

УДК 547.5/8

АЛКИЛИРОВАНИЕ 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

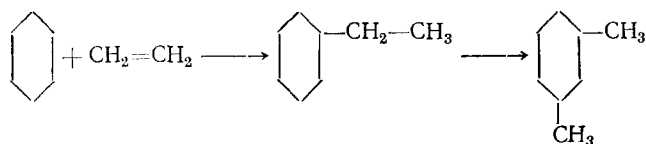
Успехи химии топлива неразрывно связаны с развитием исследований в области алкилирования. Начиная с середины девятнадцатого столетия, стали широко известны работы по алкилированию ароматических углеводородов. Поиски новых направлений синтеза высокооктановых компонентов привели к открытию реакции алкилирования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

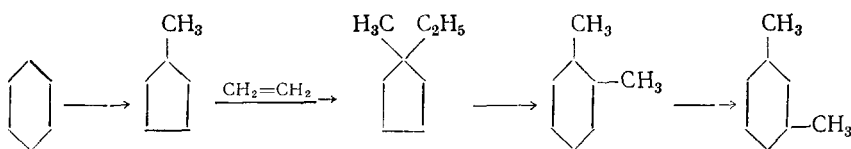
В присутствии кислых катализаторов состав продуктов алкилирования зависит от строения циклана и характера катализатора.

При алкилировании циклогексана этиленом в присутствии хлористого алюминия при 50—75° вместо ожидаемого этилциклогексана была получена смесь, содержащая 1,3-диметилциклогексан, тетраметилциклогексан и гексаэтилбензол¹. По мнению Ипатьева, отсутствие продуктов прямого алкилирования — этилциклогексана и диэтилциклогексана — объясняется их изомеризацией в диметил- и тетраметилциклогексаны:



Это предположение согласуется с данными Гриньяра², который показал, что этилциклогексан в присутствии хлористого алюминия изомеризуется в диметилциклогексан. Присутствие в катализате гексаэтилбензола служит доказательством промежуточного образования гексаэтилциклогексана, который далее дегидрируется в условиях реакции³.

Другой точки зрения придерживается Шмерлинг⁴. Он считает, что процессу алкилирования предшествует изомеризация циклогексана в метилциклопентан, 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 метилциклопентан. Образование гексаэтилбензола объясняется дегидрированием циклогексана и последующим алкилированием бензола.

При алкилировании циклогексана пропиленом⁵ в присутствии хлористого алюминия при 10—45° в катализате образуются полиметилированный циклогексан, дициклогексил, алкилированный дициклогексил и 2,6-диметилдекалин⁶. Образующийся при алкилировании циклогексана пропиленциклогексан изомеризуется в полиметилированный циклогексан.

Алкилирование циклогексана изобутиленом протекает труднее, так как в условиях реакции последний склонен к полимеризации⁵.

При взаимодействии циклогексана с диизобутиленом в присутствии хлористого алюминия были получены алкилированные циклогексаны, кипящие в интервале 170—250°⁷.

Пропусканием смеси циклогексана с этиленом над $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 300°⁸ из катализата было выделено 5% толуола. По мнению Комаревского, алкилирование циклических углеводородов в описываемых условиях не имеет места. Образование толуола объясняется дегидрированием циклогексана в бензол⁹, алкилированием последнего этиленом в этилбензол и разложением этилбензола с образованием толуола и метана¹⁰.

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

В присутствии серной кислоты ни циклопентан, ни циклогексан не реагируют с алкенами^{12, 13}.

В ряде патентов^{14—16} описано алкилирование цикланов алкенами 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 оптимальных условиях степень превращения алкенов достигает 79%.

Алкилирование цикланов рекомендуется также проводить в присутствии фосфорной кислоты на носителях¹⁷ и катализаторов на основе фтористоводородной кислоты и фторидов щелочных металлов^{18, 19}.

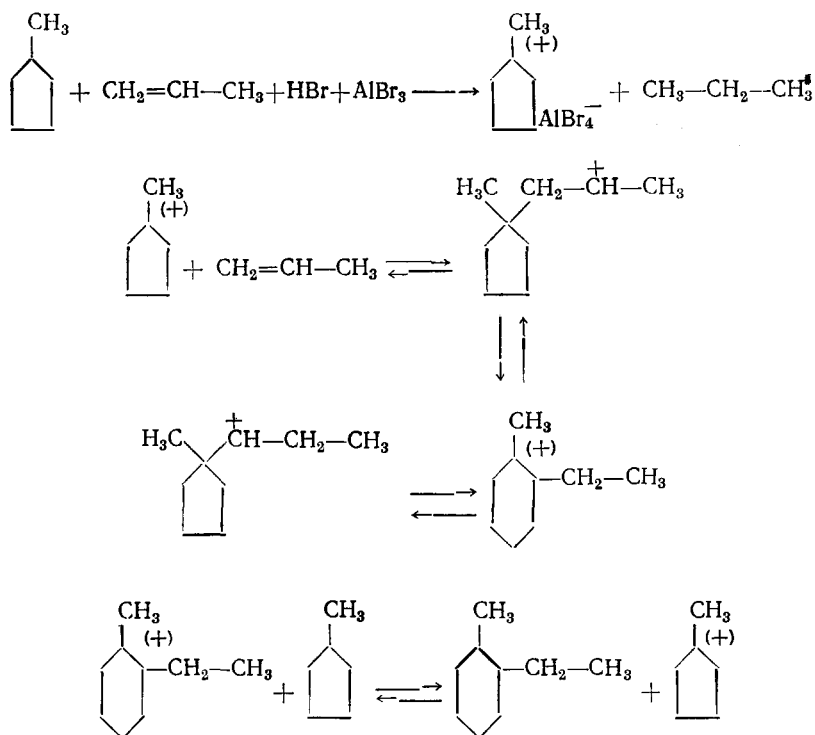
Ипатьев и Гроссе²⁰ запатентовали способ алкилирования трех- и четырехчленных цикланов пропиленом и бутиленом в присутствии серной и фосфорной кислот, хлористого циркония, трехфтористого бора и активированной глины.

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

Шестиленные алкилцикланы в присутствии кислотных катализаторов реагируют с алкенами легче, чем незамещенные, образуя соответствующие диалкилцикланы. При алкилировании алкилциклопентанов наблюдается изомеризация цикла в шестиленный; продукты прямого алкилирования в алкилате не обнаружены.

По данным Ипатьева, Комаревского и Гроссе²³, метилциклогексан и метилизопропилциклогексан в присутствии хлористого алюминия (70°, 15 атм), а также метилциклогексан и метилциклопентан в присутствии трехфтористого бора (30°, 15 атм) реагируют с этиленом.

Алкилирование метилциклопентана пропиленом в присутствии бромистого алюминия, при —42° изучили Пайнс и Ипатьев²⁴. 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-циклогексилциклопентана и 1-метил-2-циклогексилциклопентана. Однако в более поздних исследованиях было показано, что углеводороды $C_{12}H_{22}$ представляют собой смесь 2,3- и 2,6-диметилдекалинов^{25, 26}.

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

При алкилировании метилциклопентана бутиленами, пентенами и октенами в присутствии серной и фтористоводородной кислот^{29–31} в катализате 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 алкенов; изомеризация алке-

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

Основным продуктом алкилирования метилциклопентана бутиленом в присутствии серной кислоты при 10—17° является смесь 1,3-диметил-5-этил и 1,3-диметил-4-этилциклогексанов (83%). При алкилировании метилциклопентана изобутиленом в тех же условиях было получено 10% алкилированного циклогексана и 31% полициклических соединений. При алкилировании метилциклопентана диизобутиленом образовалось 4% алкилциклогексана и 60% ди- и полициклических углеводов. Пентен-2 вступает в реакцию труднее, чем бутен-1. При алкилировании метилциклопентана 3-метилбутиленом-1 были получены алкилированные нафтенy, изопентан, деканы и полициклические углеводороды.

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

Шнейдер³² алкилировал метилциклопентан, 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.

Черневская³³ 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 Шмидла³⁴.

Для алкилирования метилциклогексана галоидалкилами при 20—80° в качестве катализатора был предложен хлористый алюминий. Наряду с алкилциклогексанами образуется также небольшое количество хлорциклогексана³⁵. 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)³⁶.

При взаимодействии метилциклогексана с этиленом в присутствии смеси хлористого олова и алюминия образуется смесь метилэтилциклогексана, триметилциклогексанов и тетраметилциклопентанов. В отсутствие алюминия алкилирование практически не идет³⁷.

Для алкилирования метилциклогексана пропиленом Аппель³⁸ 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-*трет*-бутилциклогексан³⁹.

Мак-Аллистер и Буллард⁴⁰ алкилировали алкилцикланы циклопентеном и циклогексеном в присутствии серной кислоты, промотированной бензолсульфокислотой, или смесью серной и фосфорной кислот.

Изучая алкилирование метилциклогексана пропиленом в присутствии серной кислоты, Мамедалиев и Кулиев⁴¹ 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^{12, 13}. 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^{42, 43} 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 алюминия⁴⁴ был получен катализат сложного состава, из которого авторам удалось выделить лишь небольшое количество 2-этилдекалина.

Черневская³³ 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 целевого 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^{45, 46}.

Аралканы в присутствии кислых катализаторов алкилируются в ядро. Было изучено этилирование толуола в присутствии смешанных катализаторов. При 300° на алюмохромовом катализаторе образуются лишь следы *п*-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 этилена⁴⁷.

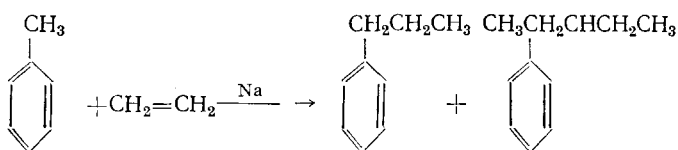
Алкилированию тетралина, который по своим свойствам также может быть отнесен к аралканам, посвящено много работ. В качестве катализаторов в этих реакциях применяли фосфорную⁴⁸, фтористоводородную⁴⁹ и серную⁵⁰ кислоты, алюминий⁵¹, алюмосиликат⁵², хлористый алюминий⁵⁰, хлористый цинк⁵² и др. Установлено, что в присутствии кислых катализаторов алкилируется только ароматическое кольцо.

3. Алкилирование аралканов в присутствии основных катализаторов

В 1928 г. Гофман и Михаэль⁵³ 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 Уайтман⁵⁴ предложил проводить алкилирование жирноароматических углеводородов (толуол, кумол, тетралин) и непасыщенных

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:



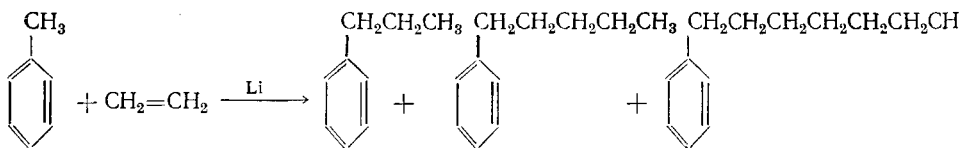
При алкилировании этилбензола стиролом в присутствии натрия⁵⁷, в качестве основного продукта реакции был получен 1,3-дифенилбутан.

Было установлено^{55, 56}, что выход моноалкилпроизводного увеличивается при добавлении порошкообразного железа.

Пипер и Веглер^{58, 59} распространили эту реакцию на азотсодержащие гетероциклы (пиколлин, 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 моно- и 100 г диалкилпроизводного.

Фотис⁶⁰ 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:



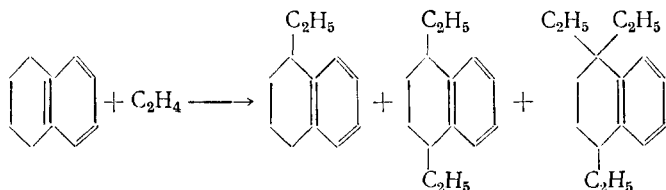
В дальнейшем было предложено проводить алкилирование боковой цепи жирноароматических углеводородов в присутствии органических соединений щелочных металлов.

Литтл⁶¹ проводил алкилирование толуола, тетралина и циклогексена в присутствии амилнатрия и фенилнатрия.

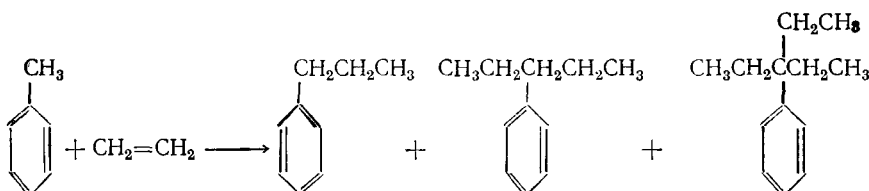
Пайнс и Ипатьев предложили алкилировать боковую цепь алкилбензолов алкенами в присутствии ацетенидов щелочных металлов⁶², смеси щелочного металла и азотсодержащего соединения⁶³, щелочных металлов и органической перекиси, щелочного металла и органического соединения общей формы RX, где R=алкил, алкенил, циклогексил, алкилбензол, а X=OH, COOH, OR, NO₂, Cl и CN⁶⁴⁻⁶⁷. Лучшим катализатором оказался натрийантрацен.

Клоссон и другие⁶⁸⁻⁷² 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 Ипатьев⁷³ 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.

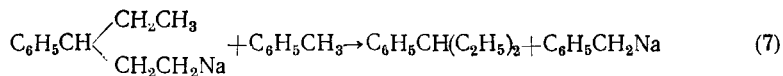
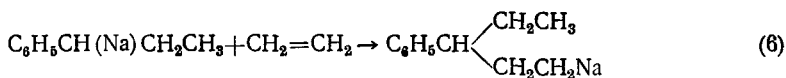
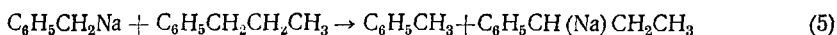
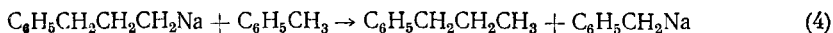
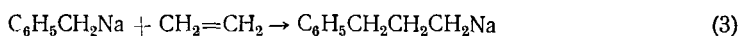
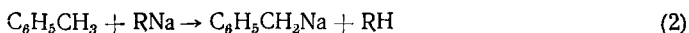
Изопропилбензол с этиленом дает *трет.*-амилбензол (78%). *Трет.*-Бутилбензол не реагирует с этиленом. При алкилировании циклогексилбензола был получен 1-этилфенилциклогексан (50%), а из индана — 1-этилиндан (26%).

Было найдено, что реакционная способность ксилолов в реакции алкилирования убывает в ряду: *о*-ксилол > *т*-ксилол > *р*-ксилол.

При реакции с этиленом образуется от 66 до 80% соответствующих *n*-пропилтолуолов. Цимол дает 62% моноалкилата, в котором содержится 72% *р-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, *о*-хлортолуол, *о*-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 продукт моноалкилирования.

Позднее Пайнс и Марк⁷⁴ 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 стиролом⁷⁵ 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 выход моноалкилпроизводного увеличивается с 21 до 40%.

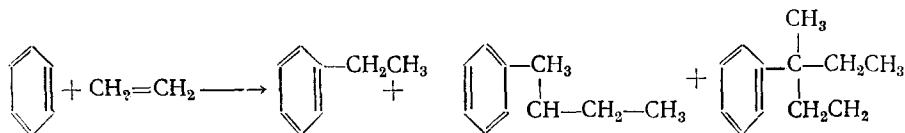
Изопропилбензол в присутствии промоторов реагирует со стиролом, образуя 9% моно- и 29% диалкилированных производных; в отсутствие промоторов образуются полимеры.

Изучению реакции алкилирования толуола, этилбензола, кумола и циклогексилбензола этиленом в присутствии калий-антраценового катализатора посвящена работа Шаапа и Пайнса⁷⁶. Наряду с моноалкилпроизводными 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 алкилирования⁷⁷. Интересно отметить, что гидрид калия — бутиллитий является активным катализатором как алкилирования, так и циклизации боковой цепи жирноароматических соединений⁷⁸.

Подалл и Фостер⁷⁹ сообщали о возможности алкилирования боковой цепи толуола в присутствии графита калия.

По данным Эсмей, Фотиса и Джонсона⁸⁰, в присутствии щелочных металлов на носителях наблюдается алкилирование бензола с последующим алкилированием боковой цепи. Так, в реакции бензола с этиленом в присутствии Na/Al₂O₃ было получено 10% этилбензола, 40% втор.-бутилбензола и 30% 3-фенил-3-метилпентана:



В качестве катализаторов могут применяться также Na/C и Li/C, а также K, Na, Pb, Cs на MgO, ZnO, BaO и CdO⁸¹. В присутствии Na/NaCl и Na/TiO₂ реакция алкилирования не идет.

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

дов щелочных металлов^{82, 83}. Так, Вольц⁴⁷ 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.

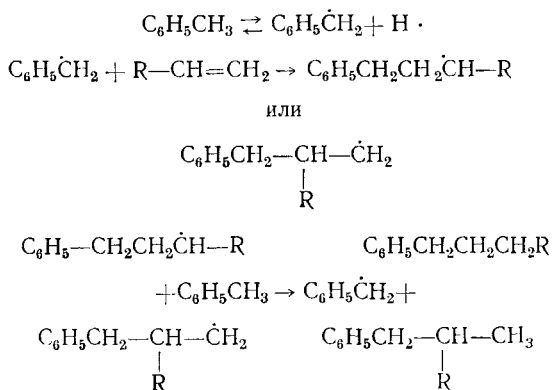
4. Термическое и инициированное алкилирование цикланов, оксацикланов и аралканов

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 Кветинская⁸⁴ сделали попытку провести алкилирование боковой цепи алкилбензолов при высокой температуре и давлении. Было показано, что при алкилировании толуола этиленом образуется *n*-пропилбензол.

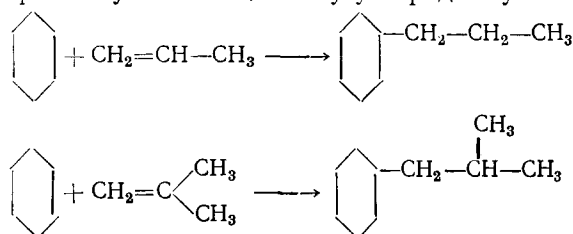
Дальнейшему изучению этой реакции были посвящены работы Пайнса и сотрудников⁸⁵⁻⁸⁷. Термическое алкилирование толуола (I), этилбензола (II) и кумола (III) изучали в проточной системе под давлением 420 атм при 400—500°, небольшом времени контакта, молярном отношении алкилбензол : алкен = 5 : 1. Как и ожидалось, 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 алкенов, 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:



Недавно было осуществлено алкилирование циклогексана⁸⁸ и цикlopентана⁸⁹ алкенами при 450° под давлением 200 атм. При алкилировании циклогексана этиленом, пропиленом и изобутиленом были выделены соответственно этилциклогексан, пропилциклогексан и изобутилциклогексан. Найден, что при повышенной температуре циклогексан присоединяется к крайнему ненасыщенному углеродному атому алкена:

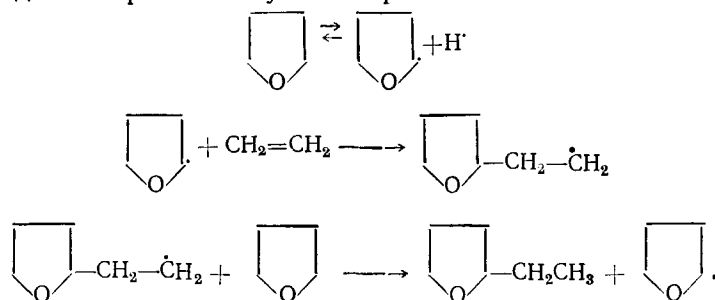


Изучение алкилирования метилциклогексана алкенами⁹⁰ при 350° и 50 атм показало, что основным продуктом реакции метилциклогексана с этиленом является смесь метилэтилциклогексанов. С пропиленом реакция протекает труднее. Поскольку известно, что третичный радикал образуется легче, чем вторичный, можно было 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.

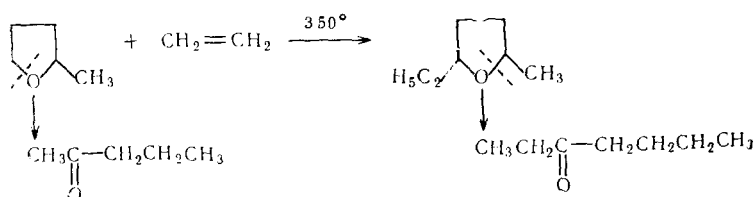
При повышенной температуре и давлении циклогексан, в отличие от бензола, реагирует с алкенами. Различное поведение циклогексана и бензола в процессе алкилирования резко проявляется при алкилировании тетралина. Можно было предположить⁹¹, что в подобных условиях тетралин должен избирательно алкилироваться 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 протекает труднее.

При исследовании взаимодействия оксацикланов (тетрагидрофуран, тетрагидросильван, тетрагидропиран) с различными олефинами при повышенной температуре Шуйкиным и Лебедевым⁹² 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 оксацикланов и выход моноалкилпроизводных. Интересно, что введение метильного радикала в тетрагидрофурановый цикл снижает выход моноалкилпроизводного.

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



В процессе алкилирования оксацикланов Шуйкин и Лебедев⁹³ 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):

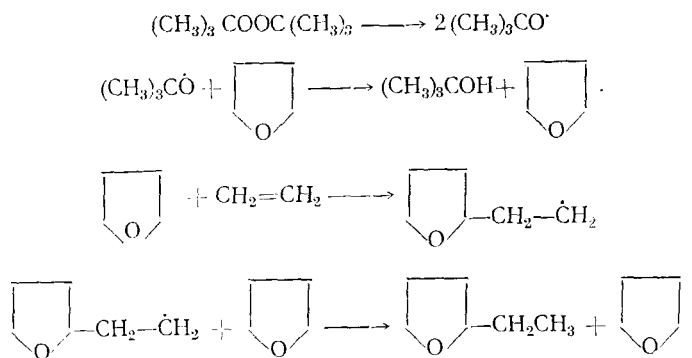


Известно, что в присутствии перекисей наблюдается полимеризация этилена⁹⁴, причем скорость полимеризации значительно увеличивается в присутствии эфиров⁹⁵.

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 атм⁹⁶.

По данным Хэнфорда и Роланда⁹⁷, при взаимодействии кислородных соединений с этиленом в присутствии радикалообразующих инициаторов были получены продукты полимеризации формулы $R(CH_2CH_2)_nH$, где n = от 22 до 54. В частности, при взаимодействии диоксана с этиленом получен продукт формулы $C_4H_8O_2(CH_2CH_2)_{54}H$. При теломеризации диоксолана с этиленом (600—900 атм) в течение 18 час. при 100° в присутствии бензонилперекиси получен воск состава $C_3H_6O_2(CH_2CH_2)_{44.5}H$ ⁹⁸. Продукты взаимодействия диоксана с деценом в присутствии перекиси бензоила применяют в качестве смазочных масел⁹⁹.

Шуйкин и Лебедев¹⁰⁰ показали, что в присутствии ди-*трет*-бутилперекиси взаимодействие оксацикланов с непредельными соединениями протекает при значительно более низкой температуре (150°). Радикальный механизм алкилирования и иницирующее действие перекиси подтверждается наличием в продуктах реакции *трет*-бутилового спирта, образуемого по схеме:



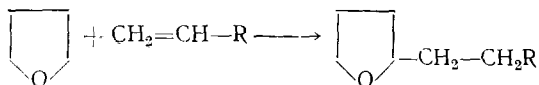
На примере алкилирования тетрагидрофурана и тетрагидропирана гексеном-1 было показано, что при уменьшении концентрации алкена

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%^{101, 102}.

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 ненасыщенным 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 Шмерлинга¹⁰³, в присутствии органических перекисей цикланы взаимодействуют с этиленом и образуют полимеры. Например, при взаимодействии циклогексана с этиленом был получен полимер состава $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{H}$.

Имеется указание¹⁰⁴, что этилен вступает в реакцию теломеризации с толуолом при 200° и давлении 140 атм при инициировании процесса гидроперекисью кумола.

Никишин, Воробьев и Петров¹⁰⁵ 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 цепи¹⁰⁶.

Эйдус и Ершов^{107, 108} показали, что циклогексен в смеси с CO и H₂ метилируется на 7—10% CH₂-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 — глина¹⁰⁹.

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

При алкилировании алкилциклопентанов 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; циклопарафиновое 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 углеводородов, цикланов и оксацикланов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Ipatieff, V. I. Komarevsky, 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. Komarevsky, 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. Komarevsky, Там же, **59**, 2715 (1937).
9. N. Zelinsky, W. Komarevsky, Ber., **57**, 667 (1924).
10. V. I. Komarevsky, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **58**, 922 (1936).
11. H. O. Folkins, C. M. Thacker, Ам. пат. 2391146 (1945); С. А., **40**, 18777⁷ (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. Komarevsky, 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**, 88⁶ (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**, 653⁶ (1943).
31. H. Pines, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2315078 (1943); С. А., **37**, 5415⁹ (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. Shmidt, Ам. пат. 2698324 (1954); С. А., **49**, 5828^c (1955).
35. L. Schmerling, Ам. пат. 2404100 (1946); С. А., **40**, 6500⁵ (1946).
36. L. Schmerling, Ам. пат. 2882324 (1959); С. А., **54**, 1420^d (1960).
37. L. Schmerling, Ам. пат. 2849505 (1958); С. А., **52**, 21035 (1958).

38. H. R. Appell, Ам. пат. 2925447 (1960); С. А., 54, 11461d (1960).
39. H. 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. McKinney, 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. Паушкин, 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. A. Hofmann, 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, 17187.
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. Wanderlich, Там же, 80, 6001 (1958).
76. L. Schaap, 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. Esmay, 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. Васон, 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. Weber, Ам. пат. 2395292 (1946); С. А., **40**, 3463 (1946).
99. C. F. Feasley, W. E. Garwood, A. N. Sachanen, F. M. Seger, Ам. пат. 2743281 (1956); С. А., **50**, 11012 (1956).
100. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, ~~543~~ **543**. ?
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. M. Erchav, Ам. пат. 2660610 (1953); С. А., **48**, 13716 (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. Лобзова, ДАН, **135**, 1409 (1960).

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