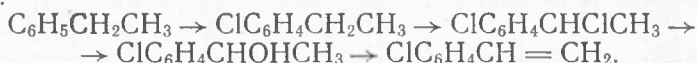


Действительный член АН Азерб. ССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ и Ш. В. ВЕЛИЕВ

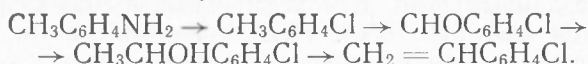
СИНТЕЗ ХЛОР- α -МЕТИЛСТИРОЛА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ХЛОРИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Широкое применение стирола и его гомологов в промышленности синтетического каучука, электроизоляционных материалов, пластических масс и при получении разнообразных технических изделий и предметов массового потребления вызвало большой интерес к изучению реакций синтеза этого класса углеводородов. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян и О. К. Богданова (¹, ²) осуществили синтез стирола дегидрогенизацией этилбензола над медно-хромовым и ванадиевым катализаторами с выходом до 55%. Промышленный интерес представляют исследования Ю. С. Залкинды и А. Г. Булавского (³), С. Р. Сергиенко (⁴), Н. И. Шуйкина, Ю. Н. Усова и Г. М. Марукян (⁵), посвященные получению стирола из этилбензола и этилциклогексановой фракции нефти. В работах А. А. Баландина и Г. М. Марукян (⁶, ⁷) и других авторов (⁸) нашло освещение дегидрирование кумола и других моно- и диалкилпроизводных бензола.

Высокая химическая и термическая стойкость полимеров хлорстиролов открывает широкую перспективу их применения в промышленности и в быту. К сожалению, следует отметить, что методы синтеза хлорстиролов, описанные в литературе, являются весьма сложными и громоздкими. Сюда можно отнести способ получения хлорстиролов по схеме (⁹):



Такой же сложностью отличаются синтезы хлорстирола из замещенных бензальдегида и из толуидина по схеме:



Предложены также способы получения хлорстиролов дегидрохлорированием α -хлорэтилхлорбензолов.

Аналогичные приемы синтеза рекомендованы для получения дихлорстиролов путем введения хлора в боковую цепь дихлорэтилбензола и последующего дегидрохлорирования образовавшегося хлорэтилдихлорбензола (¹⁰). В другом методе (¹¹) предусматривается одновременное восстановление и дегидратация дихлорацетофенона в присутствии этилового спирта и силикагеля. Предложены методы синтеза дихлорстиролов последовательными превращениями замещенных бензальдегидов (¹², ¹³), декарбоксилированием дихлоркоричной кислоты (¹⁴), пиролизом ацетата дихлорфенилметилкарбинола (¹⁵) и др. В недавно опубликованной статье (¹⁶) были приведены данные о результатах укрупненно-лабораторных исследований по синтезу дихлорстирола из дихлорбензола. Согласно описанию, дихлорбензол ацетируется в присутствии хлористого алюминия ацетилхлоридом, полученный дихлорацетофенон восстанавливается до дихлорфенилметилкарбинола и карбинол дегидратируется в дихлорстирол над глиноземом при пониженном давлении и при

температуре 300—325°. Синтез хлорстиролов дегидрированием хлоралкилбензолов в литературе не описан.

В предыдущих сообщениях (¹⁷, ¹⁸) нами были описаны методы синтеза хлоралкилбензолов каталитическим алкилированием хлорбензола олефинами в присутствии серной кислоты и алюмосиликатов. В настоящем сообщении приводятся данные по получению хлор- α -метилстирола дегидрированием одного из представителей синтезированных ранее хлоралкилбензолов — хлоризопропилбензола.

Экспериментальная часть

Изопропилхлорбензол был синтезирован по ранее описанному нами способу (¹⁷) алкилированием хлорбензола пропанпропиленовой фракцией газов пиролиза и характеризовался следующими показателями: т. кип. 190—195°; d_4^{20} 1,0310; n_D^{20} 1,5152; мол. вес. 154,0; содержание Cl 21,5 % (теоретически 23,0 %). Основная часть изопропилхлорбензола состояла из пара-изомера.

В качестве катализатора дегидрирования были применены смешанные окислы $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, приготовленные из соответствующих солей совместным осаждением.

Аппаратура была обычная проточного типа. Результаты опытов, проведенных над $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ при различных температурах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Т-ра в °C	Объемная скорость подачи сырья л/л катализатора в час	Характеристика дегидрогенизата		
		n_D^{20}	иодное число	содержание хлор- α -метилстирола в %
400	0,5	1,5215	10,0	6,1
450	0,5	1,5210	12,0	7,3
500	0,5	1,5230	14,2	8,7
550	0,5	1,5280	29,1	17,7
575	0,5	1,5295	33,0	20,1
600	0,5	1,5290	33,0	20,1
625	0,5	1,5292	33,5	20,4
650	0,5	1,5300	37,0	22,2
575	0,3	1,5310	40,0	24,4

Как видно из данных табл. 1, максимальный выход хлор- α -метилстирола наблюдается при 575—650°. При этой температуре содержание хлор- α -метилстирола в дегидрогенизате достигает 20—22 %. При температуре 650° и выше происходит частичное выделение хлора, поэтому оптимальной температурой реакции является 575—600°. Уменьшение объемной скорости от 0,5 до 0,3 приводит к некоторому увеличению выхода хлор- α -метилстирола от 20,1 % до 24,4 %.

Таблица

Объемное отношение разбавителя — азота к парам сырья	Т-ра в °C	Объемная скорость подачи сырья л/л катализатора в час	Характеристика дегидрогенизата		
			n_D^{20}	иодное число	содержание хлор- α -метилстирола в %
1 : 2	600	0,5	1,5315	42,0	24,5
без разбав.	600	0,5	1,5290	33,0	20,1

Были проведены опыты в присутствии разбавителя — азота, показавшие положительное влияние разбавления на выход хлор- α -метилстирола, что видно из данных табл. 2.

Результаты опытов, проведенных над катализатором $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, сведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ является более эффективным катализатором по сравнению с предыдущим. При температуре 600—650° содержание хлор- α -метилстирола достигает 25—26%. Послед-

Таблица 3

Т-ра в °С	Объемная скорость подачи сырья л/л катализатора в час	Характеристика дегидрогенизата		
		n_D^{20}	иодное число	содержание хлор- α -метилстирола в %
500	0,5	1,5290	33,5	19,5
550	0,5	1,5298	38,0	21,0
575	0,5	1,5305	36,5	22,0
600	0,5	1,5320	40,0	24,4
650	0,5	1,5335	43,3	26,4
575*	0,5	1,5342	44,2	27,0

* Катализатор предварительно восстановлен водородом.

ний опыт (табл. 3) проведен с восстановленным катализатором. Как видно из показателей этого опыта, предварительное восстановление катализатора $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ в токе водорода делает его более активным. При температурах выше 650° происходит частичное отщепление хлора, поэтому и в данном случае температуру 575—600° следует считать оптимальной.

Анализ отходящих газов показал, что в составе газа отсутствуют непредельные углеводороды. Газ содержит 85—90% водорода, что указывает на избирательный характер реакции дегидрирования. Было установлено, что катализаторы полностью восстанавливают свою прежнюю активность при обычной регенерации их кислородом воздуха. При оптимальных условиях реакции катализаты содержат 20—25% хлор- α -метилстирола и 75—80% непрореагировавшего хлоризопропилбензола, что указывает на почти теоретический выход хлор- α -метилстирола от вступившего в реакцию хлоризопропилбензола.

Из дегидрогенизата путем четкой ректификации был выделен хлор- α -метилстирол, константы которого в литературе не описаны. Определение физико-химических констант синтезированного хлор- α -метилстирола показало следующие результаты: т. кип. при 10 мм остаточного давления 80—85°; d_4^{20} 1,0745; n_D^{20} 1,5535; мол. вес 150,0 (теоретич. 152,5); иодное число 166 (теоретич. 166); содержание Cl 22,5% (теоретич. 23,5%).

Поступило
18 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян, О. К. Богданова, ЖПХ, 14, в. 2, 161 (1941). ² А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ЖПХ, 19, № 7, 623 (1946). ³ Ю. С. Залкинд, А. Г. Булавский, Пласт. массы, № 3, 9 (1935). ⁴ С. Р. Сергиенко, ДАН, 26, № 1, 68 (1940). ⁵ Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Усов, Г. М. Марукян, Уч. зап. МГУ им. М. В. Ломоносова, в. 151, VIII, 190 (1951). ⁶ А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ДАН, 48, 321 (1945). ⁷ А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Р. Г. Сеймович, ДАН, 41, № 2, 71 (1943). ⁸ J. E. Nickels, G. A. Webb et al., Ind. Eng. Chem., 41, No. 3, 563 (1949). ⁹ С. Н. Ушаков, ЖОХ, 14, № 1—2, 120 (1944). ¹⁰ E. R. Erickson, J. C. Michalek, Америк. пат. № 2432,737 от 16 XII 1947. ¹¹ Англ. пат. 616,844 от 27 I 1949. ¹² L. A. Brooks, J. Am. Chem. Soc., V. S. 66, No. 8, 1295 (1944). ¹³ L. A. Brooks et al., Америк. пат. 2406,319 от 27 VIII, 1946. ¹⁴ C. Walling, L. B. Wolfstein, J. Am. Chem. Soc., 69, 852 (1947). ¹⁵ D. S. Marvel et al., ibid., 68, 863 (1946). ¹⁶ H. Pollock, H. W. Davis, Ind. Eng. Chem., 45, No. 11, 2552 (1953). ¹⁷ Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велиев, ДАН, 92, № 2, 325 (1953). ¹⁸ Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велиев, ДАН, 92, № 3, 573 (1953).