

Действительный член АН Азерб.ССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ
и Ш. В. ВЕЛИЕВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Реакция алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии серной кислоты и гетерогенных катализаторов (1) была распространена нами также и на ряд производных ароматики, среди которых особый интерес представляют галоидпроизводные бензола.

В настоящее время синтез алкилгалоидбензолов осуществляется галоидированием алкилбензолов или же diaзотированием алкиланилинов. Эти реакции сопровождаются известными в органической химии нежелательными осложнениями с образованием целого ряда побочных продуктов и характеризуются сложностью самого процесса.

В литературе (2, 3) описана конденсация хлорбензола и хлорнафталина с различными спиртами алифатического ряда в присутствии хлористых алюминия и цинка и показана способность указанных хлорзамещенных к конденсации со спиртами при условии значительного расхода катализатора. Синтез алкилгалоидбензолов каталитическим алкилированием галоидбензолов олефинами в литературе не описан. С целью изучения этой реакции и разработки удобного способа синтеза алкилгалоидбензолов нами было предпринято настоящее исследование. Настоящее сообщение представляет краткое изложение основных данных по алкилированию хлорбензола пропиленом и бутиленом в присутствии серной кислоты.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и порядок производства опытов. Для введения алкильной группы в молекулу хлорбензола в качестве алкилирующего агента была взята пропилен-пропановая фракция газов пиролиза следующего состава (в вес. %): пропилен 76,9; пропан 22,0; бутан и бутилены 1,1. Бутилен был получен дегидратацией нормального бутилового спирта над окисью алюминия. Хлорбензол синтезировался обычным путем и имел следующие константы: т. кип. 131—132°; d_4^{20} 1,106; n_D^{20} 1,5245; мол. вес 112; найдено %: С 64,1; Н 4,3; Cl 31,5. В качестве катализатора применялась техническая серная кислота соответствующей концентрации. Опыты проводились на установке, описанной нами ранее (4). Полученные алкилаты после соответствующей обработки и анализов подвергались четкой ректификации и физико-химическому исследованию.

Результаты алкилирования хлорбензола пропиленом. Было изучено влияние следующих факторов на течение реакции: крепости серной кислоты в пределах 85—95%, температуры реакции от 0 до 40°, молярного соотношения хлорбензола к пропилену от 1 : 1 до

5 : 1 и продолжительности реакции от 15 мин. до 5 час. Во всех случаях объемное отношение серной кислоты к реагирующей смеси составляло 1 : 1. Результаты опытов, проведенных при различных температурах с участием серной кислоты разной концентрации, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия реакции: молярное отношение хлорбензола к пропилену 4 : 1; объемное отношение кислоты к смеси 1 : 1; продолжительность опыта 3 часа. Взято (в вес %): хлорбензола 89,2; непредельных углеводородов 8,3; предельных углеводородов 2,5

№ опы- тов	Т-ра реак- ции в °	Крепость кислоты в %	Получено в вес. % на смесь			Состав алкилата в вес. %			Выход моноалкил- хлорбензо- ла в вес. % от теории
			алкилата	прирост кислоты	газа и погерь	хлор- бензола	алкилхлор- бензола	остатка	
1	0	94,8	95,4	1,2	3,4	73,8	24,2	2,0	77,0
2	10	95,0	95,3	1,7	3,0	70,5	26,5	3,0	84,4
3	20	95,0	94,0	3,3	2,7	71,5	26,0	2,3	83,4
4	30	95,0	91,0	6,1	2,9	71,2	26,2	2,8	82,8
5	40	95,0	87,5	7,9	4,6	72,2	25,0	2,8	80,0
6	10	90,3	91,7	1,3	7,0	83,4	14,4	2,2	45,9
7	40	90,3	91,8	4,7	3,5	71,1	27,2	1,8	86,4
8	10	85,0	89,6	0,8	9,6	98,1	0,0	1,9	0,0
9	40	85,0	91,8	1,9	6,3	82,0	16,1	1,9	51,3

Как видно из данных табл. 1, каждой концентрации кислоты соответствует свой температурный оптимум. При соотношении реагирующих компонентов 4 : 1 для 95% кислоты оптимальной температурой является 10°; при этой температуре выход изопропилхлорбензола составляет 84,4% от теории. При тех же соотношениях реагирующих компонентов при применении 90% кислоты наибольший выход целевого продукта получается при 40° — 86,4% от теории. Снижение крепости кислоты до 85% приводит к значительному ослаблению реакции, причем при 10° реакция вообще не протекает, а при 40° выход изопропилхлорбензола достигает только 51,3% от теории.

Таким образом, по мере снижения крепости серной кислоты необходи-мая оптимальная температура реакции возрастает. Превышение темпера-туры реакции выше оптимального ее значения приводит к значительному усилению побочных реакций и в первую очередь реакции сульфирования хлорбензола.

Следующая серия опытов была проведена с целью выяснения влияния соотношения реагирующих компонентов на течение реакции. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия опыта: крепость серной кислоты 95%; объемное отношение кислоты к смеси 1 : 1; температура реакции 10°; продолжительность опыта 3 часа

№ опы- тов	Мо- л. отно- шение хлорбен- зола к не- пред. углеводо- родам	Взято в реакцию в вес. %			Получено в вес. % на смесь			Состав алкилата в вес. %			Выход моноалкил- хлорбен- зола в вес. % от тео- рии
		хлорбен- зола	непред. углеводо- родов	пред. угле- водородов	алкилата	прирост кислоты	газа и по- герь	хлорбен- зола	алкилхлор- бензола	остатка	
1	5 : 1	91,1	6,8	2,1	94,2	1,6	4,2	76,0	21,6	2,4	84,5
2	4 : 1	89,2	8,3	2,5	95,3	1,7	3,0	70,5	26,5	3,0	84,4
3	3 : 1	86,3	10,6	3,1	93,6	2,1	4,3	64,8	31,0	4,2	76,5
4	2 : 1	80,0	14,6	4,6	93,0	2,3	4,7	48,8	42,8	8,4	73,8
5	1 : 1	68,8	24,0	7,2	83,0	1,9	15,1	38,4	40,0	21,6	40,0

Как видно из данных табл. 2, при снижении соотношения хлорбензола к олефинам от 5 : 1 до 1 : 1 хотя и увеличивается содержание изопропилхлорбензола в алкилате, но при этом уменьшается его выход по отношению к теоретическому. При соотношении 1 : 1 вследствие избытка олефинов в реакционной смеси образуется значительное количество ди- и полиизопропилхлорбензолов, на что указывает увеличение содержания остатка в алкилате от 3 до 21 %.

На полноту реакции оказывает определенное влияние скорость подачи олефина, что также требовало своего освещения. Для выяснения этого вопроса были проведены специальные опыты, результаты которых сведены в табл. 3. В этих опытах заданное количество олефина подавалось в смесь хлорбензола с кислотой с различной скоростью в течение от 15 мин. до 5 час.

Таблица 3

Условия опыта: крепость серной кислоты 95%; молярное отношение хлорбензола к непредельным углеводородам 4 : 1; объемное отношение кислоты к углеводородной смеси 1 : 1; температура реакции 10°. Взято (в вес. %): хлорбензола 89,2; непредельных углеводородов 8,3; предельных углеводородов 2,5

№№ опытов	Продолжит. подачи сырья	Получено в вес. % на смесь			Состав алкилата в вес. %			Выход моноалкилхлорбензола в вес. % от теории
		алкилата	прирост кислоты	газа и потеря	хлорбензола	алкилхлорбензола	остатка	
1	0—15 м.	94,2	1,3	4,5	81,6	15,4	3,0	49,0
2	0—30 м.	94,0	1,4	4,6	77,9	19,1	3,0	60,8
3	1 ч.	94,7	1,4	3,9	71,7	24,5	3,8	77,9
4	3 ч.	94,8	2,0	3,2	71,0	25,7	3,3	82,0
5	5 ч.	94,8	2,5	2,7	71,2	24,5	4,3	78,0

Как видно из табл. 3, при больших скоростях не обеспечивается полнота протекания реакции алкилирования. Уменьшение скорости подачи сырья, и тем самым увеличение времени контакта, приводит к полному реагированию взятых в реакцию компонентов, т. е. увеличению выхода целевого продукта и снижению содержания олефинов в отходящем газе.

Изопропилхлорбензол, выделенный при ректификации алкилата, в интервале 190—195° имел следующие константы: d_4^{20} 1,0310; n_D^{20} 1,5152; мол. вес 154,0; содержание Cl 21,5% (теоретически 23,0%).

С целью выяснения положения алкильной группы в кольце синтезированный изопропилхлорбензол окислялся щелочным раствором перманганата калия и полученные хлорбензойные кислоты идентифицировались по температуре их плавления. Было установлено, что продукты окисления содержат пара- и орто-хлорбензойные кислоты в соотношении 80 : 20. Анализ указывает, что при каталитическом алкилировании хлорзамещенных бензола хлор направляет алкильную группу в пара- и орто-положение и преимущественно в пара-положение.

Вакуумной перегонкой остатков была выделена фракция 103—108° при остаточном давлении 10 мм. Определение элементарного состава и молекулярного веса этой фракции показывает, что данное соединение представляет собой диизопропилхлорбензол, синтезированный впервые. Диизопропилхлорбензол имел следующие константы: т. кип. при 10 мм 103—108°, d_4^{20} 0,9970; n_D^{20} 1,5132; мол. вес 197 (теоретически 196,5). Элементарный анализ:

Найдено %: С 73,34; Н 8,55; Cl 17,0
Вычислено %: С 73,28; Н 8,65; Cl 18,07

Иодные числа как алкилата, так и узких фракций оказались нулевого порядка, что указывает на отсутствие полимеров в составе продуктов реакции. Вследствие протекания побочных реакций, концентрация серной кислоты, применяемой в качестве катализатора, постепенно снижается. В случае применения 95% кислоты ее концентрация падает при 10° до 91% и при 50° до 84%. Отходящие газы в основной своей массе состоят из предельных углеводов.

Результаты алкилирования хлорбензола бутиленом. Алкилирование хлорбензола бутиленом было проведено в аналогичных условиях. Данные этих опытов сведены в табл. 4.

Таблица 4

Условия опыта: объемное отношение кислоты к смеси 1:1; продолжительность опыта 3 часа.

№№ опытов	Мол. отношение хлорбензола к бутилену	Крепость кислоты в %	Т-ра реакции в °	Взято в вес. %		Получено в вес. % на смесь			Состав алкилата в вес. %			Выход моноалкилхлорбензол в вес. % от теории
				хлорбензола	бутилена	алкилата	прирост кислоты	газа и потерь	хлорбензола	алкилхлорбензола	остатка	
1	4:1	95,4	0	89,0	11,0	95,3	2,5	2,2	72,1	24,8	3,1	74,4
2	4:1	95,4	10	89,0	11,0	95,4	2,0	2,6	71,0	25,2	3,8	75,6
3	4:1	95,4	20	89,0	11,0	95,8	2,3	1,9	69,8	27,1	3,1	81,7
4	4:1	95,4	40	89,0	11,0	96,0	3,0	1,0	70,2	25,8	4,0	77,7
5	4:1	90,3	10	89,0	11,0	91,6	2,0	6,4	82,0	14,5	3,5	43,6
6	4:1	90,3	40	89,0	11,0	94,6	3,5	1,9	73,2	24,3	2,5	73,0
7	4:1	85,0	10	89,0	11,0	88,0	—	12,0	98,0	0,0	1,5	0,0
8	4:1	85,0	40	89,0	11,0	92,0	2,2	5,8	82,7	14,7	2,6	44,3
9	2:1	95,4	10	80,0	20,0	94,2	3,0	2,8	49,8	39,7	10,5	66,2

Как видно из данных табл. 4, при условиях применения 95% серной кислоты в широком диапазоне температуры 0—40° выход втор.-бутилхлорбензола колеблется в пределах 75—80% от теории. При 90% кислоте удовлетворительные результаты получаются при 40°. Кислота 85% концентрации при низких температурах совершенно не катализирует реакцию, и только при 40° способствует получению 44% выхода бутилхлорбензола. Вторичный бутилхлорбензол имел следующие константы: т. кип. 206—210°; d_{4}^{20} 1,0122; n_D^{20} 1,5104; мол. вес 168 (теоретически 168,5); содержание Cl 20% (теоретически 20,8%).

Таким образом, разработан удобный способ синтеза алкилгалоидбензолов алкилированием галоидбензолов олефинами в присутствии серной кислоты. При оптимальных условиях реакции выход алкилгалоидбензолов достигает 80—85% от теории.

Поступило
16 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Г. Мамедалиев, Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, Баку, 1945. ² И. П. Цукерваник, ЖОХ, 8, 16, 1512 (1938). ³ И. П. Цукерваник, ЖОХ, 17, в. 5, 1003 (1947). ⁴ Ю. Г. Мамедалиев, ДАН, 88, № 3, 471 (1953).