

Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Л. Н. АНДРЕЕВ

### АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОПЕНТАНА ИЗОПРОПИЛХЛОРИДОМ И ТРЕТИЧНЫМ БУТИЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Среди возможных направлений химических превращений хлористых алкилов существенный интерес представляет использование их в качестве алкилирующих средств при получении парафиновых и ароматических углеводородов различного строения.

Использование хлористых алкилов как алкилирующих агентов впервые было открыто А. М. Бутлеровым в его исследованиях (совместных с Лермонтовой) в области алкилирования олефинов галоидалкилами <sup>(1)</sup>. В дальнейшем работы в этом направлении были продолжены А. П. Эльтековым <sup>(2)</sup>, открывшим синтез триптена по реакции алкилирования пентанов иодистым метилом в присутствии окиси свинца. В дальнейшем Б. Л. Молдавский <sup>(3)</sup> с сотр. усовершенствовали реакцию Эльтекова, экспериментально показав, что малодоступный иодистый метил с успехом может быть заменен хлористым метилом, а окись свинца — более дешевой окисью магния. Работы русских и советских ученых были использованы при получении триптена в полупромышленном масштабе <sup>(4)</sup>.

По данным некоторых исследователей <sup>(4, 5)</sup>, парафины и нафтены в противоположность ароматическим углеводородам не алкилируются галоидными алкилами в присутствии хлористого алюминия. Считалось, что в данном случае вместо реакции алкилирования происходит междумолекулярная гидрогенизация, вследствие которой галоидалкил восстанавливается в соответствующий парафин и хлористый водород. При алкилировании изобутана и изопентана изопропилхлоридом в присутствии хлористого алюминия <sup>(5)</sup> наблюдалось образование из изопропилхлорида пропана с выходом до 90% от теории.

Патентная литература последних лет <sup>(6)</sup> содержит ряд публикаций, предлагающих осуществлять алкилирование изопарафинов галоидалкилами в присутствии кислотных катализаторов. Однако систематических исследований в этой области в литературе не опубликовано. Между тем исследование взаимодействия хлористых алкилов с углеводородами различных классов представляет также и теоретический интерес для развития наших представлений о химизме и механизме реакций алкилирования. Имея в виду сказанное, мы предприняли систематическое изучение реакций взаимодействия ряда хлористых алкилов с представителями различных классов углеводородов с рядом катализаторов.

#### Экспериментальная часть

Исходный изопентан перегонялся в пределах двух градусов (27—29°). Изопропилхлорид получался по описанной в литературе методике <sup>(7)</sup>. Подготовленный продукт имел пределы выкипания 36—37°. Третичный бутилхлорид, полученный гидрохлорированием изобутилена, выкипал в пределах 51—52°. Реакция алкилирования проводилась в трехгорлой колбе. В колбу заливалось заданное количество изопентана и серной

кислоты и затем с помощью капельной воронки постепенно прибавлялся хлорид в нужном количестве.

После окончания загрузки хлорида реакционная масса подогревалась до температуры 25–27°, которая поддерживалась на этом уровне во все время опыта. В конце опыта реакционную смесь в колбе охлаждали в бане ледяной водой. Время опыта считалось с момента начала прибавления хлорида до момента начала охлаждения. Охлажденная реакционная масса разделялась в делительной воронке. Угледородный слой промывался сначала водой, затем нейтрализовался раствором бикарбоната натрия и сушился над хлористым кальцием. Высушенный продукт разгонялся из колбы с елочным дефлегматором ( $l = 50$  см). Фракция до 60° считалась непрореагировавшим хлоридом и изопентаном. Вышекипащие фракции в дальнейшем подвергались разгонке на насадочной колонне, эквивалентной 30 теоретическим тарелкам. При расчете теоретического выхода продуктов взаимодействия хлорида с изопентаном принималась во внимание основная реакция алкилирования  $C_5H_{12} + C_3H_7Cl = C_8H_{18} + HCl$ . Выход рассчитывался на введенное в реакцию количество хлорида.

### Алкилирование изопентана изопропилхлоридом

Результаты опытов алкилирования изопентана изопропилхлоридом сведены в табл. 1. Анализ данных, содержащихся в этой таблице, позволяет охарактеризовать основные закономерности алкилирования изопентана изопропилхлоридом в присутствии серной кислоты.

Влияние молярного соотношения изопентана и изопропилхлорида на выход продукта реакции (опыты №№ 15, 16, 18, 19, 20 и 21 табл. 1). Зависимость выхода алкилата от молярного отношения изопентан : хлорид графически показана на рис. 1. Найденное и записанное на графике эмпирическое уравнение, характеризующее исследуемую зависимость, позволяет сделать следующие интересные

Таблица 1  
Алкилирование изопентана изопропилхлоридом  
(катализатор — серная кислота)

№№ опытов	Объем изопентана в см <sup>3</sup>	Объем хлорист. изопропила в см <sup>3</sup>	Мол. отнош. изопентан : изопропилхлорид	Колич. катализатора в см <sup>3</sup>	Нач. концентр. к-ты в %	Время опыта в час.	Выход продукта в г	Разгонка продукта в г					Выход продукта выше 50° в % теор. р-ри
								до 40°	от 40 до 50°	от 50 до 125°	свыше 125°	потери	
1	116	47,0	1 : 0,5	100	93,1	4,5	98,0	82,5	—	3,3	12,2	—	27,2
2	116	47,0	1 : 0,5	100	93,1	4,5	87,0	—	—	—	—	—	—
3	116	47,0	1 : 0,5	100	93,1	4,5	75,0	48,5	18,0	2,2	2,4	3,9	8,1
4	116	47,0	1 : 0,5	100	93,1	4,5	80,0	61,6	6,8	4,2	2,0	5,4	11,0
5	116	47,0	1 : 0,5	100	100	4,5	40,0	13,0	5,0	17,0	4,0	1,0	36,8
6	116	47,0	1 : 0,5	100	100	4,5	40,0	13,8	0,9	18,5	3,4	3,4	38,4
7	116	47,0	1 : 0,5	100	95	4,5	74,9	43,2	22,0	3,8	1,5	4,4	9,3
8	116	47,0	1 : 0,5	100	95	4,5	57,1	30,5	14,1	4,9	2,2	5,4	12,5
9	116	47,0	1 : 0,5	100	102	4,5	64,0	13,1	10,6	28,9	7,0	5,5	63,0
10	116	47,0	1 : 0,5	100	102	4,5	65,2	16,1	11,5	27,1	7,9	2,6	61,4
11	116	47,0	1 : 0,5	100	102	3,0	63,4	22,6	6,5	20,7	5,2	8,4	45,5
12	116	47,0	1 : 0,5	100	102	3,0	68,1	22,4	12,2	23,7	6,6	2,2	53,2
13	116	47,0	1 : 0,5	100	102	1,5	65,5	33,7	16,9	6,3	2,8	5,8	16,0
14	116	47,0	1 : 0,5	100	102	1,5	51,9	22,6	14,0	8,6	1,7	5,0	18,2
15	116	92	1 : 1	100	106	4,5	81,6	39,7	22,1	12,5	3,4	3,9	14,0
16	116	92	1 : 1	100	106	4,5	73,0	27,7	19,4	14,6	3,9	7,4	16,2
17	232	48	2 : 0,5	200	102	4,5	76,0	18,1	10,5	27,0	7,7	12,8	61,0
18	116	24,0	1 : 0,25	100	106	4,5	31,3	13,4	7,2	5,2	3,4	2,1	20,2
19	116	24,0	1 : 0,25	100	106	4,5	37,7	10,7	9,9	11,5	3,4	2,2	52,5
20	116	47,0	1 : 0,5	100	106	4,5	51,9	15,0	14,5	17,9	1,4	3,1	33,9
21	116	47,0	1 : 0,5	100	106	4,5	51,8	14,7	16,4	15,2	2,6	2,9	31,2

выводы: 1) Выход целевого продукта, хотя и зависит от отношения изопентан: хлорид, но при данных условиях опыта не может быть выше 51%. 2) При молярных отношениях изопентан: изопропилхлорид, равных 1:1, 2:1, 4:1, степень использования изопропилхлорида составляет, соответственно, 29, 64 и 83% от максимально возможного.

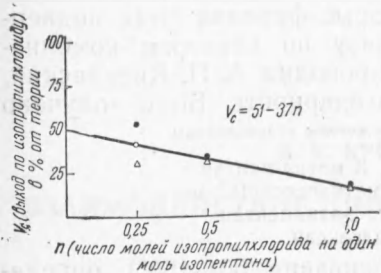


Рис. 1. Серноокислотное алкилирование изопентана. Влияние соотношения между  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  и  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  (катализатор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

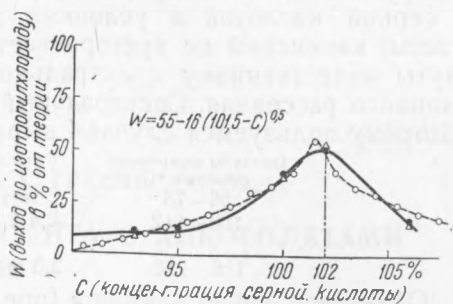


Рис. 2. Серноокислотное алкилирование изопентана изопропилхлоридом. Влияние концентрации кислоты

Влияние времени реакции алкилирования на выход продуктов реакции (опыты №№ 8, 10, 11, 12, 13 и 14 табл. 1). Характер приводимого на графике уравнения, описывающего экспериментальные данные, дает основание предполагать, что процесс алкилирования идет с обязательным первоначальным индукционным периодом. Повидимому, механизм реакции алкилирования изопентана изопропилхлоридом нельзя сводить к распаду изопропилхлорида  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCl}$  и алкилированию изопентана пропиленом в момент его образования. Более правдоподобно предположить образование какого-то промежуточного соединения. Этот вопрос представляет существенный теоретический интерес и заслуживает более детального изучения. Проведенные опыты пока не дают возможности сделать однозначного вывода в этом отношении.

Влияние концентрации кислоты (опыты №№ 3—7, 15, 16). Опыты проводились с теми же количествами серной кислоты, что и в предыдущих сериях; отношение изопентан: изопропилхлорид 1:0,5 и время реакции 4,5 часа. Концентрация применяемой серной кислоты изменялась в пределах 93,1—106%. Как видно из графика рис. 2, оптимальная концентрация серной кислоты составляла 102%. Уменьшение выхода целевого продукта реакции с дальнейшим повышением концентрации кислоты может быть объяснено увеличением в этих условиях скоростей побочных реакций эфиобразования, окисления и полимеризации.

Характеристика целевого продукта реакции. Продукт реакции (кипящей выше  $50^\circ$ ) характеризовался следующими свойствами: удельный вес 0,7068; коэффициент рефракции 1,3990; бромное число 0,504. Невысокое бромное число характеризует практическое отсутствие процесса полимеризации в условиях взаимодействия изопропилхлорида с изопентаном.

На графике рис. 3 дана кривая разгонки продукта на лабораторной насадочной колонке, эквивалентной 30 теоретическим тарелкам. Как

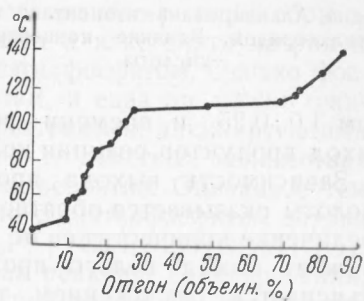


Рис. 3. Кривая разгонки продукта взаимодействия изопропилхлорида с фракцией изопентана (катализатор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

видно из кривой разгонки, продукты реакции содержат примерно 15% гексанов, 8% гептанов, 62—65% октанов, остальное — высшие углеводороды. Эти данные дают основание считать, что в процессе взаимодействия изопентана с изопропилхлоридом имеет место реакция деструктивного алкилирования. Интересно отметить, что сам изопентан с серной кислотой в условиях опытов (как показали специальные опыты) изменений не претерпевает. Некоторые фракции были подвергнуты качественному спектральному анализу по спектрам комбинационного рассеяния. Спектральный анализ проводил А. Н. Кислинский, которому пользуемся случаем выразить благодарность. Было получено

Пределы выкипания фракции °С	Качественно обнаруженные углеводороды
56—78	2-метил-пентан, 3 метил-пентан
106—112	2,4 2,3 и 2,6-диметилгексаны 2-метил-3-этилпентан
112—116	2,3 и 2,4-диметилгексан

Октановое число алкилата (пределы выкипания 50—150°), определенное моторным методом в чистом виде, оказалось равным 71.

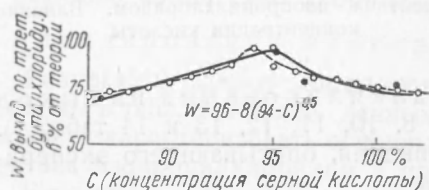


Рис. 4. Алкилирование изопентана трет-бутилхлоридом. Влияние концентрации кислоты

Следовательно, в присутствии серной кислоты алкилирование изопентана изопропилхлоридом приводит к образованию слабо разветвленных углеводородов.

Алкилирование изопентана трет.-бутилхлоридом

Опыты с третичным бутилхлоридом проводились при молярном отношении изопентан — хлорид рав-

ным 1,0:0,25 и времени реакции — 4,5 часа. Изучалось влияние на выход продуктов реакции количества и концентрации серной кислоты.

Зависимость выхода продуктов реакции от количества серной кислоты оказывается обратной: при концентрации кислоты равной 101% увеличение количества ее от 100 мл до 400 мл на грамм-моль хлорида снижает выход целого продукта с 83 до 59%. Возможно, что это объясняется разложением третичного бутилхлорида в присутствии большого количества кислоты. Однако, это положение требует более детальной экспериментальной проверки.

Зависимость выхода продуктов реакции от концентрации серной кислоты (рис. 4) характеризуется наличием максимума, соответствующего примерно 96% концентрации кислоты. Снижение выхода продуктов реакции при дальнейшем увеличении концентрации кислоты связано, по видимому, с разложением третичного бутилхлорида и усилением побочных реакций.

Обращает внимание то обстоятельство, что уравнения, характеризующие изучаемую зависимость для случаев алкилирования изопентана изопропилхлоридом и третичным бутилхлоридом однотипны. В самом деле

- а) для реакции  $C_5H_{12} + C_3H_7Cl$   $W = 55 - 16(101,5 - C)^{0.5}$ ;  
 б) для реакции  $C_5H_{12} + C_4H_9Cl$   $W = 96 - 8(94 - C)^{0.5}$ ,

Этот вопрос заслуживает дальнейшего исследования при изучении механизма алкилирования хлористыми алкилами.

Поступило  
4 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Бутлеров, Изб. раб. по орг. хим., изд. АН СССР, 1951, стр. 603.  
<sup>2</sup> А. П. Эльтеков, ЖРФХО, 14, 378 (1882). <sup>3</sup> Б. Л. Молдавский и др., ЖОХ, 427 (1946). <sup>4</sup> L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 68, 275 (1946). <sup>5</sup> L. Schmerling, Ind. Eng. Chem., 40, 2072 (1948). <sup>6</sup> G. Egloff, G. Hulla, Alkylation of Alkanes. N. Y., 1948. <sup>7</sup> Синтезы органических препаратов, 1, 1949, стр. 420.