гидроперекиси циклогексилбензола, *п*-изопропилциклогексилбензола, *п*-диизопропил-2-хлорбензола, *п*-диизопропилбензола и *п*-дивтор.бутилбензола [437]. Инициирующие свойства этих гидроперекисей изучались параллельно и в аналогичных условиях с гидроперекисями изопропилбензола, диизопропилбензола и несимметричного дифенилэтана. Найдено, что в бутылочной сополимеризации при 10° С и времени 3 часа среди изученных гидроперекисей наиболее активным инициатором является гидроперекись *п*-изопропилциклогексибензола. С этим катализатором содержание каучука в латексе составляет 25 *г*, конверсия углеводородов 100%, тогда как в присутствии гидроперекиси несимметричного дифенилэтана, которая считается наиболее активным инициатором, содержание каучука в латексе составляет 24,2 *г* и конверсия углеводородов 94,4% в аналогичных условиях. Для сравнения можно указать, что в присутствии ныне применяемой

в производстве гидроперекиси изопропилбензола в этих условиях содержание каучука в латексе составляет 19 *г*, конверсия равна 65,8%. Немного лучшие результаты получаются в присутствии гидроперекисей диизопропилбензола, циклогексилбензола и 2-хлор-1,4-диизопропилбензола. Количество каучука в латексе в присутствии этих гидроперекисей составляет 22—23 *г*.

Такого же порядка получены данные и в опытах автоклавной сополимеризации по рецепту СКС-30А при температуре +5° С.

Гидроперекиси *п*-изопропилциклогексилбензола и несимметричного дифенилэтана в 2,3 раза более активны, чем гидроперекись изопропилбензола. При помощи указанных гидроперекисей за 4 часа достигается конверсия углеводородов в 59%. Что же касается физико-механических свойств каучуков, полученных на рецепте СКС-30А в присутствии различных гидроперекисей, то они существенно не различаются.

Для сополимеризации стирола с дивинилбензолом и 2,4-диметилстиролом в качестве инициатора испытана перекись кумола [438]. Перфторпентадиен-1,4, 1,1,3,3,5,5-гексафторпентадиен-1,4, 1,1,2,3,3,4,5,5-октафтор-2,5-дихлорпентен и 1-этоксиперфторциклобутен не полимеризуются ни по радикальному механизму в массе или эмульсии, ни по ионному механизму в растворе. Однако все они сополимеризуются с дивинилом, стиролом и винилацетатом с гидроперекисями. С дивинилом при 5° С в присутствии гидроперекиси *п*-ментана образуются каучукоподобные сополимеры [439]. Гидроперекиси триизопропилбензолов являются активными инициаторами эмульсионной полимеризации [440]. Они дают такую же конверсию, как и гидроперекись *п*-трет.бутилизопропилбензола, но ниже, чем с гидроперекисью циклогексилбензола.

Гидроперекись изопропилбензола и дигидроперекись *п*-диизопропилбензола в виде натриевых и калиевых солей хорошо инициируют полимеризацию этилена и сополимеризацию этилена со стиролом, α-метилстиролом, метилвинилкетоном, винилпиридином и другими непредельными соединениями [441]. Полимеризация стирола в бензольном растворе в присутствии различных гидроперекисей является мономолекулярной по отношению к инициатору и объясняется реакцией между гидроперекисью и стиролом, приводящей к образованию свободных радикалов [442]. Имеются указания, что гидроперекись 5-(4-изопропилфенил)пентена-2 является активным инициатором полимеризации диеновых углеводородов в твердые полимеры [443]. Изучена сополимеризация метилакрилата с инициатором перекисью дитрет.бутила при температуре 60—68° С [444], полимеризация винильных, винилиденовых и диеновых соединений в присутствии гидроперекиси изопропилнафталина. Гидроперекись изопропилнафталина рекомендуется для регенерации резины, во флотации, в бучении, отделке и других текстильных операциях [92].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Тончиев, Б. А. Кренцель. Хим. наука и пром., **3**, 248 (1956).
2. С. Р. Сергиенко. Сб. Проблемы окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 4.
3. Л. Ю. Рабинович. Там же, стр. 200.
4. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1949.
5. К. И. Иванов, В. К. Савинова. Докл. АН СССР, **48**, 32 (1945).
6. К. И. Иванов, В. К. Савинова. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 250.
7. К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская. Там же, стр. 260.
8. К. И. Иванов. Сб. Проблемы окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 111.
9. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская. Там же, стр. 124; Докл. АН СССР, **72**, 903 (1950).
10. П. Г. Сергеев, В. В. Федорова. Докл. АН СССР, **109**, 796 (1956).
11. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, **27**, 538 (1957).
12. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, **27**, 540 (1957).
13. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, **27**, 817 (1957).
14. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, **27**, 819 (1957).
15. П. Г. Сергеев. Химическая переработка нефтяных углеводородов. Сб. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 362.
16. Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин. Докл. АН СССР, **74**, 85 (1950).
17. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева. Докл. АН СССР, **75**, 547 (1950).
18. Д. К. Толопко, Т. И. Юрженко. Докл. АН СССР, **94**, 707 (1954).
19. К. С. Григорьева, Т. И. Юрженко. Докл. АН СССР, **94**, 881 (1954).
20. Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин. Сб. Проблемы окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 145.
21. К. С. Григорьева. Автореферат кандидатской диссертации. Львовский политехн. ин-т, 1955.
22. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко. Уч. зап. БГУ, вып. 20, 17 (1954).
23. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Л. И. Сорокина. Уч. зап. БГУ, вып. 20, 8 (1954).
24. А. И. Камнева. Л. А. Салминь. Сб. Проблемы окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 140.
25. Н. И. Черножуков. Там же, стр. 167.
26. С. Л. Сосин, А. М. Сладков. Усп. химии, **23**, 377 (1954).
27. A. V. Tobolsky, R. B. Mersobian. Organic Proxides Their chemistry, Decomposition and Rele in Polymerisation. New York, London, 1954.
28. V. Karnojitzki. Les peroxides organiques, Paris, 1958.
29. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Е. И. Федорова. Усп. химии, **21**, 379 (1952).
30. Yho. Chem. a. chem. Ind., 9, 316 (1956); РЖХим., **1957**, 11627.
31. E. Hawkins. Quart Revs., **4**, 251 (1952).
32. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, т. 1 и 2. М., Госхимиздат, 1953, 1957.
33. Т. И. Сороко. Автореферат кандидатской диссертации. АН БССР, 1953.
34. А. Н. Бах. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 144.
35. Н. П. Семенов. Цепные реакции. М., Госхимтехиздат, 1934.
36. F. Fryling, A. Tollet. J. Polymer Sci., **6**, 59 (1951).
37. Пат. США 2657125 (1953); С. А., **48**, 943 (1954).
38. Англ. пат. 670444 (1952); С. А., **47**, 5441 (1953); 649286 (1951); С. А., **45**, 8555 (1951); Австрал. пат. 156762 (1954); РЖХим., **1955**, 17394.

39. J. Breeze, J. Henze. J. Inst. Petr., **192**, 657 (1939).
40. A. Schmidt, F. Mohry. Oil u. Kohle, **36**, 122 (1940).
41. E. Hyraard, G. Grandall, H. Berger. J. Inst. Petr., **27**, 348 (1941).
42. Пат. США 2580015 (1951); С. А., **46**, 2782 (1952).
43. С. Медведев, Е. Чиликина, В. Клименков. ЖФХ, **13**, 1191 (1939).
44. Е. Чиликина, С. Медведев. ЖФХ, **13**, 1201 (1939).
45. С. Медведев, Л. Гиндин, М. Лазарева. ЖФХ, **13**, 1689 (1939).
46. С. Каменская, С. Медведев. ЖФХ, **14**, 992 (1940).
47. E. J. Vandenberg, G. E. Hulse. Ind. Eng. Chem., **40**, 932 (1948).
48. J. S. Nettelson, M. J. Davidson, L. Williams. Ind. Eng. Chem., **45**, 1896 (1953).
49. R. J. Orr, H. L. Williams. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3715 (1955).
50. J. E. Wicklatz, J. J. Kennely, W. B. Reynold. J. Polymer Sci., **4**, 45 (1951).
51. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев. Труды НИИСС, вып. 1, 153 (1958).
52. Chu Ju Chin, D. F. Othmer. Ind. Eng. Chem., **45**, 1266 (1953).
53. Канад. пат. 490390 (1953); РЖХим., **1955**, 32885.
54. Пат. ФРГ 896652 (1953); РЖХим., **1955**, 35676.
55. Пат. США 266223 (1953); С. А., **49**, 1793 (1955).
56. P. George, E. Reideal, L. Robertson. Nature, **149**, 601 (1942).
57. Пат. ФРГ 938788 (1956); РЖХим., **1957**, 42733.
58. J. Hosaka. Repts Govt-chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, **52**, 35 (1957); РЖХим., **1959**, 28441.
59. Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. химии, **26**, 416 (1958).
60. А. Н. Чирко, К. Л. Майсенчук. Уч. зап. БГУ, вып. 42, 281 (1958).
61. N. Ohta, T. Teruka. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **58**, 680 (1955); РЖХим., **1958**, 61853.
62. H. Hock, S. Lang. Ber., **76**, 159 (1943).
63. J. Odaira, S. Tsutsumi. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **62**, 545 (1959).
64. H. Hock, S. Lang. Ber., **77**, 257 (1944).
65. A. G. Davies, R. Feld. J. Chem. Soc., **1956**, 4669.
66. G. P. Armstrong. R. H. Hall, D. C. Quin. J. Chem. Soc., **1950**, 666.
67. Гао Бао-юань, Чжен Пин. Гаофэньцза Тунсюнь, **1**, 173 (1957); РЖХим., **1959**, 4642.
68. Ян Жень-чун. Гаофэньцза Тунсюнь, **1**, 119 (1957); РЖХим., **1958**, 73976.
69. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская. Докл. АН СССР, **59**, 95 (1948).
70. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, В. И. Голованенко. Труды НИИСС, вып. 1, 223 (1958).
71. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская. ЖОХ, **22**, 781 (1952).
72. Англ. пат. 641250 (1950); С. А., **45**, 8042 (1951).
73. А. В. Топчиев, И. Ф. Баев, Л. А. Морозов. Докл. АН СССР, **118**, 606 (1958).
74. С. В. Завгородний, О. В. Сигов, И. Ф. Баев. ЖОХ, **28**, 1279 (1958).
75. С. В. Завгородний, И. Н. Новиков. Изв. ВШ, Химия и хим. технол., **3**, 863 (1960).
76. S. Tsutsumi, G. Odaira, T. Torii. J. Fuel. Soc. Japan., **35**, 32 (1956).
77. S. Tsutsumi, G. Odaira. J. Fuel. Soc. Japan, **36**, 535 (1957).
78. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов. Труды НИИСС, вып. 1, 146 (1958).
79. С. В. Завгородний, В. Л. Завгородняя. Докл. АН СССР, **129**, 113 (1959).

80. H. Hock, H. Kropf. Ber., **88**, 1546 (1955).
81. O. Wichterle, P. Cepelin. Chem. Listy, **50**, 1474 (1956).
82. Англ. пат. 770623 (1957); РЖХим., **1959**, 32394; Англ. пат. 770622 (1957); РЖХим., **1959**, 50592.
83. G. Odaira, S. Tsutsumi. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **61**, 94 (1958).
84. Пат. ГДР 12239 (1956); РЖХим., **1958**, 33453.
85. F. Seidel, M. Schulze, H. Baltz. J. pr. Chem., **5**, 278 (1956).
86. Р. Н. Волков, С. В. Завгородний. ЖОХ, **29**, 3672 (1959); Р. Н. Волков. Научные доклады ВШ, Химия и хим. технол., **2**, 311 (1959).
87. H. Wieland, J. Maier. Ber., **63**, 1205 (1931).
88. K. Ziegler, L. Ewald, A. Seil. Lieb. Ann., **504**, 182 (1933).
89. Т. И. Юрженко, К. К. Григорьева, Н. В. Арефьева, М. Р. Виленская. Докл. АН СССР, **118**, 970 (1958).
90. A. F. Bicke, H. R. Gersmann. Proc. Chem. Soc., **1957**, 231.
91. Англ. пат. 786341 (1957); РЖХим., **1960**, 23381.
92. Пат. США 2757207 (1956); РЖХим., **1958**, 78635.
93. H. Hock. W. Susemihle. Ber., **66**, 61 (1933).
94. С. Медведев, А. Подъяпольская. ЖФХ, **13**, 716 (1939).
95. M. Hartmann, M. Seibert. Helv. Chem. Acta, **15**, 1390 (1932).
96. H. Hock, S. Lang, G. Knauel. Ber., **83**, 227 (1950).
97. R. Griegee, H. Zogel. Ber., **84**, 215 (1951).
98. B. Yeomans, D. P. Young. J. Chem. Soc., **1958**, 2288.
99. R. Griegee, H. Dietrich. Lieb. Ann., **560**, 135 (1948).
100. H. Hock, S. Lang. Ber., **75**, 1051 (1942).
101. Пат. ФРГ 956949 (1957); РЖХим., **1958**, 37137.
102. W. Webster D. P., Young. J. Chem. Soc., **1956**, 4785.
103. H. Hock, S. Lang. Ber., **76**, 1130 (1943).
104. W. Treibs, E. Heyner. Ber., **90**, 2285 (1957).
105. A. Rieche, E. Schmitz. Ber., **90**, 1082 (1957).
106. W. Treibs, J. Thörmer. Ber., **90**, 94 (1957).
107. В. С. Завгородний. Изв. ВШ, Химия и хим. технол. (в печати).
108. O. Hibino, S. Morita. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., **78**, 1764 (1957).
109. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев. Труды ВНИИСС, вып. 1, 153 (1958).
110. И. Ф. Баев, А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов. Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 427.
111. Англ. пат. 376715 (1955); РЖХим., **1957**, 32098.
112. W. S. Emerson, J. W. Heyd, V. E. Lucas, W. B. Cook. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3764 (1948).
113. G. E. Emerson, J. J. Stubbs. Ind. Eng. Chem., **25**, 1286 (1933).
114. G. Ciamician, P. Silber. Ber., **45**, 38 (1912).
115. G. Ciamician, P. Silber. Ber., **46**, 417 (1913).
116. H. N. Stephens. J. Am. Chem. Soc., **48**, 1824 (1926).
117. A. Ecert. Ber., **58**, 313 (1925).
118. Франц. пат. 702183 (1931); Zbl., **2**, 1190 (1931).
119. А. А. Красновский. ЖОХ, **10**, 1094 (1940).
120. Англ. пат. 707006 (1954); С. А., **49**, 4714 (1955).
121. D. Kreulin. J. Inst. Petr., **32**, 515 (1946).
122. Англ. пат. 646087 (1929); Zbl., **1**, 1507 (1929).
123. Герм. пат. 309005 (1927); Zbl., **2**, 1072 (1929).
124. Герм. пат. 522255 (1931); Zbl., **1**, 3721 (1931).
125. Франц. пат. 646087 (1929); С. А., **23**, 2186 (1929).
126. C. Paquot. C. r., **214**, 173 (1942).
127. H. N. Stephens. J. Am. Chem. Soc., **48**, 2920 (1957).
128. Англ. пат. 729132 (1955); РЖХим., **1957**, 42376.
129. Пат. США 2664447 (1953); РЖХим., **1955**, 32884.

130. Канад. пат. 507375 (1954); РЖХим., **1955**, 47209.
131. Пат. США 2548435 (1951); С. А., **45**, 8555 (1951).
132. Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев. Хим. наука и пром., **3**, 287 (1956).
133. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов. Хим. пром., № 4, 9 (1957).
134. Пат. США 2376674 (1945); С. А., **39**, 3534 (1945).
135. Пат. США 2447400 (1948); С. А., **42**, 8824 (1948).
136. А. В. Хетчисон, Р. Г. Стивенс. IV Международный нефтяной конгресс. Химическая переработка нефти и газа. М., Гостоптехиздат, 1956, стр. 197.
137. Chim. in Canada, **5**, N 6, 66 (1953).
138 Canad. chem. Proc., **37**, 50 (1953).
139. Oil in Canada, **5**, N 32, 36 (1953); Petrol. Eng., **25**, 27 (1953); Petrol. Refiner, **32**, 154 (1953); Canad. Chem. Proc., **37**, 26 (1953).
140. Petrol. Proc., **9**, 1223 (1954); Petrol. Refiner, **33**, 164 (1954); Chem. Eng., **62**, 118 (1955).
141. R. H. Hall. World Petrol., **26**, N 5, 88 (1955).
142. P. W. Scherwood. Petrol. Eng., **30**, N 6, 32 (1958).
143. P. W. Scherwood. Petrol. Proc., **8**, N 9, 1348 (1953).
144. Z. Leszczynski, E. Treszczanowicz. Przem. Chem., **13**, 664 (1957).
145. R. A. Kolinsky. Przem. Chem., **11**, 265 (1955).
146. P. Dubois. Ind. Plast. mod., **6**, 1 (1954); РЖХим., **1956**, 63398.
147. Charreyron. France-inds., **3**, 31 (1956); РЖХим., **1958**, 51191.
148. Торими. Chem. Ind (Tokyo), **6**, 644 (1955); РЖХим., **1957**, 68790.
149. H. Osmolsky. Przem. Chem., **9**, 142 (1953).
150. R. J. Sluis. Chem. Ocourent, **54**, N 1753, 324 (1955); РЖХим., **1956**, 33540.
151. Пат. ФРГ 969234 (1958); РЖХим., **1959**, 61731.
152. V. J. Aleam, B. N. Manzanares. Rev. cienc. apl., **8**, N 3, 234 (1954).
153. Пат. США 2776999 (1957); РЖХим., **1959**, 61762.
154. Канад. пат. 498027, 498028 (1953); РЖХим., **1953**, 2840.
155. Пат. США 2681936 (1954); РЖХим., **1956**, 7800.
156. Пат. США 2577768 (1951); С. А., **46**, 7121 (1952).
157. Англ. пат. 701298 (1953); РЖХим., **1956**, 17181.
158. Англ. пат. 665897 (1952); С. А., **46**, 10201 (1952).
159. Англ. пат. 676772 (1952); С. А., **47**, 3877 (1953).
160. Канад. пат. 507176 (1954); РЖХим., **1956**, 23494.
161. Япон. пат. 2372 (1955); РЖХим., **1958**, 72612.
162. Пат. ФРГ 924449 (1955); РЖХим., **1957**, 58632.
163. Пат. ФРГ 889443 (1953); РЖХим., **1955**, 15084.
164. Пат. США 2655545 (1953); РЖХим., **1955**, 58515.
165. Австрал. пат. 175572 (1953); Zbl., **125**, 7980 (1954).
166. Пат. США 2632774 (1953); С. А., **48**, 3392 (1954)
167. Пат. США 2632026 (1953); РЖХим., **1955**, 30057.
168. Канад. пат. 510517 (1955); РЖХим., **1957**, 28193.
169. Австр. пат. 180266 (1954); РЖХим., **1957**, 24422.
170. Франц. пат. 1036335 (1953); РЖХим., **1958**, 74881.
171. Англ. пат. 760367 (1956); РЖХим., **1959**, 35943.
172. Франц. пат. 1095643 (1956); РЖХим., **1957**, 20586.
173. Канад. пат. 515794 (1955); РЖХим., **1957**, 5758.
174. Z. Leszczybski. Przem. Chem., **37**, 30 (1958).
175. W. Celler. Przem. Chem., **13**, 701 (1957).
176. Англ. пат. 714545 (1954); РЖХим., **1956**, 17182.
177. Англ. пат. 630286 (1949); С. А., **44**, 4489 (1950).
178. Англ. пат. 610293 (1948); С. А., **43**, 3459 (1949).
179. Пат. США 2547938 (1951); С. А., **45**, 8042 (1951).
180. Пат. США 2632772, 2632773, (1953); РЖХим., **1953**, 9632.
181. Англ. пат. 681990 (1952); С. А., **48**, 4585 (1954).
182. G. R. Armstrong, R. H. Hall, D. C. Quin. Nature, **164**, 834 (1949).

183. Цуцуми, Одайра, Аракава, Каваи. J. Fuel. Soc. Japan, 35. 518 (1956); РЖХим., 1957, 57453.
184. Цунода, Мацумото. Tokai Technol. J., 17, 17 (1956).
185. Франц. пат. 1111244 (1956); РЖХим., 1958, 51240.
186. Англ. пат. 721240 (1955); РЖХим., 1958, 61867.
187. Пат. США 2619509 (1952); С. А., 47, 10553 (1953).
188. Пат. США 2621213 (1952); С. А., 47, 9359 (1953).
189. Канад. пат. 502342 (1954); РЖХим., 1956, 20372.
190. H. Hock, H. Kropf. J. pr. Chem., 6, 120 (1958).
191. Канад. пат. 508505 (1954); РЖХим., 1956, 10754.
192. Швед. пат. 140188 (1953); РЖХим., 1956, 37210.
193. Швед. пат. 145741 (1954); РЖХим., 1956, 66217.
194. Франц. пат. 1062687 (1954); РЖХим., 1956, 48307.
195. Англ. пат. 669047 (1953); РЖХим., 1956, 17180.
196. Пат. ГДР 12382 (1956); РЖХим., 1958, 26112; Пат. ФРГ 969206 (1958); РЖХим., 1959, 50591.
197. J. P. Fortuin, H. J. Waterman. Chem. Engng. Sec., 2, 182 (1953).
198. Цунода, Мацумото. Tokai Technol. J., 16, 22 (1956); РЖХим., 1958, 2156.
199. Франц. пат. 1065667 (1954); РЖХим., 1956, 59340.
200. Пат. США 2629744 (1953); РЖХим., 1955, 41329.
201. Канад. пат. 509870 (1955); РЖХим., 1956, 62775.
202. Франц. пат. 1065666 (1954); РЖХим., 1956, 1815.
203. Англ. пат. 719894 (1954); РЖХим., 1956, 69565.
204. Пат. ФРГ 899501 (1953); РЖХим., 1957, 13148.
205. Австр. пат. 157098 (1954); РЖХим., 1955, 32888; Япон. пат. 7508 (1956); РЖХим., 1959, 43321.
206. Франц. пат. 1070051 (1954); РЖХим., 1956, 10755.
207. Англ. пат. 719885 (1954); РЖХим., 1956, 59339.
208. Пат. США 2499515 (1950); С. А., 44, 5908 (1950).
209. Индийск. пат. 48844 (1954); РЖХим., 1955, 47210.
210. Франц. пат. 1071963 (1954); РЖХим., 1956, 62659.
211. W. Fuchs, K. Schmitt, E. Sander. Ber., 90, 1309 (1957).
212. Томита. Tokai Technol. J., 16, 41 (1955); РЖХим., 1959, 28440.
213. Ямада, Като. Tokai Technol. J., 17, 12 (1956); РЖХим., 1957, 37568.
214. Мията. Chem. Ind. (Tokyo), 6, 651 (1955); РЖХим., 1958, 74845.
215. Ямада, Като. Tokai Technol. J., 16, 19 (1955); РЖХим., 1957, 30553.
216. E. G. Hawkins. J. Chem. Soc., 1949, 2076.
217. Англ. пат. 712264 (1954); РЖХим., 1957, 16790.
218. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Ю. Н. Терентьева. Уч. зап. БГУ, вып. 42, 127 (1958).
219. Канад. пат. 510359 (1955); РЖХим., 1958, 29774.
220. Франц. пат. 1030020 (1953); РЖХим., 1956, 12656.
221. Франц. пат. 1096345 (1955); РЖХим., 1957, 2134.
222. H. G. Könneckе, Knopel. J. pr. Chem., 4. 212 (1957).
223. Асанаги, Мудзутани. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 59, 690 (1956); РЖХим., 1957, 54345.
224. Англ. пат. 736821 (1955); РЖХим., 1957, 42380.
225. В. Г. Толанд, Е. Л. Нимер. IV Международный нефтяной конгресс. М., Гостоптехиздат, 1956, стр. 41.
226. E. J. Lorand, E. J. Edward. J. Am. Chem. Soc., 77, 4035 (1955).
227. D. T. Moury. J. Am. Chem. Soc., 67, 1050 (1945).
228. E. D. Bergman, C. Resnik. J. Org. Chem., 17, 1291 (1952).
229. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, 27, 3349 (1957).
230. К. В. Харичков. ЖРХО, 41, 345 (1909).

231. Якко, Хукки. Suamlaisen Fiedcakatemi Tinituksia, AII, № 44, 757 (1952); см. ссылку [22].
232. J. Helberger, A. Rebay, H. Fettback. Ber., **72**, 1643 (1939).
233. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев. ЖОХ, **28**, 2547 (1958).
234. G. S. Serif, C. F. Hunt, A. N. Borns. Can. J. Chem., **31**, 1229 (1953).
235. J. L. Ynfiesta, J. Alean, N. Lopez-Manzanaresz. An. Real. Soc. esp. fis. y quim., **50**, 229 (1954); C. A., **49**, 3877 (1955).
236. Пат. США 2751418 (1956); РЖХим., **1958**, 26111.
237. M. Jmoto, Huang Ching-Jug, A. Adati. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **57**, N 6, 458 (1954).
238. J. Aleman, J. L. Ynfiesta, C. Gareia. Blairzy, An. Real. Soc. esp. fis y quim., **53**, 453 (1957); РЖХим., **1958**, 32409.
239. Одайра, Тории, Ямамото, Цуцуми. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **59**, 722 (1956); РЖХим., **1957**, 54346.
240. Ямамото, Хата. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **61**, 1217 (1958).
241. В. Г. Шалганова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 3223 (1960).
242. В. Г. Шалганова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 2402 (1960).
243. Англ. пат. 784681 (1957); РЖХим., **1959**, 35941.
244. С. В. Завгородний. Сборник трудов Воронежского отд. Менделеевского об-ва, вып. **1**, 53 (1957).
245. Канад. пат. 510518 (1955); РЖХим., **1957**, 5757.
246. Пат. ФРГ 870853 (1953); РЖХим., **1956**. 1836.
247. Пат. США 2715646 (1955); РЖХим., **1956**, 79265.
248. Англ. пат. 727498 (1955); РЖХим., **1957**, 45693.
249. Канад. пат. 515704 (1955); РЖХим., **1957**, 16947.
250. Б. Д. Кружалов, В. В. Федорова. Хим. наука и пром., **3**, 687 (1958).
251. Англ. пат. 743736 (1956); РЖХим., **1959**, 16422.
252. Англ. пат. 743740 (1956); РЖХим., **1958**, 71700.
253. М. С. Эвентова, А. В. Машкина. Вестник МГУ, № 1, 159 (1957).
254. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, Г. Н. Никульская. Вестник МГУ, № 3, 181 (1957).
255. С. В. Завгородний, В. И. Сигова. Изв. ВШ, Химия и хим. технол., **4**, вып. 1, 99 (1961).
256. Пат. США 2680138 (1954); РЖХим., **1956**, 26744.
257. С. В. Завгородний, Г. П. Филинов. Изв. ВШ, Хим. и хим. технол., **4**, вып. 5, 792 (1961).
258. С. В. Завгородний, Л. С. Швецова. ЖОХ, **28**, 2668 (1958).
259. Л. С. Швецова. Труды Воронежского гос. ун-та, **40**, 24 (1957).
260. Ямада, Мацумото. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **60**, 85 (1957); РЖХим., **1958**, 4535.
261. Ямада, Мацумото. Tokai Technol. J., **16**, 23 (1958); РЖХим., **1957**, 19019.
262. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев. ЖОХ, **28**, 2552 (1958).
263. Пат. США 2790010 (1957); РЖХим., **1958**, 82616.
264. И. П. Лосев. Хим. наука и пром., № 1, 108 (1956).
265. Р. Н. Волков, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, **132**, 591 (1960).
266. В. Г. Шалганова, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 3964 (1960).
267. Швед. пат. 146221 (1954); РЖХим., **1956**, 40852.
268. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин. Научн. зап. Львов. политехн. ин-та, вып. 62, 333 (1957).
269. Япон. пат. 4228 (1955); РЖХим., **1957**, 28188.
270. M. Yokoyama, Y. Uramo. Res. Repts Kodakuin Univ., N 3, 31 (1956).
271. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, М. В. Чистякова, И. М. Ларина. Вестник МГУ, № 2, 209 (1957).
272. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, М. В. Чистякова. Вестник МГУ, № 6, 185 (1957).
273. П. М. Кузнецов, П. Г. Иванов. Труды Ставропольского пед. ин-та, вып. 11, 159, 167 (1958).

274. H. Hock, F. Depke, G. Knauel. Ber., **83**, 238 (1950).
275. W. Treibs, R. Schöllner. Ber., **91**, 2282 (1958).
276. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, М. В. Чистякова, Е. А. Миронов. Вестник МГУ, № 8, 77 (1955).
277. М. С. Эвентова, М. В. Чистякова. Вестник МГУ, № 5, 91 (1954).
278. Канад. пат. 495916 (1953); РЖХим., **1954**, 48976.
279. Канад. пат. 506773 (1954); РЖХим., **1955**, 50207.
280. Швейц. пат. 285772 (1953); РЖХим., **1955**, 10458.
281. H. Hock, F. Depke. Ber., **83**, 327 (1950).
282. H. Hock, S. Lang. Ber., **75**, 302 (1942).
283. И. И. Чижевская, З. Б. Идельчик. ЖОХ, **27**, 83 (1957).
284. Пат. ФРГ 955498 (1957); РЖХим., **1958**, 44226.
285. Пат. ФРГ 958835 (1957); РЖХим., **1958**, 44227.
286. H. E. Holmquist, H. S. Rothrock, C. W. Theobald, B. E. Englund. J. Am. Chem. Soc., 78, 5939 (1956).
287. Пат. США 2773906 (1956); РЖХим., **1958**, 78836.
288. Пат. США 2447414 (1948); С. А., **42**, 8825 (1948).
289. С. В. Завгородний, В. И. Сидельникова. Докл. АН СССР, **118**, 96 (1958).
290. Англ. пат. 770006 (1957); РЖХим., **1959**, 35942.
291. A. Rieche, E. Schmitz. Ber., **90**, 1094 (1957).
292. A. Rieche, E. Schmitz. Ber., **90**, 1225 (1957).
293. W. Treibs, G. Mann. Ber., **91**, 1910 (1958).
294. G. O. Schonck, K. Gollick, O. A. Neumuller. Lieb. Ann., **603**, 46 (1957).
295. L. Velluz, G. Annard, J. Martel, J. Warman. Bull. soc. chim. France, N 7, 879 (1957).
296. В. Г. Вахтин, С. В. Завгородний. ЖОХ, **30**, 109 (1960).
297. Пат. США 2719864 (1955); РЖХим., **1957**, 78154.
298. Австр. пат. 162267 (1955); РЖХим., **1956**, 20378.
299. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков. ЖОХ, **28**, 244 (1958).
300. A. G. Davies, R. Feld. J. Chem. Soc., **1956**, 665.
301. Франц. пат. 1097121 (1955); РЖХим., **1957**, 24423.
302. Фудзисаки. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **77**, 869 (1956).
303. K. Adler, M. Gunzl-Schumacher. Ber., **92**, 822 (1959).
304. M. E. Hey, W. A. Waters. J. Chem. Soc., **1955**, 2753.
305. D. Cattapan, G. Larini, E. Novara. Chim. e ind., **39**, 265 (1957).
306. Пат. США 2718530 (1955); РЖХим., **1957**, 64505.
307. N. Ohta, T. Tezuka. Repts Govt Chem. Ind. Res., Inst. Tokyo, **51**, 249 (1956).
308. C. Wallino, S. A. Buckler. J. Am. Chem. Soc., **77**, 6032 (1955).
309. Пат. США 2706708 (1955); РЖХим., **1956**, 52119.
310. Канад. пат. 514333 (1955); РЖХим., **1957**, 5755.
311. Пат. США 2735871 (1956); РЖХим., **1957**, 58633.
312. Швед. пат. 153091 (1956); РЖХим., **1958**, 8920.
313. Франц. пат. 1111250 (1956); РЖХим., **1957**, 78145.
314. Англ. пат. 761152 (1956); РЖХим., **1959**, 35944.
315. Швейц. пат. 316373 (1956); РЖХим., **1958**, 37138.
316. H. Hock, H. Kropf. Angew. Chem., **69**, 313 (1957).
317. Н. Черножуков, С. Крейн. Нефт. хоз., **10**, 242 (1932); Окисляемость минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1955.
318. R. Larsen, R. Thorpe, F. Armfield. Ind. Eng. Chem., **34**, 183 (1942).
319. P. George, A. Robertson. J. Inst. Petr., **32**, 400 (1946).
320. М. С. Немцов, И. И. Радченко, С. Л. Фишер. Хим. наука и пром., **2**, 306 (1957).
321. О. А. Колмаков, Н. А. Голицина, И. С. Измайлова, Э. А. Кулев. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 3, 693 (1958).

322. F. Haber. J. Weiss. Proc. Roy. Soc., A 147, 332 (1934).
323. M. S. Karasch. J. Am. Chem. Soc., 65, 15 (1943).
324. R. Arndt, D. H. Horn, S. Afric. Industr. Chem., 11, 136 (1957); РЖХим, 1959, 26038.
325. О. А. Колмаков, Б. А. Редошкин, В. А. Шушунов. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 3, 476 (1958).
326. Н. И. Мицкевич, Т. И. Сироко, Б. В. Ерофеев. Докл. АН СССР, 115, 103 (1957).
327. О. А. Колмаков, Г. А. Разуваев, Б. А. Редашкин, В. А. Шушунов. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 1, 36 (1958).
328. C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen. J. Am. Chem. Soc., 77, 3233 (1955).
329. G. S. Hammond, C. E. Boozer, C. E. Hamilton, J. N. Sen. J. Am. Chem. Soc., 77, 3238 (1955).
330. D. Berhard, L. Bateman, E. R. Cole, J. T. Cunneen. Chem. a. Ind., N 29, 918 (1958).
331. К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская. Докл. АН СССР, 121, 107 (1958).
332. С. Р. Сергиенко, Н. Я. Черняк. Докл. АН СССР, 113, 358 (1957).
333. J. W. Fordham, H. Z. Williams. J. Am. Chem. Soc., 72, 4465 (1950).
334. A. Robertson, W. Waters. J. Chem. Soc., 1948, 1578.
335. A. Farkas, E. Passaglia. J. Am. Chem. Soc., 72, 3383 (1950).
336. V. Stannet, R. Mersobian. J. Am. Chem. Soc., 72, 4125 (1950).
337. G. H. Twigg. Discus. Faraday Soc., 14, 240 (1953).
338. L. Batemann, H. Hughes. J. Chem. Soc., 1952, 4594.
339. W. Kern, H. Willersinn. Makromol. Chem., 15, 1 (1955).
340. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg. J. Org. Chem., 15, 753 (1950).
341. S. Jamada. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 60, 65 (1958).
342. Р. В. Кучер, А. И. Юрженко. Коллоид. ж., 18, 555 (1956).
343. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 1, 50, (1958).
344. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников, А. А. Квасов. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 1, 181 (1959).
345. В. А. Шушунов, В. А. Щенникова, И. В. Волков. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 1, 55 (1958).
346. С. Д. Разумовский, С. С. Медведев. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 973.
347. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 1, 29 (1959).
348. Ю. А. Шляпников, В. А. Шушунов. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 1, 13 (1959).
349. В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, С. А. Колмаков. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 1, 24 (1959).
350. Франц. пат. 1082386 (1954); РЖХим., 1956, 48285.
351. Канад. пат. 504446 (1954); РЖХим., 1955, 38511.
352. Швед. пат. 149654 (1955); РЖХим., 1956, 48287.
353. Швейц. пат. 294336 (1954); РЖХим., 1956, 44476.
354. Канад. пат. 507625 (1954); РЖХим., 1956, 52116.
355. Финск. пат. 27853 (1955); РЖХим., 1957, 52387.
356. A. Teichert, Z. Leszczynski, H. Rodoniewicz. Przem. Chem., 37, 98 (1958).
357. Пат. ФРГ 944016 (1956); РЖХим, 1957, 55519.
358. D. B. Hey, C. J. Sterling, G. H. Williams. J. Chem. Soc., 1957, 1054.
359. Австр. пат. 151662 (1953); РЖХим., 1954, 29705.
360. Пат. США 2663735 (1953); РЖХим., 1955, 1150.
361. Англ. пат. 684039 (1952); С. А., 48, 2773 (1954).
362. Канад. пат. 523940 (1956); РЖХим., 1957, 58630.
363. Франц. пат. 1109258 (1956); РЖХим., 1958, 58355.
364. Англ. пат. 748287 (1956); РЖХим., 1959, 61727.

365. Англ. пат. 802524 (1958); РЖХим., **1959**, 72220.
366. Пат. США 2785205 (1957); РЖХим., **1959**, 75719.
367. Канад. пат. 517424 (1955); РЖХим., **1957**, 38881.
368. Англ. пат. 754110 (1956); РЖХим., **1959**, 20440.
369. Канад. пат. 516590 (1955); РЖХим., **1958**, 15455.
370. T. Bewley P. Z. Braumwyche, B. E. V. Bowen и др. J. Chem. Soc., **1958**, 2066.
371. H. K. Nienwentuis. Chem. Week., **72**. 30 (1953).
372. Франц. пат. 1111249 (1956); РЖХим., **1957**, 55518.
673. Япон. пат. 6514 (1956); РЖХим., **1959**, 35939.
374. Канад. пат. 489634 (1953); РЖХим., **1955**, 32890.
375. Пат. США 2671809 (1954); РЖХим., **1956**, 44477.
376. Англ. пат. 676771 (1952); С. А., **47**, 3878 (1953).
377. Пат. ФРГ 945541 (1956); РЖХим., **1958**, 15456.
678. Пат. США 2626281 (1953); РЖХим., **1953**, 970.
379. Пат. США 2744143 (1956); РЖХим., **1958**, 78631.
380. Швед. пат. 143703 (1954); РЖХим., **1956**, 48286.
381. H. Sobue, S. Fukuhara. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **58**, 265 (1955).
382. Пат. США, 2683751 (1954); РЖХим., **1955**, 47208.
383. Канад. пат. 501291 (1954); РЖХим., **1956**, 17172.
384. Франц. пат. 1049453 (1953); РЖХим., **1956**, 1819.
385. Англ. пат. 717406 (1954); РЖХим., **1956**, 40845.
386. Австр. пат. 156558 (1954); РЖХим., **1956**, 20374.
387. Австрал. пат. 155093 (1954); РЖХим., **1956**, 17175.
388. Англ. пат. 629429 (1949); С. А., **44**, 5908 (1950).
689. Канад. пат. 504448 (1954); РЖХим., **1955**, 24755.
390. Пат. ФРГ 925777 (1955); РЖХим., **1956**, 59336.
391. Франц. пат. 1037193 (1953); РЖХим., **1955**, 44263.
392. Индийск. пат. 47509 (1953); РЖХим., 1955, 10439.
393. Австр. пат. 156914 (1954); РЖХим., **1956**, 7799.
394. Пат. ФРГ 930637 (1955); РЖХим., **1956**, 66200.
395. Англ. пат. 708602 (1954); РЖХим., **1956**, 10756.
396. Канад. пат. 491751 (1953); РЖХим., **1955**, 10438.
397. Канад. пат. 502343 (1954); РЖХим., **1956**, 20372.
398. О. А. Колмаков, И. А. Мясникова, М. А. Баренбаум, Н. А. Голицина, И. С. Измайлова. Труды по хим. и техн. (Горький), вып. 3, 701 (1958).
399. Франц. пат. 1076392 (1954); РЖХим., **1956**, 20376.
400. Франц. пат. 1071615 (1954); РЖХим., **1956**, 44478.
401. Франц. пат. 1107661 (1957); РЖХим., **1957**, 61191.
402. Пат. США 2722506 (1955); РЖХим., **1958**, 71696.
403. Англ. пат. 745343 (1956); РЖХим., **1959**, 50588.
404. Пат. США 2679535 (1954); РЖХим., **1956**, 48288.
405. Франц. пат. 1068799 (1954); РЖХим., **1956**, 17178.
406. Пат. США 2727074 (1955); РЖХим., **1956**, 79262.
407. Пат. США 2663743 (1953); РЖХим., **1955**, 12655.
408. Швейц. пат. 288171 (1953); РЖХим., **1956**, 17174.
409. Швед. пат. 144559 (1954); РЖХим., **1956**, 40843.
410. Австр. пат. 164220 (1955); РЖХим., **1956**, 69567.
411. Пат. США 2720549, 2728793, 2728795 (1955); РЖХим., **1956**, 72813.
412. Канад. пат. 507549 (1954); РЖХим., **1956**, 7801.
413. Пат. США 2744144 (1956); РЖХим., **1959**, 32891.
414. Швейц. пат. 291810 (1953); РЖХим., **1954**, 45523.
415. Пат. ФРГ 1009192 (1957); РЖХим., **1958**, 65309.
416. Пат. США 2728796 (1956); РЖХим., **1956**, 72815.
417. Пат. США 2728797 (1956); РЖХим., **1956**, **72816**.
418. Пат. США 2736753 (1956); РЖХим., **1958**, 33454.
419. Англ. пат. 754864 (1956); РЖХим., **1959**, 61728.

420. Англ. пат. 748940 (1956); РЖХим., **1959**, 61729.
421. Канад. пат. 523941 (1956); РЖХим., **1957**, 67197.
422. Канад. пат. 507253 (1954); РЖХим., **1955**, 56444.
423. Индийск. пат. 50034 (1953); РЖХим., **1955**, 17393.
424. Канад. пат. 509659 (1955); РЖХим., **1956**, 72819.
425. Пат. США 2484841 (1949); С. А., **44**, 5908 (1950).
426. Пат. США 2491926 (1949); С. А., **44**, 2558 (1950).
427. M. S. Kharasch, A. Fono. J. Org. Chem., **23**, 324 (1958).
428. A. Davies, R. Feld. J. Chem. Soc., **1956**, 665.
429. Англ. пат. 792558 (1958); РЖХим., **1959**, 35945.
430. J. J. Cadogan, D. H. Hey, N. A. Sanderson. J. Chem. Soc., **1958**, 4498.
431. A. Rieche, E. Schmitz, E. Beyer. Ber., **91**, 1942 (1958).
432. Пат. США 2769844 (1956); РЖХим., 1958, 51242.
433. H. Hock, H. Kropf. Ber., **91**, 1681 (1958).
434. C. J. Korpics, J. R. Meadow. Trans. Kontucky Acad. Sci., **16**, 66 (1955).
435. Е. К. Варфоломеев. Укр. хим. ж., **23**, 54 (1957).
436. Т. И. Юрженко, Г. Н. Громова, В. Б. Хапцер. ЖОХ, **16**, 1505 (1946).
437. С. В. Завгородний. Вестн. Совнархоза Воронежск. эконом. р-на, 8, 81 (1959).
438. Англ. пат. 763106 (1956); РЖХим., **1959**, 51761.
439. F. B. Jones, L. E. Coleman. J. Polymer. Sci., **28**, 242, (1958).
440. Г. С. Уитби. Синтетический каучук. Л., Госхимиздат, 1957, стр. 257.
441. Пат. США 2772259 (1958); РЖХим., **1959**, 37025.
442. G. Schröder. J. Polymer Sci., **31**, 309 (1958).
443. Пат. США 2668163 (1954); РЖХим., **1956**, 23871.
444. J. A. Offenbach, A. Tobolsky. J. Am. Chem. Soc., **79**, 278 (1957).
445. H. Kwart, R. T. Keen J. Am. Chem. Soc., 81, 943 (1959).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава первая. **Алкилирование органических кислот олефинами** . 7

Алкилирование одноосновных органических кислот жирного ряда бутеном-2 23

Алкилирование двухосновных насыщенных жирных кислот бутеном-2 28

Алкилирование ароматических кислот бутеном-2 30

Алкилирование галоидуксусных кислот бутеном-2 32

Алкилирование органических кислот бутеном-1 36

Алкилирование органических кислот изобутиленом 38

Алкилирование органических кислот пентеном-2 40

Порядок присоединения органических кислот к пентену-2 в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 44

Алкилирование органических кислот гексеном-2 45

Циклоалкилирование органических кислот циклогексеном 45

Циклоалкилирование органических кислот циклогексеном в растворителях 48

Взаимодействие органических кислот со стиролом 54

Алкилирование органических кислот галоидолефинами 55

Реакции органических кислот с алкоксиолефинами 56

Расщепление органическими кислотами алкиловых эфиров 60

Взаимодействие органических кислот с дивинилом 60

Литература 61

Глава вторая. **Алкилирование ароматических углеводородов олефинами** 64

А. Алкилирование ароматических углеводородов олефинами в присутствии катализаторов на основе BF_3 70

Алкилирование бензола олефинами 74

Алкилирование моноалкилбензолов олефинами 98

Алкилирование диалкилбензолов олефинами 108

Алкилирование галоидбензолов олефинами 117
Алкилирование многоядерных ароматических углеводородов олефинами 121

Б. Применение соединения $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ в качестве катализатора реакции алкилирования ароматических соединений олефинами . 133

В. Алкилирование ароматических соединений олефинами в присутствии катализатора $AlCl_2 \cdot HSO_4$ 148

Г. Алкилирование бензола этилен-пропиленовой смесью газа после скрубберов в присутствии $AlCl_3$ 152

Литература 159

Глава третья. **Алкилирование фенолов и их алкиловых эфиров олефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора** 163

Алкилирование фенолов олефинами 170
Циклоалкилирование фенолов циклоолефинами 175
Арилалкилирование фенолов арилолефинами 178
Алкилирование алкилфениловых эфиров олефинами 180
Алкенилирование фенолов и алкифениловых эфиров диеновыми углеводородами 187
Взаимодействие фенолов с терпенами 193
Алкилирование тиофенола циклогексеном и пипериленом 193
Реакции фенолов с производными олефинов 194

Литература 195

Глава четвертая. **Алкилирование галоидфенолов и галоиданизолов олефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора** 198

А. Алкилирование галоидфенолов олефинами 203
Алкилирование *п*-фторфенола олефинами 206
Алкилирование *о*-хлорфенола олефинами 208
Алкилирование *п*-хлорфенола олефинами 210
Алкилирование *о*-бромфенола олефинами 212
Алкилирование *п*-бромфенола олефинами 214
Взаимодействие галоидфенолов с дивинилом 219

Б. Алкилирование галоиданизолов олефинами 220
Алкилирование *п*-фторанизола олефинами 229
Алкилирование *о*-фторанизола олефинами 231
Алкилирование *п*-хлоранизола олефинами 232
Алкилирование *о*-хлоранизола олефинами 234
Алкилирование *п*-броманизола олефинами 235
Алкилирование *о*-броманизола олефинами 236

Некоторые свойства алкилгалоиданизолов и их производных . . . 236
Деметилирование моноалкилгалоиданизолов 239
Получение моноалкилгалоидфеноксиуксусных кислот 240
Замещение атома брома в 2-алкил-4-броманизолах на карбоксильную группу 241

Литература 242

Глава пятая. Автоокисление алкиларомaтических углеводородов 244
Жидкофазное автоокисление алкиларомaтических углеводородов . . 245
Автоокисление моноалкилбензолов 258
Окисление диалкилбензолов 265
Окисление триалкилбензолов 282
Жидкофазное автоокисление многоядерных ароматических углеводородов 285
Окисление углеводородов с разделенными бензольными ядрами 285
Окисление углеводородов с конденсированными бензольными ядрами 287
Жидкофазное окисление замещенных алкилбензолов 290
Окисление алкилгалоидбензолов 290
Окисление кислородсодержащих ароматических соединений . . 290
Окисление алкилнитробензолов 291
Выделение и разделение гидроперекисей 292
Механизм жидкофазного окисления алкиларомaтических углеводородов 293
Механизм и кинетика расщепления гидроперекисей 299
Расщепление гидроперекисей на фенолы и жирные кетоны 303
Расщепление гидроперекисей в спирты, альдегиды или кетоны . . . 306
Образование перекисей 308
Инициирование полимеризации гидроперекисями 309
Литература 312

Александр Васильевич Топчиев, Семен Васильевич Завгородний, Валентина Георгиевна Крючкова

Реакция алкилирования органических соединений олефинами

*

Утверждено к печати
Институтом нефтехимического синтеза Академии наук СССР

*

Редактор *Л. С. Поваров* Переплет художника *И. А. Литвиненко*
Технический редактор *С. И. Голубь* Корректор *И. А. Ляндрес*

РИСО АН СССР № 38—28В Сдано в набор 3/II—1962 г.
Подписано к печати 30/VI 1962 г. Формат 60×90¹/₁₆ печ. л. 20,25
уч.-издат. л. 21,0 Тираж 3000 экз. Т- 08013
Изд. № 176 Тип. зак. 311

Цена 1 р. 67 к.

Издательство Академии наук СССР. Москва Б-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
15	4-я св.	$BF_3 \cdot O(C_2O_5)_2$	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$
15	Таблица	26	16
35	3 св.	51°	52°
68	9 св.	SiO_3	SiO_2
89	Таблица, 7 сн.	1 : 3 : 1 : 0,1	1,3 : 1 : 0,3
96	6 св.	$BF_3 \cdot O(CH_5)_2$	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$
97	17 св.	4 : 1 : 0,34	3 : 1 : 0,50
108	20 сн.	1,2,4-алкилбензола	1,2,4-триалкилбензола
153	5 св.	25 : 1 : 0,05	2,5 : 1 : 0,05
166	Таблица, 3 сн.	35	3,5
167	21 св.	2 : 1—0,07	2 : 1 : 0,07
221	2 сн.	*n*-бромфенолу	*n*-броманизолу
241	7 св.	4-Циклогексил-4-	2-Циклогексил-4-
282	2 сн.	КОМ	КОН
285	7 сн.	ацетофенол	ацетофенон
290	12 св.	ацетона	ацетата
295	Схема 3	$C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)(C_2H_5)$	$+ C_6H_5CO^{\cdot}(CH_3)(C_2H_5)$