

УДК 547.5/.8

**АЛКИРОВАНИЕ ЦИКЛАНОВ, ОКСАЦИКЛАНОВ И АРАЛКАНОВ**  
**Н. И. Шуйкин и Б. Л. Лебедев**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1047
2. Алкилирование цикланов в присутствии кислых катализаторов	1047
3. Алкилирование аралканов в присутствии основных катализаторов	1051
4. Термическое и инициированное алкилирование цикланов, оксацикланов и аралканов	1055

## 1. Введение

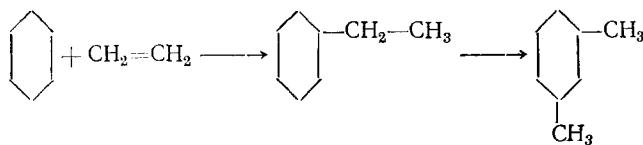
Успехи химии топлива неразрывно связаны с развитием исследований в области алкилирования. Начиная с середины девятнадцатого столетия, стали широко известны работы по алкилированию ароматических углеводородов. Поиски новых направлений синтеза высокооктановых компонентов привели к открытию реакции алкилирования алканов. Большой экспериментальный материал в этой области систематизирован в ряде обзоров.

Лишь сравнительно недавно были открыты новые области применения реакции алкилирования. Эта реакция была распространена на алкилирование циклоалканов, циклических эфиров (оксацикланов) и боковой цепи жирноароматических углеводородов (аралканов).

## 2. Алкилирование цикланов в присутствии кислых катализаторов

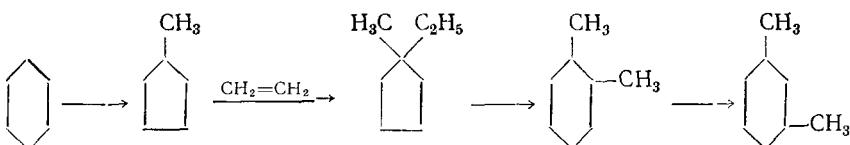
В присутствии кислых катализаторов состав продуктов алкилирования зависит от строения циклана и характера катализатора.

При алкилировании циклогексана этиленом в присутствии хлористого алюминия при 50—75° вместо ожидаемого этилциклогексана была получена смесь, содержащая 1,3-диметилциклогексан, тетраметилциклогексан и гексаэтилбензол<sup>1</sup>. По мнению Ипатьева, отсутствие продуктов прямого алкилирования — этилциклогексана и диэтилциклогексана — объясняется их изомеризацией в диметил- и тетраметилциклогексаны:



Это предположение согласуется с данными Гриньера<sup>2</sup>, который показал, что этилциклогексан в присутствии хлористого алюминия изомеризуется в диметилциклогексан. Присутствие в катализаторе гексаэтилбензола служит доказательством промежуточного образования гексаэтилциклогексана, который далее дегидрируется в условиях реакции<sup>3</sup>.

Другой точки зрения придерживается Шмерлинг<sup>4</sup>. Он считает, что процессу алкилирования предшествует изомеризация циклогексана в метилцикlopентан, после чего происходит присоединение алкена по третичному атому углерода:



В пользу предложенной схемы свидетельствует тот факт, что в присутствии трехфтористого бора циклогексан с этиленом не реагирует, так как, в отличие от хлористого алюминия, трехфтористый бор в условиях алкилирования не изомеризует циклогексан в метилцикlopентан. Образование гексаэтилбензола объясняется дегидрированием циклогексана и последующим алкилированием бензола.

При алкилировании циклогексана пропиленом<sup>5</sup> в присутствии хлористого алюминия при 10—45° в катализате образуются полиметилированный циклогексан, дициклогексил, алкилированный дициклогексил и 2,6-диметилдекалин<sup>6</sup>. Образующийся при алкилировании циклогексана пропилциклогексан изомеризуется в полиметилированный циклогексан.

Алкилирование циклогексана изобутиленом протекает труднее, так как в условиях реакции последний склонен к полимеризации<sup>5</sup>.

При взаимодействии циклогексана с дизобутиленом в присутствии хлористого алюминия были получены алкилированные циклогексаны, кипящие в интервале 170—250°<sup>7</sup>.

Пропусканием смеси циклогексана с этиленом над  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 300°<sup>8</sup> из катализата было выделено 5% толуола. По мнению Комаревского, алкилирование циклических углеводородов в описываемых условиях не имеет места. Образование толуола объясняется дегидрированием циклогексана в бензол<sup>9</sup>, алкилированием последнего этиленом в этилбензол и разложением этилбензола с образованием толуола и метана<sup>10</sup>.

При пропускании эквимолекулярной смеси циклогексана с этиленом над  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>11</sup> при 475° наблюдается образование этилбензола.

В присутствии серной кислоты ни цикlopентан, ни циклогексан не реагируют с алканами<sup>12, 13</sup>.

В ряде патентов<sup>14—16</sup> описано алкилирование цикланов алканами в присутствии меркаптанов и небольшого количества кислорода. Процесс ведут при 300—450° и давлении 150—175 атм. Исследовано влияние изменения давления, соотношения компонентов и различных промоторов. В сптиимальных условиях степень превращения алканов достигает 79%.

Алкилирование цикланов рекомендуется также проводить в присутствии фосфорной кислоты на носителях<sup>17</sup> и катализаторов на основе фтористоводородной кислоты и фторидов щелочных металлов<sup>18, 19</sup>.

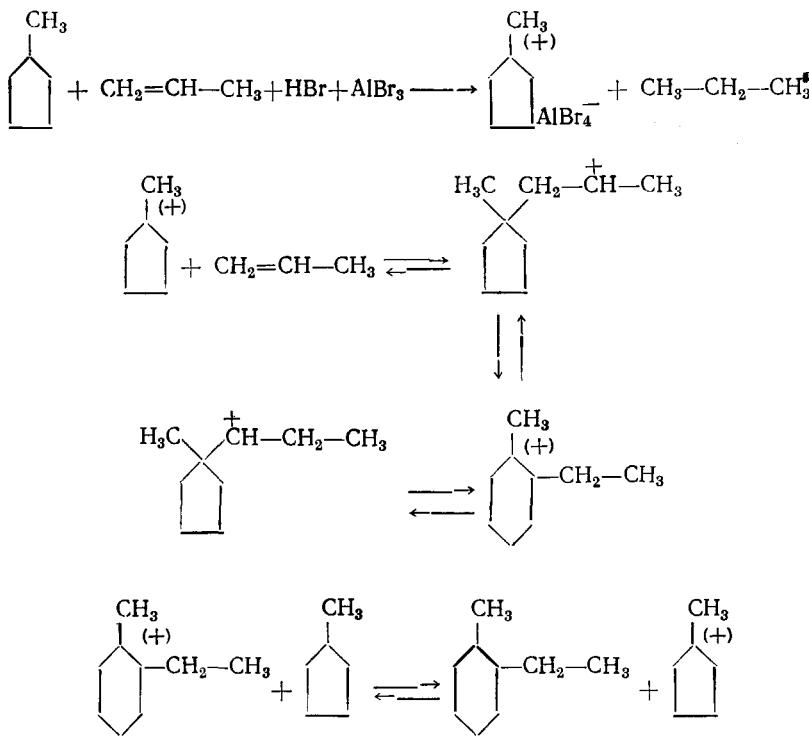
Ипатьев и Гроссе<sup>20</sup> запатентовали способ алкилирования трех- и четырехчленных цикланов пропиленом и бутиленом в присутствии серной и фосфорной кислот, хлористого циркония, трехфтористого бора и активированной глины.

По данным Левита, при взаимодействии циклопропана с трет.-бутилхлоридом в присутствии хлористого алюминия образуется смесь продуктов состава  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$ <sup>21, 22</sup>.

Шестичленные алкилцикланы в присутствии кислотных катализаторов реагируют с алканами легче, чем незамещенные, образуя соответствующие диалкилцикланы. При алкилировании алкилцикlopентанов наблюдается изомеризация цикла в шестичленный; продукты прямого алкилирования в алкилате не обнаружены.

По данным Ипатьева, Комаревского и Гроссе<sup>23</sup>, метилциклогексан и метилизопропилциклогексан в присутствии хлористого алюминия (70°, 15 atm), а также метилциклогексан и метилцикlopентан в присутствии трехфтористого бора (30°, 15 atm) реагируют с этиленом.

Алкилирование метилцикlopентана пропиленом в присутствии бромистого алюминия, при —42° изучили Пайнс и Ипатьев<sup>24</sup>. Были выделены алкилированные циклогексаны состава  $C_9H_{18}$  и другие углеводороды состава  $C_{12}H_{22}$ . Углеводород  $C_9H_{18}$  представлял собой 1-метил-2-этилциклогексан, образование которого идет по следующему механизму:



Углеводородам состава  $C_{12}H_{22}$  были приписаны структуры 1-метил-3-циклогексилцикlopентана и 1-метил-2-циклогексилцикlopентана. Однако в более поздних исследованиях было показано, что углеводороды  $C_{12}H_{22}$  представляют собой смесь 2,3- и 2,6-диметилдекалинов<sup>25, 26</sup>.

В 1944 г. Пайнс и Ипатьев запатентовали способ алкилирования метилцикlopентана пропиленом в присутствии фосфорной кислоты при 100—400°<sup>27</sup> или трехфтористого бора, промотированного фтористоводородной кислотой, при 30—50°<sup>28</sup>.

При алкилировании метилцикlopентана бутиленами, пентенами и октенами в присутствии серной и фтористоводородной кислот<sup>29—31</sup> в катализаторе не удалось обнаружить продукты прямого алкилирования. Авторы объяснили эти результаты тем, что основная реакция сопровождается рядом побочных процессов, таких, как расширение пятичленного цикла; дегидрирование цикланов и гидрирование алканов; изомеризация алке-

нов с последующим гидрированием изоалканы; деполимеризация и деалкилирование; дегидрирование цикланов с образованием полициклических углеводородов.

Основным продуктом алкилирования метилцикlopентана бутиленом в присутствии серной кислоты при 10—17° является смесь 1,3-диметил-б-этил и 1,3-диметил-4-этилциклогексанов (83%). При алкилировании метилцикlopентана изобутиленом в тех же условиях было получено 10% алкилированного циклогексана и 31% полициклических соединений. При алкилировании метилцикlopентана дизобутиленом образовалось 4% алкилциклогексана и 60% ди- и полициклических углеводородов. Пентен-2 вступает в реакцию труднее, чем бутен-1. При алкилировании метилцикlopентана 3-метилбутеном-1 были получены алкилированные нафтены, изопентан, деканы и полициклические углеводороды.

В присутствии фтористоводородной кислоты при 10° метилцикlopентан почти не реагирует с бутеном-1. При повышении температуры реакции до 60° были выделены алканы, 1-этил-2,4-диметилциклогексан и бициклические углеводороды.

Шнейдер<sup>32</sup> алкилировал метилцикlopентан, растворенный в изобутане или изопентане, пропиленом и изобутиленом в присутствии фтористоводородной кислоты. Основным продуктом реакции были тетраметилциклогексаны. В аналогичных условиях метилциклогексан не реагировал с изобутиленом и бутеном-2.

Основным продуктом реакции алкилирования метилциклогексана пропиленом в присутствии хлористого алюминия была смесь 1,3- и 1,4-метилпропилциклогексанов; полиметилированные циклогексаны не были обнаружены.

Черневская<sup>33</sup> показала, что при алкилировании метилциклогексана хлористым октилом в течение 6 час. при 90° в присутствии хлористого алюминия образуется гем-метилоктилциклогексан с выходом 30%.

Получению синтетических смазочных масел взаимодействием нафтенов с олефинами в присутствии хлористого алюминия посвящен патент Шмидла<sup>34</sup>.

Для алкилирования метилциклогексана галоидалкилами при 20—80° в качестве катализатора был предложен хлористый алюминий. Наряду с алкилциклогексанами образуется также небольшое количество хлорциклогексана<sup>35</sup>. При алкилировании метилциклогексана этиленом в течение 6 час. при 160—195° и давлении 65 атм был получен метилэтилциклогексан. В качестве катализаторов процесса рекомендованы смеси окиси тория, хлористого алюминия и металла (магний, натрий или алюминий)<sup>36</sup>.

При взаимодействии метилциклогексана с этиленом в присутствии смеси хлористого олова и алюминия образуется смесь метилэтилциклогексана, триметилциклогексанов и тетраметилцикlopентанов. В отсутствие алюминия алкилирование практически не идет<sup>37</sup>.

Для алкилирования метилциклогексана пропиленом Аппель<sup>38</sup> предложил смешанный катализатор, состоящий из хлористого алюминия и алюминия с добавкой железа, кобальта, никеля или олова.

При взаимодействии метилциклогексана с изобутиленом при 0—25° в присутствии серной кислоты был получен 1-метил-4-тетр.-бутилциклогексан<sup>39</sup>.

Мак-Аллистер и Буллард<sup>40</sup> алкилировали алкилцикланы цикlopентеном и циклогексеном в присутствии серной кислоты, промотированной бензолсульфокислотой, или смесью серной и фосфорной кислот.

Изучая алкилирование метилциклогексана пропиленом в присутствии серной кислоты, Мамедалиев и Кулиев<sup>41</sup> показали, что, в отличие

от парафиновых углеводородов, водород у третичного атома углерода метилциклогексана не замещается алкильной группой: катализат не содержит *гем*-дизамещенных цикланов. При алкилировании метилциклогексана, этилциклогексана и изопропилциклогексана пропиленом и изобутиленом в присутствии серной кислоты при 0—60° образуется до 20—30% диалкилциклогексанов, главным образом 1,4-изомеров и 15% полиалкилциклогексанов<sup>12, 13</sup>. Так, при взаимодействии метилциклогексана и пропилена был получен 1-метил-4-изопропилциклогексан.

В отличие от других исследованных замещенных циклогексанов, *трет*-бутилциклогексан не алкилируется алкенами в присутствии серной кислоты, что может быть объяснено пространственными затруднениями, вызываемыми *трет*-бутильной группой.

При алкилировании метилдекалина пропиленом в присутствии серной кислоты<sup>42, 43</sup> было найдено, что в оптимальных условиях (30° и молярном соотношении серная кислота : метилдекалин : пропилен = 2 : 1 : 1) алкилат содержит 20% метилизопропилдекалина.

При взаимодействии декалина с этиленом в присутствии хлористого алюминия<sup>44</sup> был получен катализат сложного состава, из которого авторам удалось выделить лишь небольшое количество 2-этилдекалина.

Черневская<sup>33</sup> изучала реакцию алкилирования декалина галоидалкилами в присутствии хлористого алюминия при 100°. Было исследовано влияние температуры, продолжительности реакции, количества катализатора и соотношения реагентов. С увеличением количества катализатора повышается выход катализата, но снижается содержание цепевого продукта. С увеличением отношения декалин : галоидалкил с 1 : 1 до 10 : 1 выход алкилпроизводных увеличивается до 30%. Максимальный выход продуктов алкилирования был получен в присутствии 2% катализатора. Основными продуктами реакции являются дизамещенные.

Алкилирование ароматических соединений в присутствии кислотных катализаторов хорошо известно<sup>45, 46</sup>.

Аралканы в присутствии кислых катализаторов алкилируются в ядро. Было изучено этилирование толуола в присутствии смешанных катализаторов. При 300° на алюмохромовом катализаторе образуются лишь следы *n*-пропилбензола и 3-фенилпентана. В присутствии алюмомолибденового и алюмокобальтмолибденового катализаторов алкилируется ядро. В небольшой степени оба направления алкилирования наблюдаются в присутствии алюмоплатинового катализатора. Во всех случаях протекала также полимеризация этилена<sup>47</sup>.

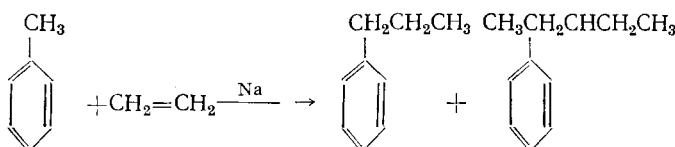
Алкилированию тетралина, который по своим свойствам также может быть отнесен к аралканам, посвящено много работ. В качестве катализаторов в этих реакциях применяли фосфорную<sup>48</sup>, фтористоводородную<sup>49</sup> и серную<sup>50</sup> кислоты, алюминий<sup>51</sup>, алюмосиликат<sup>52</sup>, хлористый алюминий<sup>50</sup>, хлористый цинк<sup>52</sup> и др. Установлено, что в присутствии кислых катализаторов алкилируется только ароматическое кольцо.

### 3. Алкилирование аралканов в присутствии основных катализаторов

В 1928 г. Гофман и Михаель<sup>53</sup> предложили проводить алкилирование жирноароматических углеводородов диолефинами в присутствии щелочных металлов и их сплавов. В качестве примера было описано алкилирование толуола и тетралина бутадиеном в присутствии натрия.

Позднее Уайтман<sup>54</sup> предложил проводить алкилирование жирноароматических углеводородов (толуол, кумол, тетралин) и ненасыщенных

циклических соединений (циклогексен, циклопентадиен) при 150—450° и давлении 50—3000 атм в присутствии 0,1—2% щелочного металла. Так, при алкилировании толуола этиленом в течение 17 часов при 225° в присутствии натрия были получены *n*-пропилбензол и 3-фенилпентан:



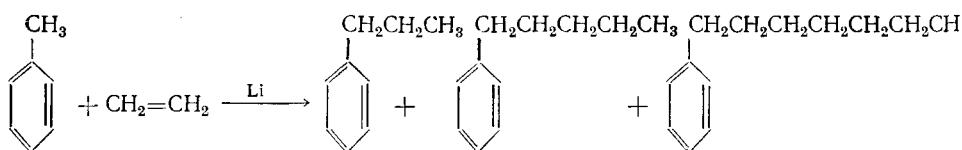
При алкилировании этилбензола стиролом в присутствии натрия<sup>57</sup>, в качестве основного продукта реакции был получен 1,3-дифенилбутан.

Было установлено<sup>55, 56</sup>, что выходmonoалкилпроизводного увеличивается при добавлении порошкообразного железа.

Пипер и Веглер<sup>58, 59</sup> распространяли эту реакцию на азотсодержащие гетероциклы (пиколин, хинальдин, 2-метилбензотиазол).

При взаимодействии 370 г пиколина с 200 г бутадиена в присутствии 7 г натрия в течение часа при 100—120° было получено 160 г mono- и 100 г dialкенилпроизводного.

Фотис<sup>60</sup> показал, что в присутствии лития алкилирование идет по крайнему углеродному атому боковой цепи жирноароматических углеводородов. Например, при алкилировании толуола (0,47 гмоля) этиленом (68 атм) в присутствии лития (0,075 гмоля) в течение 25 часов при 250° получено 40% *n*-пропилбензола, 13,4% 1-фенилпентана, 13,4% 1-фенилгептана и 33,2% остатка:



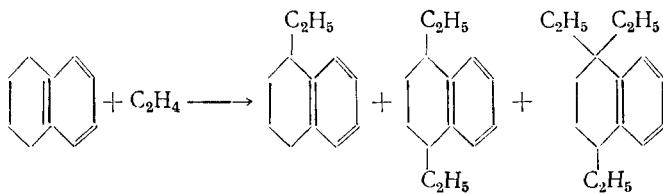
В дальнейшем было предложено проводить алкилирование боковой цепи жирноароматических углеводородов в присутствии органических соединений щелочных металлов.

Литтл<sup>61</sup> проводил алкилирование толуола, тетралина и циклогексена в присутствии амилнатрия и фенилнатрия.

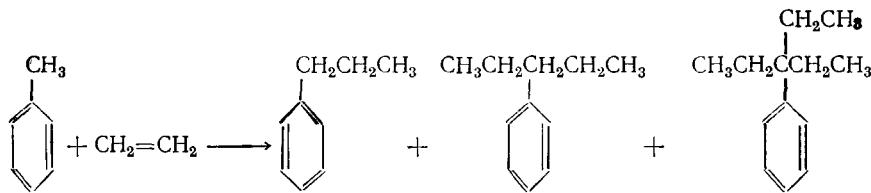
Пайнс и Ипатьев предложили алкилировать боковую цепь алкилбензолов алкенами в присутствии ацетиленидов щелочных металлов<sup>62</sup>, смеси щелочного металла и азотсодержащего соединения<sup>63</sup>, щелочных металлов и органической перекиси, щелочного металла и органического соединения общей формы RX, где R=алкил, алкенил, циклогексил, алкилбензол, а X=OH, COOH, OR, NO<sub>2</sub>, Cl и CN<sup>64—67</sup>. Лучшим катализатором оказался натрийантрацен.

Клоссон и другие<sup>68—72</sup> алкилировали циклогексен, тетралин, толуол и алкилгетероциклические соединения алкенами в присутствии бензилнатрия и натрийтетралина. Так, при алкилировании циклогексена этиленом в течение 2,5 часов при 125° в присутствии бензилнатрия получено 9,6% 3-этилциклогексена. В подобных условиях из толуола и пропилена был получен изобутилбензол. Алкилирование тетралина проводили в присутствии натрийтетралина при 140° и давлении этилена 100 атм. В результате реакции было выделено 21% 1-этилтетралина, 41% 1,4-

диэтилтетралина и 8% 1,1,4-триэтилтетралина:



Пайнс, Везели и Ипатьев<sup>73</sup> алкилировали толуол, этилбензол, пропилбензол, индан и циклогексилбензол этиленом в присутствии натрий-антрацена при 200—225° и давлении 30 атм. При алкилировании толуола были получены *n*-пропилбензол, 3-фенилпентан и 3-этил-3-фенилпентан:



Этилбензол реагирует с этиленом с образованием *втор.-*бутилбензола (75%) и небольшого количества 3-метил-3-фенилпентана.

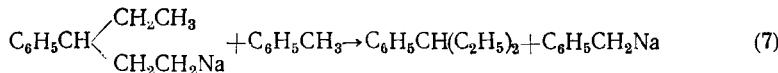
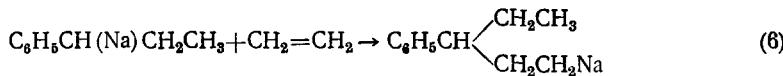
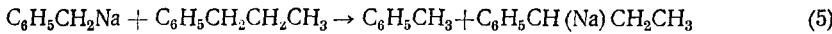
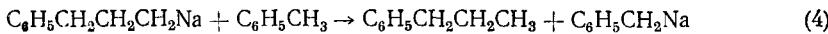
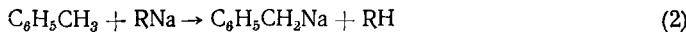
Изопропилбензол с этиленом дает *трет.-*амилбензол (78%). *Трет.-*Бутилбензол не реагирует с этиленом. При алкилировании циклогексилбензола был получен 1-этилфенилциклогексан (50%), а из индана—1-этилиндан (26%).

Было найдено, что реакционная способность ксилолов в реакции алкилирования убывает в ряду: *o*-ксилол > *m*-ксилол > *p*-ксилол.

При реакции с этиленом образуется от 66 до 80% соответствующих *n*-пропилтолуолов. Цимол дает 62%monoалкилата, в котором содержится 72% *p*-*трет.-*амилтолуола. При алкилировании мезитилена было получено 79% 1,3-диметил-5-*n*-пропилбензола.

На примере реакции алкилирования толуола этиленом было показано, что легко реагирующие с натрием соединения, например антрацен, флуорен, *o*-хлортолуол, *o*-бромтолуол, перекиси являются хорошими промоторами.

Механизм реакции алкилирования жирноароматических углеводородов, например, толуола, можно представить, по мнению ряда авторов, следующей схемой (RX=молекула промотора, X=Hal):



При взаимодействии промоторов с натрием образуются натрийорганические соединения, металлирующие боковую цепь жирноароматического углеводорода. Образовавшееся натрийорганическое соединение присоединяется к этилену с образованием нового натрийорганического вещества, которое затем металлирует исходный углеводород или этилированный алкилбензол, образуя продуктmonoалкилирования.

Позднее Пайнс и Марк<sup>74</sup> изучили взаимодействие жирноароматических углеводородов с различными олефинами в присутствии натрийорганических соединений при 300°. Авторы показали, что при взаимодействии бутена-1 и октена-1 с толуолом образуются с выходом до 10% 2-бензилбутан и 2-бензилоктан. Аналогично при реакции пропилена с толуолом, этилбензолом, изопропилбензолом и дифенилметаном образуются соответственно изобутилбензол (10%), 2-фенил-3-метилбутан (16,7%), 2-фенил-2,3-диметилбутан (7,8%) и 1,1-дифенил-2-метилпропан (51%).

При алкилировании толуола и этилбензола стиролом<sup>75</sup> в присутствии натрия при 110—125° образуются 1,3-дифенилпропан (21%), 1,3-дифенилбутан (12%), 1,3,5-трифенилпентан (29%) и 1,3,5-трифенилгексан (16%).

Выход монопроизводных увеличивается в присутствии промоторов: бензилнатрия, натрийантрацена и изопропилата натрия. Например, для бензола выходmonoалкилпроизводного увеличивается с 21 до 40%.

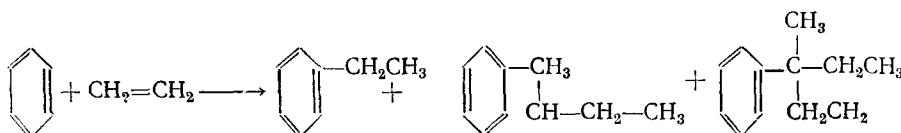
Изопропилбензол в присутствии промоторов реагирует со стиролом, образуя 9% моно- и 29% диалкилированных производных; в отсутствие промоторов образуются полимеры.

Изучению реакции алкилирования толуола, этилбензола, кумола и циклогексилбензола этиленом в присутствии калий-антраценового катализатора посвящена работа Шаапа и Пайнса<sup>76</sup>. Наряду с monoалкил производными в катализате были найдены продукты циклизации. Выход продуктов циклизации возрастает с 2% для толуола до 43% — для кумола. Добавка натрия к калийантрацену увеличивает выход продуктов алкилирования.

При взаимодействии изопропилбензола с этиленом в присутствии металлического калия образуется только продукт алкилирования<sup>77</sup>. Интересно отметить, что гидрид калия — бутиллитий является активным катализатором как алкилирования, так и циклизации боковой цепи жирноароматических соединений<sup>78</sup>.

Подалл и Фостер<sup>79</sup> сообщали о возможности алкилирования боковой цепи толуола в присутствии графита калия.

По данным Эсмейя, Фотиса и Джонсона<sup>80</sup>, в присутствии щелочных металлов на носителях наблюдается алкилирование бензола с последующим алкилированием боковой цепи. Так, в реакции бензола с этиленом в присутствии  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  было получено 10% этилбензола, 40% втор.-бутилбензола и 30% 3-фенил-3-метилпентана:



В качестве катализаторов могут применяться также  $\text{Na}/\text{C}$  и  $\text{Li}/\text{C}$ , а также  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cs}$  на  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{CdO}$ <sup>81</sup>. В присутствии  $\text{Na}/\text{NaCl}$  и  $\text{Na}/\text{TiO}_2$  реакция алкилирования не идет.

В ряде случаев алкилирование жирноароматических и ненасыщенных циклических углеводородов может быть приведено в присутствии гидри-

дов щелочных металлов<sup>82, 83</sup>. Так, Вольтц<sup>47</sup> показал, что при взаимодействии толуола с этиленом в присутствии гидридов натрия и лития при 300° образуются продукты алкилирования и полимеризации. В присутствии гидридов кальция, стронция и бария алкилирование не идет. Гидриды титана и тантала неэффективны в реакции алкилирования толуола при 300°. В присутствии гидрида циркония идет как алкилирование толуола, так и полимеризация алкена.

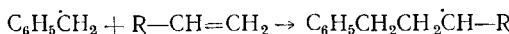
#### 4. Термическое и инициированное алкилирование цикланов, оксацикланов и аралканов

Известно, что боковая цепь жирноароматических соединений по своим химическим свойствам близка к алканам, поэтому можно было надеяться осуществить алкилирование боковой цепи жирноароматических углеводородов, не затрагивая их ароматического ядра. Кислые катализаторы для этой цели непригодны, так как в их присутствии алкилируется ароматическое кольцо. Исходя из аналогии с алканами, Ипатьев, Пайнс и Кветинская<sup>84</sup> сделали попытку провести алкилирование боковой цепи алкилбензолов при высокой температуре и давлении. Было показано, что при алкилировании толуола этиленом образуется *n*-пропилбензол.

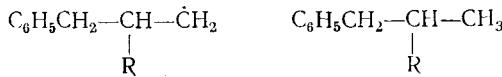
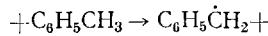
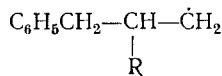
Дальнейшему изучению этой реакции были посвящены работы Пайнса и сотрудников<sup>85–87</sup>. Термическое алкилирование толуола (I), этилбензола (II) и кумола (III) изучали в проточной системе под давлением 420 атм при 400–500°, небольшом времени контакта, молярном отношении алкилбензол : алкен = 5 : 1. Как и ожидалось, несимметричный алкен образует два продукта, соответствующие присоединению к двум различным атомам углерода двойной связи. При этом один из получающихся продуктов образуется в большем количестве так же, как это имеет место при алкилировании алканов. Авторы ввели понятие «селективности», т. е. отношения выхода продукта присоединения к более стабильному радикалу и выхода продукта присоединения к менее стабильному радикалу. Было показано, что селективность присоединения алкилбензольных радикалов к несимметричным алкенам уменьшается с уменьшением стабильности соответствующего свободного радикала.

Реакционная способность алканов, как и при термическом алкилировании алканов, уменьшается в ряду: пропилен > изобутилен > 2-метилбутилен-2; бутен-1 > бутен-2.

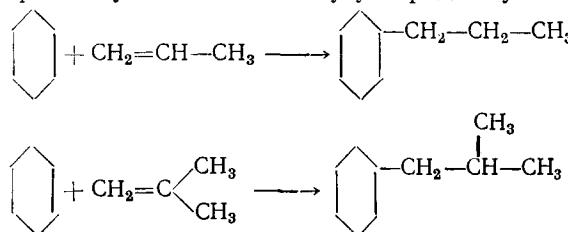
Для образования продуктов моноалкилирования был предложен свободнорадикальный механизм, аналогичный механизму термического алкилирования алканов:



или



Недавно было осуществлено алкилирование циклогексана<sup>88</sup> и циклопентана<sup>89</sup> алkenами при 450° под давлением 200 атм. При алкилировании циклогексана этиленом, пропиленом и изобутиленом были выделены соответственно этилциклогексан, пропилциклогексан и изобутилциклогексан. Найдено, что при повышенной температуре циклогексан присоединяется к крайнему ненасыщенному углеродному атому алкена:

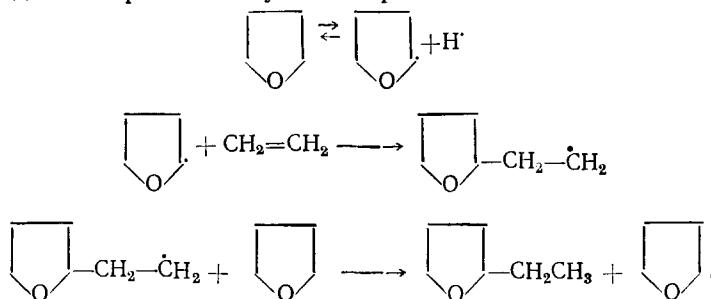


Изучение алкилирования метилциклогексана алkenами<sup>90</sup> при 350° и 50 атм показало, что основным продуктом реакции метилциклогексана с этиленом является смесь метилэтилциклогексанов. С пропиленом реакция протекает труднее. Поскольку известно, что третичный радикал образуется легче, чем вторичный, можно было ожидать, что при алкилировании метилциклогексана этиленом будет образовываться 1-метил-1-этилциклогексан. Однако вместо него в алкилате была обнаружена смесь 1,3- и 1,4-метилэтилциклогексанов.

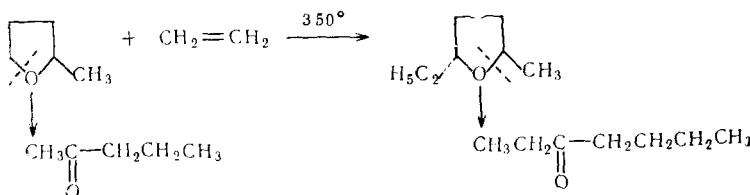
При повышенной температуре и давлении циклогексан, в отличие от бензола, реагирует с алkenами. Различное поведение циклогексана и бензола в процессе алкилирования резко проявляется при алкилировании тетралина. Можно было предположить<sup>91</sup>, что в подобных условиях тетралин должен избирательно алкилироваться олефинами по циклопарафиновому кольцу, что и было подтверждено экспериментально. При алкилировании тетралина этиленом при 450° и 200 атм были выделены 1-этилтетралин и 1,4-диэтилтетралин; алкилирование пропиленом проходит труднее.

При исследовании взаимодействия оксациклланов (тетрагидрофуран, тетрагидросильван, тетрагидропиран) с различными олефинами при повышенной температуре Шуйкиным и Лебедевым<sup>92</sup> было найдено, что алкилирование протекает в интервале температур 300—400°; ниже 300° реакция практически не идет, выше 400° превалируют процессы разложения. Было изучено влияние температуры, продолжительности реакции и давления этилена на степень превращения оксациклланов и выход моноалкилпроизводных. Интересно, что введение метильного радикала в тетрагидрофурановый цикл снижает выход моноалкилпроизводного.

По-видимому, реакция термического алкилирования оксациклланов, например тетрагидрофурана, протекает по свободнорадикальному механизму, подобно термическому алкилированию алканов:



В процессе алкилирования оксацикланов Шуйкин и Лебедев<sup>93</sup> впервые наблюдали термическую изомеризацию алкилтетрагидрофуранов. В продуктах алкилирования тетрагидросильвана этиленом при повышенной температуре были обнаружены пентанон-2 (продукт изомеризации исходного тетрагидросильвана) и гептанон-3 (продукт изомеризации образовавшегося 2-метил-5-этилтетрагидрофурана):

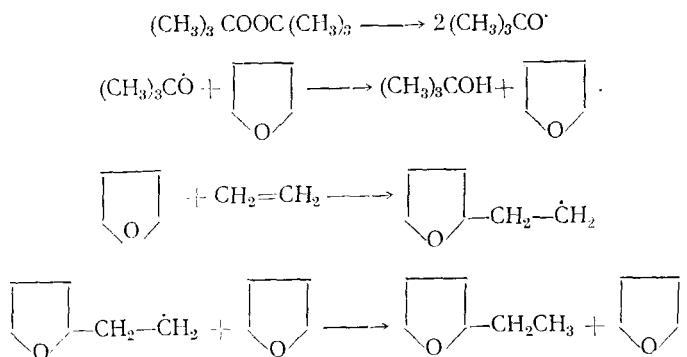


Известно, что в присутствии перекисей наблюдается полимеризация этилена<sup>94</sup>, причем скорость полимеризации значительно увеличивается в присутствии эфиров<sup>95</sup>.

В ряде патентов сообщается об образовании продуктов полимеризации при взаимодействии циклических эфиров с непредельными соединениями. Например, описано образование тяжелых восков при теломеризации этилена с диоксаном, тетрагидрофураном, диоксоланом и диэтиловым эфиром при 50—300° и давлении 400—1000 atm<sup>96</sup>.

По данным Хэнфорда и Роланда<sup>97</sup>, при взаимодействии кислородных соединений с этиленом в присутствии радикалообразующих инициаторов были получены продукты полимеризации формулы  $R(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ , где  $n = 22$  до 54. В частности, при взаимодействии диоксана с этиленом получен продукт формулы  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{54}\text{H}$ . При теломеризации диоксолана с этиленом (600—900 atm) в течение 18 час. при 100° в присутствии бензоилперекиси получен воск состава  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{44,5}\text{H}^{98}$ . Продукты взаимодействия диоксана с деценом в присутствии перекиси бензоила применяют в качестве смазочных масел<sup>99</sup>.

Шуйкин и Лебедев<sup>100</sup> показали, что в присутствии ди-*трет*-бутилперекиси взаимодействие оксацикланов с непредельными соединениями протекает при значительно более низкой температуре (150°). Радикальный механизм алкилирования и инициирующее действие перекиси подтверждается наличием в продуктах реакции *трет*-бутилового спирта, образующегося по схеме:



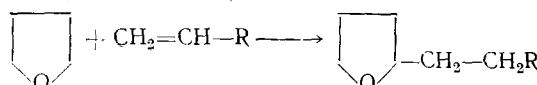
На примере алкилирования тетрагидрофурана и тетрагидропирана гексеном-1 было показано, что при уменьшении концентрации алкена

выход моноалкилоксациклана возрастает. Так, при увеличении соотношения тетрагидрофуран: гексен-1 с 10:5 до 10:0,5 выход 2-гексилтетрагидрофурана повышается с 13,2 до 79,2%<sup>101, 102</sup>.

Увеличение длины углеродной цепи алкена приводит к некоторому понижению выхода 2-алкилоксациклана.

При алкилировании тетрагидрофурана, тетрагидропирана и диоксана этиленом в присутствии перекиси при 150° были получены соответствующие 2-этилоксацикланы.

В присутствии перекиси алкен присоединяется к оксациклану своим крайним иенасыщенным атомом углерода. Так, при алкилировании тетрагидрофурана пропиленом, гексеном-1, гептеном-1 и октеном-1 в присутствии перекиси были получены соответствующие 2-алкилтетрагидрофураны с нормальной боковой цепью:



Подобная же картина наблюдается при алкилировании тетрагидропирана гексеном-1 и гептеном-1.

По данным Шмерлинга<sup>103</sup>, в присутствии органических перекисей цикланы взаимодействуют с этиленом и образуют полимеры. Например, при взаимодействии циклогексана с этиленом был получен полимер состава C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>(CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> H.

Имеется указание<sup>104</sup>, что этилен вступает в реакцию теломеризации с толуолом при 200° и давлении 140 atm при инициировании процесса гидроперекисью кумола.

Никишин, Воробьев и Петров<sup>105</sup> установили, что толуол, этилбензол, кумол, *p*-ксилол и *α*-метилнафталин способны присоединяться к алкенам при 150—160° в присутствии перекиси *трет*-бутила. Выход продуктов моноалкилирования составляет 10—15%.

В присутствии тетраэтилсвинца алкилбензолы алкилируются этиленом по *α*-углеродному атому боковой цепи<sup>106</sup>.

Эйдус и Ершов<sup>107, 108</sup> показали, что циклогексен в смеси с CO и H<sub>2</sub> метилируется на 7—10% CH<sub>2</sub>-радикалами, образующимися при восстановлении CO водородом, превращаясь в моно- и 1,2-диметилпроизводные. Метилциклогексен был получен также при алкилировании циклогексена метиленовыми радикалами, образовавшимися в результате гидрокрекинга изобутилена при 190° на катализаторе кобальт—глина<sup>109</sup>.

Обзор литературы, посвященной алкилированию насыщенных цикланов, показывает, что в присутствии кислых катализаторов состав продуктов алкилирования зависит от строения циклана и характера катализатора. Так, незамещенный циклогексан в присутствии хлористого алюминия образует смесь полиметилированных циклогексанов. В присутствии серной кислоты ни цикlopентан, ни циклогексан не реагируют с алкенами.

При алкилировании алкилцикlopентанов в присутствии хлористого алюминия или трехфтористого бора наблюдается изомеризация цикла в шестичленный; продукты прямого алкилирования в алкилате не обнаружены.

Шестичленные алкилцикланы в присутствии серной кислоты образуют соответствующие 1,4-диалкилциклогексаны.

При алкилировании тетралина в присутствии кислых катализаторов алкилирующий реагент присоединяется к ароматическому кольцу; никlopарафиновое кольцо в этих условиях не алкилируется.

Изучение реакции алкилирования насыщенных систем вступило в новую фазу, когда было предложено проводить алкилирование цикланов и боковой цепи жирноароматических соединений в присутствии основных катализаторов: натрия, натрийантрацена, бензилнатрия, калия, лития и др. Так, при алкилировании толуола этиленом в присутствии натрия был получен пропилбензол, а при алкилировании тетралина в присутствии натрийтетралина этилен присоединяется к циклопарафиновому кольцу.

Необходимость получения бензинов с повышенным октановым числом привела исследователей к термическому алкилированию алканов. Была разработана промышленная схема получения неогексана при термическом алкилировании изобутена этиленом. Затем, по аналогии с алканами, было исследовано термическое алкилирование боковой цепи жирноароматических углевородов, цикланов и оксацикланов.

Алкилирование боковой цепи жирноароматических углеводородов и оксацикланов проходит в более мягких условиях в присутствии инициирующих веществ. В качестве инициаторов были предложены: хлороформ, бензилхлорид, дихлорпропан и органические перекиси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Ipatieff, V. I. Komarewsky, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1722 (1935).
2. V. Grignard, Bull. Soc. Chim. France, [4], **35**, 931 (1924).
3. V. N. Ipatieff, V. I. Komarewsky, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1926 (1934).
4. L. Schmerling, The Chemistry of Petroleum hydrocarbons, N. Y., 1955, 363.
5. H. Pines, V. N. Ipatieff, J. Org. Chem., **6**, 242 (1941).
6. С. Д. Мехтиев, Н. Ш. Новрузова, С. М. Шарифова, Азерб. хим. журнал, 1960, 9; С. А., **55**, 22245 (1961).
7. V. N. Ipatieff, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1056 (1936).
8. V. I. Komarewsky, Там же, **59**, 2715 (1937).
9. N. Zelinsky, W. Komarewsky, Ber., **57**, 667 (1924).
10. V. I. Komarewsky, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **58**, 922 (1936).
11. H. O. Folkins, C. M. Thackeg, Ам. пат. 2391146 (1945); С. А., **40**, 18777 (1946).
12. Ю. Г. Мамедалиев, З. А. Мамедова, Уч. зап. Азерб. ун-та, **1956**, № 6, 19.
13. Ю. Г. Мамедалиев, З. А. Мамедова, ДАН, **112**, 1063 (1957).
14. M. M. Wald, J. H. Raley, Ам. пат. 2883437 (1959); РЖХим., **1961**, 9М283.
15. M. M. Wald, Ам. пат. 2883439 (1959); РЖХим., **1961**, 9М284.
16. J. H. Raley, Ам. пат. 2883440 (1959); РЖХим., **1961**, 9М285.
17. M. S. Bielawski, Ам. пат. 2580647 (1952); С. А., **46**, 10493 (1952).
18. J. M. Mavity, Ам. пат. 2584102 (1952); С. А., **46**, 47026 (1952).
19. H. J. Passino, Ам. пат. 2489975 (1949); С. А., **44**, 2746 (1950).
20. V. N. Ipatieff, A. V. Grosse, Ам. пат. 2273320 (1942); С. А., **36**, 4326 (1942).
21. G. Levitt, Dissert. Abstr., **20**, 1141 (1959).
22. H. Hart, G. Levitt, J. Org. Chem., **24**, 1261 (1959).
23. V. N. Ipatieff, V. I. Komarewsky, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1722 (1935).
24. H. Pines, V. N. Ipatieff, Там же, **70**, 531 (1948).
25. W. K. Conn, A. Scheider, Petroleum Division Preprints, Am. Chem. Soc., **1953**, 83.
26. A. Schneider, Там же, стр. 89.
27. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2340557 (1944); С. А., **38**, 4268 (1944).
28. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2356001 (1944); С. А., **39**, 88<sup>6</sup> (1945).
29. H. Pines, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1631 (1945).
30. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2291254 (1943); С. А., **37**, 653<sup>6</sup> (1943).
31. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2315078 (1943); С. А., **37**, 5415<sup>9</sup> (1943).
32. A. Schneider, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4938 (1954).
33. Л. Ф. Черневская, Кандид. диссертация, Ин-т нефти АН СССР, Москва 1951 г.
34. A. J. Schmidl, Ам. пат. 2698324 (1954); С. А., **49**, 5828с (1955).
35. L. Schmerling, Ам. пат. 2404100 (1946); С. А., **40**, 6500<sup>5</sup> (1946).
36. L. Schmerling, Ам. пат. 2882324 (1959); С. А., **54**, 1420d (1960).
37. L. Schmerling, Ам. пат. 2849505 (1958); С. А., **52**, 21035 (1958).

38. Н. R. Appell, Ам. пат. 2925447 (1960); С. А., **54**, 11461d (1960).
39. Н. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2334099 (1944); С. А., **38**, 2664 (1944).
40. S. H. McAllister, E. F. Bullard, Ам. пат. 2435402 (1948); С. А., **42**, 3424d (1948).
41. Ю. Г. Мамедалиев, А. Кулиев, ДАН, **88**, 471 (1953).
42. Ю. Г. Мамедалиев, О. А. Зутикова, ДАН Азерб. ССР, **17**, 881 (1961).
43. Ю. Г. Мамедалиев, О. А. Зутикова, Азерб. хим. ж., **1960**, № 6, 15.
44. J. R. Dice, D. R. McKee, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1403 (1950).
45. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова, Алкилирование органических соединений олефинами, Изд-во АН СССР, М., 1962.
46. А. В. Топчиев, Я. М. Пашкин, Применение фтористого бора и его соединений как катализаторов в реакциях алкилирования и полимеризации, Изд-во АН СССР, М., 1956 г.
47. S. E. Voltz, J. Org. Chem., **22**, № 1, 48 (1957).
48. V. N. Ipatieff, H. Pines, V. I. Komarewsky, Ind. Eng. Chem., **28**, 222 (1936).
49. W. S. Calcott, I. M. Tinkern, V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1010 (1939).
50. W. M. Kutz, I. E. Nickels, I. I. McCowern, B. B. Corson, Там же, **70**, 4026 (1948).
51. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, Н. А. Поздняк, Е. Д. Лубуж, Нефтехимия, **1**, 39 (1961).
52. Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1094.
53. А. Ноимапп, A. Michael, Герм. пат. 557514 (1928); С. А., **27**, 514 (1933).
54. G. M. Whitman, Ам. пат. 2448641 (1948); С. А., **43**, 1057 (1949).
55. A. W. Shaw, G. Holzman, W. V. Bush, Ам. пат. 3006976 (1960); С. А., **56**, 4681 (1962).
56. A. W. Shaw, G. Holzman, Ам. пат. 2994725 (1961); РЖХим., **1962**, 17Л187.
57. C. E. Frank, J. S. Swinehart, Ам. пат. 2761886 (1954); С. А., **51**, 3667 (1957).
58. G. Pieper, R. Wegler, Пат. ФРГ 831099 (1952); С., **123**, 4815 (1952).
59. R. Wegler, G. Pieper, Chem. Ber., **83**, 6 (1950).
60. P. Fotis, Ам. пат. 2984691 (1961); С. А., **55**, 19860 (1961).
61. E. L. Little, Ам. пат. 2548803 (1951); С. А., **45**, 8554a (1951).
62. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2670390 (1954); С. А., **49**, 6303c (1955).
63. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2688044 (1954); С. А., **49**, 12535a (1955).
64. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2721885 (1955); С. А., **50**, 7853 (1956).
65. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2721886 (1955); С. А., **50**, 7853 (1956).
66. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2721887 (1955); С. А., **50**, 7853 (1956).
67. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2748178 (1956); С. А., **51**, 1261 (1957).
68. R. Closson, J. Napolitano, J. Ecke, A. Kolka, J. Org. Chem. **22**, 646 (1957).
69. R. D. Closson, A. J. Kolka, W. B. Ligget, Ам. пат. 2728802 (1955); С. А., **50**, 10768 (1956).
70. R. D. Closson, A. J. Kolka, W. B. Ligget, Англ. пат. 740978 (1955); С. А., **50**, 10768 (1956).
71. R. D. Closson, A. J. Kolka, W. B. Ligget, Ам. пат. 2750384 (1956); С. А., **51**, 1296 (1957).
72. C. E. Frank, J. S. Swinehart, Ам. пат. 2769850 (1956); С. А., **51**, 3667e (1957).
73. H. Pines, J. A. Vesely, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **77**, 554 (1955).
74. H. Pines, V. Mark, Там же, **78**, 4316 (1956).
75. H. Pines, D. Wandlerlich, Там же, **80**, 6001 (1958).
76. L. Schaar, H. Pines, Там же, **79**, 4967 (1957).
77. Англ. пат. 734128 (1955); С. А., **50**, 7129c (1956).
78. G. G. Eberhardt, J. Org. Chem., **29**, 643 (1964).
79. H. E. Podall, W. E. Foster, Там же, **23**, 401 (1958).
80. D. L. Esmaay, P. I. Fotis, C. E. Johnson, Ам. пат. 2836633 (1958); С. А., **52**, 16286 (1958).
81. Англ. пат. 902043 (1962); С. А., **59**, 10799 (1963).
82. Англ. пат. 736422 (1955); С. А., **50**, 8722d (1956).
83. R. D. Closson, A. J. Kolka, W. B. Ligget, Ам. пат. 2769850 (1956); С. А., **51**, 9686 (1957).
84. V. N. Ipatieff, H. Pines, B. Kvetinskas, Ам. пат. 2758140 (1956).
85. H. Pines, J. T. Arrigo, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4958 (1957).
86. H. Pines, C. N. Pillai, Там же, **81**, 3629 (1959).
87. C. N. Pillai, H. Pines, Chem. Age, India, **12**, № 2, 91 (1961).
88. Л. Х. Фрейдлин, Н. М. Назарова, ДАН, **137**, 1125 (1961).
89. Л. Х. Фрейдлин, Н. М. Назарова, Е. Ф. Литвинов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1146.
90. Н. М. Назарова, Л. Х. Фрейдлин, Р. Н. Шафран, Е. Ф. Литвин, Нефтехимия, **1**, 613 (1961).
91. Л. Х. Фрейдлин, Н. М. Назарова, Нефтехимия, **1**, 619 (1961).

92. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, ДАН, **139**, 131 (1961).
93. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2195.
94. R. G. R. Bacon, R. B. Richards, Англ. пат. 583166 (1946); С. А., **41**, 2937 (1947).
95. J. S. A. Forsyth, Англ. пат. 583178 (1946); С. А., **41**, 2937 (1947).
96. Англ. пат. 583181 (1946); С. А., **41**, 2937 (1947).
97. W. E. Hanford, J. R. Roland, Ам. пат. 2402137 (1946); С. А., **40**, 5585 (1946).
98. M. D. Peterson, A. G. Weberg, Ам. пат. 2395292 (1946); С. А., **40**, 3463 (1946).
99. C. F. Feasley, W. E. Garwood, A. N. Sachanep, F. M. Seeger, Ам. пат. 2743281 (1956); С. А., **50**, 11012 (1956).
100. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 523. ?
101. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, Там же, **1966** (в печати).
102. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, И. П. Яковлев, Там же, **1966** (в печати).
103. L. Schmerling, Ам. пат. 2769849 (1956); С. А., **51**, 8784e (1957).
104. М. Егчав, Ам. пат. 2660610 (1953); С. А., **48**, 13715 (1954).
105. Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев, А. Д. Петров, ДАН, **130**, 1256 (1960).
106. J. A. Chenisek, H. S. Bloch, Ам. пат. 2867673 (1959); С. А., **53**, 14053 (1959).
107. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, ДАН, **87**, 433 (1952).
108. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 704.
109. Я. Т. Эйдус, Б. К. Нефедов, И. П. Яковлев, А. В. Побзова, ДАН, **135**, 1409 (1960).

Институт органической химии  
АН СССР им. Н. Д. Зелинского, Москва