

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

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ИЗОПРОПИЛХЛОРИДОМ
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ
С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРМАЛЬНОГО
ПРОПИЛХЛОРИДА

1. Алкилирование бензола изопропилхлоридом

В нашем сообщении (1) была показана высокая активность комплекса хлористого алюминия с серной кислотой $AlCl_3 \cdot H_2SO_4$ в реакциях алкилирования изопентана изопропилхлоридом и третичным бутилхлоридом. Н. Г. Сидорова и Е. А. Вдовцева (2) использовали комплекс $AlCl_3 \cdot H_2SO_4$ для алкилирования бензола галоидо-производными углеводородами с препаративными целями. Ими были получены хорошие выходы соответствующих замещенных ароматических углеводородов. Однако закономерности реакции алкилирования с указанным комплексом не исследовались.

Экспериментальная часть

Опыты проводились по описанной ранее методике (1). Разгонка продуктов алкилирования производилась на 3 фракции до 120° , $120-170^\circ$ и выше 170° . Вторая, изопропилбензолная фракция практически нацело (95—97%) выкипала в пределах $150-152^\circ$ и имела n_D^{20} 1,4938 (для чистого изопропилбензола по литературным данным n_D^{20} 1,4972). Фракция, выкипающая выше 170° , принималась нами за полиизопропилбензолы.

Таблица 1

Алкилирование бензола изопропилхлоридом
(Начальная температура 20° . Конечная температура 80° . Катализатор — комплекс $AlCl_3 \cdot H_2SO_4$)

№ опыта	К-во бензола в см ³	К-во изопропилхлорида в см ³	Молярное отношение бензол : хлорид	Время опыта в час.	К-во катализатора в г	Выход продукта в г					Состав продукта в %				Выход по изопропилхлориду в %	
						до 120° бензолная фракция	$120-170^\circ$ моноалкилбензол	$>170^\circ$ диалкилбензол	потери	бензолная фракция	моноалкилбензолная фракция	диалкилбензолная фракция	моноалкилбензол	диалкилбензол		
1	270	180	3 : 2	4,5	5	245	200	45	—	81,5	—	18,5	—	—	18,8*	—
2	185	185	2 : 2	4,5	5	215	65	72	73	30,2	33,5	33,3	30,0	32,5	32,5	—
3	185	185	2 : 2	4,5	10	215	50	72	78	15(?)	23,2	33,5	33,3	30,0	31,5	—
4	270	140	3 : 1,5	4,5	10	280	140	83	57	—	50,0	29,6	20,4	46,0	31,6	—
5	270	92	3 : 1	4,5	10	270	155	81	24	—	59,6	31,2	9,2	67,5	20,0	—
6	225	47	2,5 : 0,5	4,5	10	200	144	48	5	2	73,5	24,0	2,5	80,0	8,3	—
7	225	47	2,5 : 0,5	4,5	от опыта № 6	220	210	7	3	3	95,8	—	3,2	11,8	—	—
8	225	47	2,5 : 0,5	3,0	10	200	140	50	5	5	72,5	25,0	2,5	83,4	8,3	—
9	225	47	2,5 : 0,5	1,5	10	201	142	53	5	1	71,1	26,4	2,5	88,4	8,3	—
10	225	47	2,5 : 0,5	0,75	10	204	144	53	5	2	71,5	23,0	2,5	88,4	8,3	—
11	225	47	2,5 : 0,5	4,5	5	193	137	42	12	5	72,5	21,4	6,1	70,0	20,0	—
12	225	47	2,5 : 0,5	4,5	2,5	207	148	41	12	6	74,4	19,8	5,8	68,4	20,0	—

* Опыт испорчен.

Результаты проведенных опытов, сведенные в табл. 1, позволяют охарактеризовать основные закономерности описываемого процесса, а именно: а) влияние на выход изопропилбензола молярного отношения бензол : хлорид; б) влияние на выход изопропилбензола количества катализатора по отношению к хлориду; в) отработку катализатора и возможность повторного использования; г) влияние времени реакции алкилирования на выход изопропилбензола.

Проанализируем данные табл. 1.

Влияние соотношения бензол : изопропилхлорид (опыты №№ 3, 4, 5 и 6). Время опыта — 4,5 часа. Количество катализатора 10 г. Соотношение бензол : изопропилхлорид = 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1 и 5 : 1.

Как и следовало ожидать, выход продуктов в расчете на введенный в реакцию изопропилхлорид падает с увеличением числа молей изопропилхлорида на моль бензола; причем это падение особенно заметно при изменении отношения бензол : изопропилхлорид от 3 : 1 до 1 : 1.

Зависимость между выходом продуктов реакции и молярным избытком бензола в реакционной смеси показана графически на рис. 1.

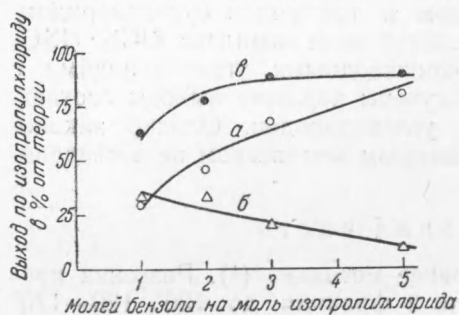


Рис. 1. Алкилирование бензола изопропилхлоридом. Влияние отношения бензол : хлористый изопропил. Катализатор $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$. а — изопропилбензол, б — диалкилы, в — суммарный выход

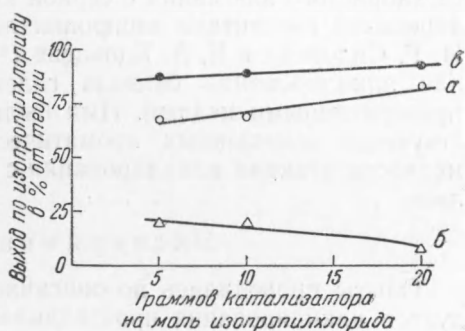


Рис. 2. Алкилирование бензола изопропилхлоридом. Влияние количества катализатора. Катализатор $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$. а — изопропилбензол, б — диалкилы, в — суммарный выход

Влияние количества катализатора (опыты №№ 6, 11, 12). Условия проведения опытов в этой серии были таковы: молярное отношение бензол : изопропилхлорид = 5 : 1; время опыта — 4,5 часа. Количество катализатора 10,5 и 2,5 г на загрузку или, соответственно, 20, 10 и 5 г на моль изопропилхлорида.

Полученные данные представлены графически на рис. 2. Падение количества образующихся диалкилпроизводных бензола с увеличением количества катализатора может быть объяснено реакцией дезалкилирования, приводящей к повышению выхода моноалкилбензола.

Влияние времени реакции (опыты №№ 6, 8, 9 и 10). Временная зависимость выхода алкилата исследовалась нами для случая алкилирования бензола изопропилхлоридом при следующих условиях опыта: молярное отношение бензол : изопропилхлорид = 5 : 1; количество катализатора 10 г на загрузку или 20 г на моль изопропилхлорида, взятого в реакцию. Время опыта изменялось следующим образом: 4,5 часа, 3 часа, 1,5 часа и 0,75 часа, т. е. в 6 раз. Так же, как и в случае исследования влияния количества катализатора, результаты опытов (см. рис. 3) оказались отличными от соответствующих опытов алкилирования изопентана.

Вместо зависимости $w = a\tau^{0,5}$, найденной нами для реакций алкилирования изопентана хлористым изопропилом и третичным бутилхлоридом (где w — выход алкилата, a — множитель, τ — время), в данном случае мы получили линейную зависимость. Линейная зависимость наблюдается

как для суммарного выхода, так и для выхода моноалкилбензола и диалкилбензола в отдельности.

Изменение временной зависимости при переходе от алкилирования изопарафинов к алкилированию ароматических углеводородов с помощью хлористых алкилов представляет теоретический интерес и заслуживает дальнейшего изучения. Можно ожидать, что более глубокое исследование позволит развить наши представления в области механизма реакций каталитического алкилирования изопарафиновых и ароматических углеводородов.

2. Изомеризация нормального пропилахлорида в изопропилхлорид

Густавсон (3) впервые обратил внимание на тот факт, что при алкилировании бензола и толуола нормальным и изо-пропилахлоридом в присутствии в качестве катализатора хлористого алюминия образуются продукты одного и того же строения. Густавсон тогда же высказал предположение относительно изомеризации углеводородного радикала под действием хлористого алюминия. Аналогичные наблюдения были произведены М. И. Коноваловым (4).

Экспериментальные данные, касающиеся изомеризации углеводородного радикала хлористого алкила при реакции его с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, подтверждаются более поздними работами в этой области (5). Изучение процесса изомеризации хлористых алкилов при влиянии катализаторов представляет существенный интерес как с точки зрения изучения механизма изомеризации радикалов в процессе алкилирования, так и с точки зрения возможности получения хлористых алкилов определенного строения.

Последние работы в части изомеризации нормального пропилахлорида (6, 7), проведенные с масс-спектроскопическим исследованием продуктов реакции, дают основание предполагать, что изомеризация происходит без предварительного отщепления хлористого водорода.

Окончательное разрешение вопроса относительно изомеризации хлористых алкилов требует постановки дальнейших исследований в этом направлении с целью выяснения условий реакции, влияния различных катализаторов на изомеризацию хлористых алкилов с разными углеводородными радикалами.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов изомеризации были опробованы: комплекс $AlCl_3 \cdot HSO_4$ и хлористый алюминий. Процесс изомеризации велся при температуре $30 \pm 1^\circ$ в стеклянной колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником.

Исходный нормальный пропилахлорид получался по общеизвестной методике из нормального пропилового спирта и соляной кислоты в присутствии хлористого цинка. Высушенный под прокаленным хлористым кальцием нормальный пропилахлорид подвергался перегонке на колонке Видмара (высота 750 мм) и отбиралась одноградусная фракция 46—47° чистого нормального пропилахлорида.

Методика проведения процесса изомеризации заключалась в следующем. Хлорид выдерживался с катализатором при определенной температу-

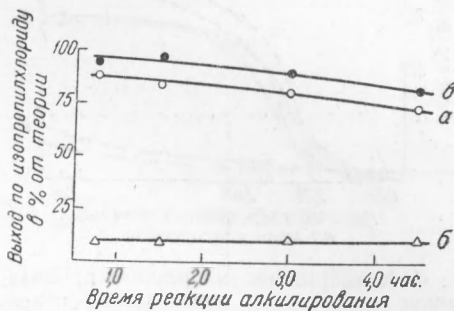


Рис. 3. Алкилирование бензола изопропилхлоридом. Влияние времени реакции алкилирования. а — изопропилбензол, б — диалкилы, в — суммарный выход

ре и непрерывном размешивании, затем из капельной воронки при охлаждении в колбу подавалась вода, катализатор разлагался и водный слой отделялся от слоя хлорида при помощи делительной воронки. Хлорид нейтрализовали содовым раствором, сушили над хлористым кальцием и подвергали разгонке.

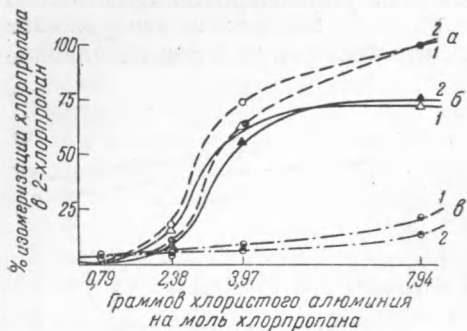


Рис. 4. Изомеризация хлористого пропила. Влияние количества катализатора и времени. Катализатор AlCl_3 . а — без полимеров, б — на разогнанный продукт, в — выход полимеров. 1 — время опыта 2 часа, 2 — время опыта 5 мин.

бы наступила полная изомеризация, если взято не слишком мало катализатора.

При 10% хлористого алюминия по весу хлорида происходит полное превращение нормального хлорида в изопропилхлорид.

Наряду с изомеризацией во всех опытах наблюдается образование небольшого количества полимеров, колебавшегося в наших опытах от 3,86% до 21,5% в зависимости от количества катализатора и времени изомеризации.

Интересно отметить, что процесс изомеризации нормального хлорида необратим и хлористый изопропил с хлористым алюминием не изомеризуется.

В присутствии хлористого алюминия изопропилхлорид претерпевает изменения, приводящие к получению с выходом до 5% на исходный изопропилхлорид продуктов полимеризации, имеющих удельный вес 0,840 и бромное число 41.

Возможность практически полной изомеризации нормального пропила хлорида в изопропилхлорид представляет существенный интерес. В дальнейшем предполагается исследовать также изомеризацию хлористых алкилов с большим числом углеродных атомов в углеводородном радикале как в чистом виде, так и в реакциях алкилирования.

Поступило
4 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель, ДАН, 92, № 3 (1953).
² Н. Г. Сидорова, Е. А. Вдовцева, ЖОХ, 19, 337 (1942). ³ Г. Г. Густавсон, ЖРХО, 9, 287 (1877); 10, 268 (1878). ⁴ М. И. Коновалов, ЖРФХО, 26, 202 (1894); 27, 456 (1895); 30, 1031, 1036 (1896). ⁵ Ч. Томас, Хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, 1949. ⁶ Т. I. Growell, G. A. Jones, J. Am. Chem. Soc., 73, 3506 (1951). ⁷ L. M. Nach, T. I. Taylor, W. E. Darling, ibid, 71, 1516 (1949).