

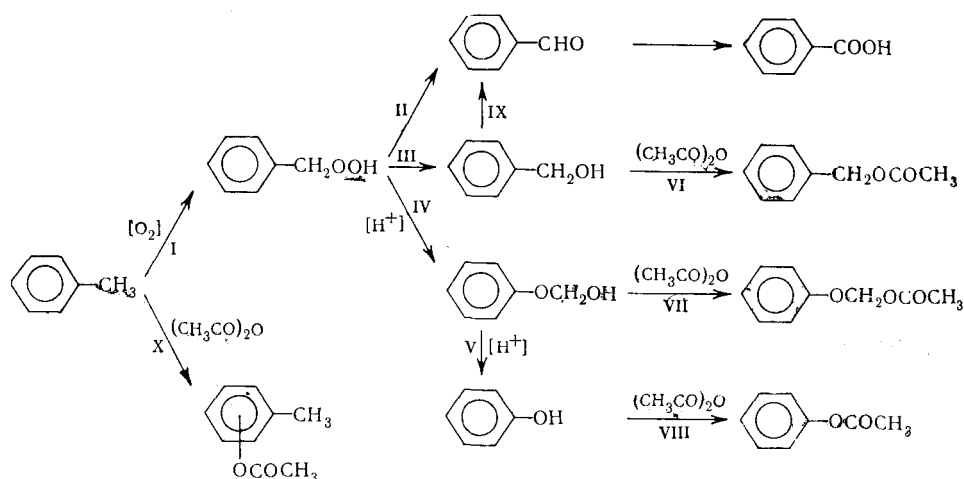
УДК 547.124:542.943

ХИМИЯ

Ю. А. ЛАПИЦКИЙ, М. М. ГРОЖАН, В. В. КАМЗОЛКИН,
член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

При изучении окисления ароматических углеводородов молекулярным кислородом в присутствии уксусного ангидрида основное внимание было обращено на выяснение закономерностей и путей образования ароматических спиртов и фенолов (^{1, 2}). На основании полученных результатов последовательность образования продуктов окисления ароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида и катализаторов кислотного типа может быть выражена следующей схемой:



Приведенная схема удовлетворительно объясняет образование идентифицированных продуктов реакции и находится в согласии с имеющимися в литературе сведениями по механизму окисления ароматических углеводородов (³) и разложению ароматических гидроперекисей (⁴). Экспериментальное подтверждение образования гидроперекисей как первичных продуктов окисления можно найти в работах по жидкофазному окислению самых различных углеводородов (⁵) и в данном сообщении не обсуждается.

Образование ацетата спирта можно представить через стадию разложения гидроперекиси до спирта (реакция (III)), с ацетилированием последнего уксусным ангидридом (VI). В условиях окисления в присутствии уксусного ангидрида распада гидроперекиси с образованием фенола (реакции (IV) и (V)) практически не наблюдается. Иначе обстоит дело при введении в реакционную зону катализаторов кислотного типа.

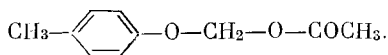
Изложенные в литературе представления о механизме гетеролитического разложения гидроперекисей, основанные на результатах анализа ис-

ходных и конечных продуктов, предполагают стадию перегруппировки алкилароматических гидроперекисей в полуацеталь ⁽⁶⁾. Такого рода полуацеталь был выделен из продуктов гетеролитического разложения гидроперекиси 1,3,3-триметилиндана ⁽⁷⁾. Это оказалось возможным вследствие образования относительно стабильного соединения хроманового ряда. В случае окисления алкилароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида и добавок кислотного типа можно было также ожидать образования полуацетала. Последний, наряду с превращением в соответствующий фенол, может взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием достаточно стабильного ацетата полуацетала. Наличие полуацетала доказало бы правильность представлений о том, что образование фенолов в принятых нами условиях протекает через стадию образования гидроперекиси. Поэтому при исследовании индивидуального состава продуктов окисления различных углеводородов были предприняты попытки обнаружить в продуктах реакции ацетаты полуацеталей. При исследовании продуктов окисления *n*-ксилола в присутствии уксусного ангидрида и серной кислоты (как катализатора) ⁽²⁾ выделено индивидуальное соединение, химический состав и строение которого были исследованы химически и физико-химическими методами (п.м.р., и.-к. и масс-спектрокопия).

Физико-химические характеристики этого соединения: т. кип. 244—246°, n_D^{20} 1,5055, d_4^{20} 1,084, MR найдено 49,152, вычислено 49,232.

Найдено %: С 66,67; Н 6,97
Вычислено %: С 66,66; Н 6,66

Полученные данные позволили приписать ему структуру



Аналогичное соединение выделено и идентифицировано при окислении толуола. Таким образом, впервые показано, что образование фенолов при окислении алкилароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида и добавок кислотного типа протекает через стадии образования гидроперекисей с последующей ее перегруппировкой в полуацеталь.

Представляло интерес получить дополнительные экспериментальные данные о закономерностях образования полуацетала в процессе окисления. В соответствии со схемой предполагается два направления превращения полуацетала: взаимодействие с уксусным ангидридом и разложение до соответствующего фенола. Прежде всего необходимо было установить последовательность образования ацетата полуацетала и фенола.

В связи с этим было интересно получить экспериментальные данные о влиянии концентрации уксусного ангидрида на соотношение скоростей реакций (V) и (VII). На рис. 1 приведены данные об отношении концентраций ацетата полуацетала и ацетата *n*-крезола в зависимости от концентрации уксусного ангидрида. Согласно этим данным, с повышением концентрации уксусного ангидрида увеличивается количество образовавшегося ацетата полуацетала, что говорит в пользу представлений о том, что образованию фенола предшествует образование полуацетала.

При окислении алкилароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида, последний не оказывает заметного каталитического действия на разложение гидроперекиси по гетеролитическому механизму. В отсутствие катализаторов кислотного типа при окислении *n*-ксилола *n*-крезол образуется в незначительных количествах. При этом не наблюдается и образования ацетата полуацетала. При окислении в присутствии катализаторов кислотного типа наблюдается преимущественно гетеролитическое разложение гидроперекиси.

На рис. 2 представлены кривые накопления ацетата *n*-крезола и ацетата полуацетала от количества добавляемого катализатора. При относитель-

по больших концентрациях катализатора (0,9 г/л) соотношения скоростей реакций (V) и (VII) изменяются, вероятно, вследствие существенного ускорения реакции (V) катализатором кислотного типа.

Довольно заметное влияние на скорость рассматриваемых реакций оказывает температура. На рис. 2Б приведены кривые накопления ацетата *n*-крезола и ацетата полуацетала от температуры. Наблюдаемая зависимость может, по-видимому, быть следствием малой стабильности полуацетала, в связи с чем с повышением температуры возрастает скорость реакции (V), вследствие чего снижается концентрация полуацетала в зоне реакции и уменьшается отношение скорости реакции (VII) к реакции (V). Одновременно увеличивается скорость реакции (IV).

Обсудив некоторые вопросы механизма окисления алкилароматических углеводородов, приводящего к образованию фенолов, с позиций гетероли-

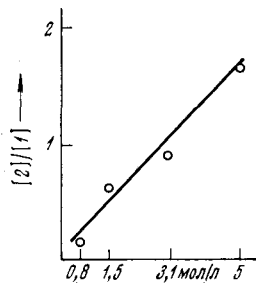


Рис. 1. Влияние концентрации уксусного ангидрида на отношение концентраций ацетата *n*-крезола (1) и ацетата полуацетала (2). Температура 180°, давление 25 атм

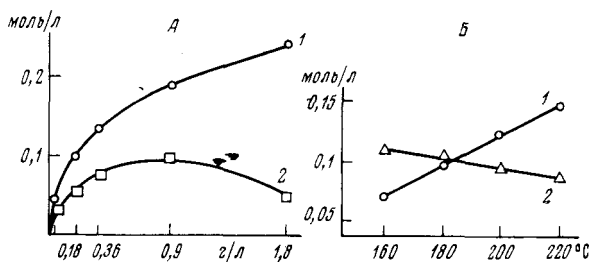


Рис. 2. Зависимость выходов ацетата *n*-крезола (1) и ацетата полуацетала (2) от количества катализатора при 200° и давлении 25 атм (А) и от температуры при содержании катализатора 0,36 г/л (Б). Время окисления 12,5 мин., содержание кислорода в окисляющем газе 10%, концентрация уксусного ангидрида 2,3 мол/л

тического разложения гидроперекисей, образующихся в качестве первичного промежуточного продукта, рассмотрим возможность образования фенолов другими путями. Основанием для этого послужили результаты, полученные при изучении продуктов окисления толуола, в которых были найдены все изомеры крезолов, а при окислении *n*-ксилола 2,5-ксиленол, образование которых не находит себе объяснения рассмотренным выше механизмом. Исследуя влияние различных факторов на состав и выход фенолов при окислении ароматических углеводородов, мы заметили, что на образование фенолов, сохраняющих углеродный скелет молекулы, большое влияние оказывает концентрация уксусного ангидрида и катализатора. Такого рода фенолы, полученные при окислении толуола, содержат преимущественно *o*-крезол. Последнее наводит на мысль о том, что их образование является следствием реакции электрофильного замещения, при котором проявляется ориентирующее влияние метильной группы. Эти данные говорят о возможности протекания указанной реакции при окислении ароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида и катализаторов кислотного типа.

Проведенное исследование позволило выяснить некоторые вопросы механизма окисления алкилароматических углеводородов в присутствии уксусного ангидрида и катализаторов кислотного типа. Образование спирта протекает через стадию гомолитического разложения гидроперекиси, а образование фенола по гетеролитическому механизму, причем гетеролитический распад гидроперекиси протекает через стадию перегруппировки с образованием промежуточного продукта — полуацетала, строение которого было установлено экспериментально.

На основании полученных данных разработаны новые методы селективного окисления ароматических углеводов, обеспечивающие возможность получения соответствующих спиртов или фенолов. Показана применимость этого метода для получения моно- и полифункциональных спиртов и фенолов на примере большого числа ароматических углеводов и их производных различного состава и строения (¹, ²).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Франц. пат. 6907498, 1971; Англ. пат. 119823, 1971. ² Итальянск. пат. 880104, 1971. ³ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ⁴ Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, М.—Л., 1964. ⁵ С. В. Завгородний, Усп. хим., **30**, № 3, 345 (1961). ⁶ N. Tannenber g, Freiburger Forschungshefte, Reine, № 51, 37 (1956). ⁷ W. Webster, D. P. Young, J. Chem. Soc., 1956, 4785.