

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

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА *n*-ПРОПИЛХЛОРИДОМ И *n*-БУТИЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА $\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$

Ранее нами были охарактеризованы основные закономерности взаимодействия изопропилхлорида с изопентаном и бензолом (¹, ²) в присутствии молекулярного комплекса хлористого алюминия с серной кислотой $\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$. При этом было установлено, что этот катализатор, в отличие от AlCl_3 , не вызывает изомеризации *n*-пропилхлорида в заметных размерах. В связи с этим представлялось интересным изучить алкилирование бензола нормальными первичными алкилхлоридами в присутствии комплекса $\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$.

Алкилирование бензола *n*-пропилхлоридом. Для реакции использовался продажный бензол, перегнанный в пределах 1°. *n*-Пропилхлорид получался взаимодействием *n*-пропилового спирта с конц. соляной кислотой в присутствии хлористого цинка. Полученный хлорид перегонялся в пределах 2° (45—47°) и соответствовал по удельному весу и коэффициенту рефракции литературным данным для *n*-пропилхлорида.

Взаимодействие бензола с *n*-пропилхлоридом проводилось в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. В колбу загружалось определенное количество бензола и затем постепенно при работающей мешалке добавлялось рассчитанное количество *n*-пропилхлорида. После окончания добавления хлорида реакционная смесь выдерживалась некоторое время (при температуре 25—27°), и затем температура реакционной массы поднималась до 78—80° (подогрев на водяной бане). По окончании реакции колба с реакционной массой охлаждалась ледяной водой, и содержимое обрабатывалось водой для разложения катализатора. Углеводородный слой отделялся, промывался водой, нейтрализовался 10% раствором соды и сушился над хлористым кальцием.

Сухой алкилат разгонялся на три фракции: до 120° — непрореагировавший бензол, 120—170° (практически нацело выкипает в пределах 152—153°) — моноалкилбензол и > 170° — полиалкилбензолы.

Результаты опытов сведены в табл. 1. Как видно из опытов (опыты 4 и 5), нормальный пропилхлорид менее активен, чем изопропилхлорид; выход пропилбензолов составляет 45—72,2% теории. С целью изучения индуцирующего влияния изопропилхлорида на реакцию алкилирования бензола *n*-пропилхлоридом была проведена серия опытов (опыты 4, 5, 10, 11, 12 и 13), в которых употреблялась смесь изомерных хлоридов. Результаты этой серии опытов (включая краевые условия — чистый изопропилхлорид и чистый *n*-пропилхлорид) показывают, что выход алкил-

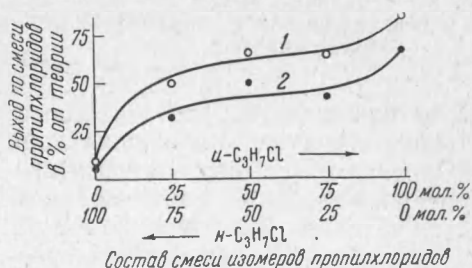


Рис. 1. Влияние изомерного состава смеси на алкилирование бензола пропилхлоридами. Катализатор $\text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4$. 1 — суммарный выход, 2 — выход моноалкилбензолов

бензолов при алкилировании бензола смесью хлоридов всегда ниже, чем при взаимодействии чистого изопропилхлорида с бензолом. Это положение иллюстрируется рис. 1.

Сравнение результатов ряда параллельных опытов (опыты 1, 2, 5, 11, 13, 29, 30, 20 и 22) дало основание предполагать, что продукты реакции ускоряют процесс алкилирования бензола алкилхлоридами. Имея это в виду, нами была поставлена серия опытов (опыты 21—27), в которых реакция между бензолом и *n*-пропилхлоридом проводилась в присутствии

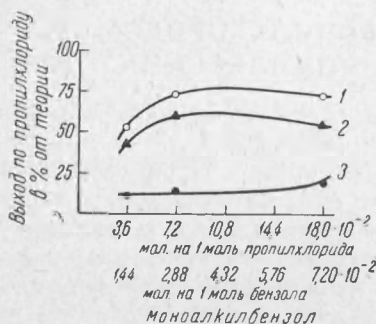


Рис. 2. Влияние добавки моноалкилбензола (фракция 120—170°) на алкилирование бензола *n*-пропилхлоридом. 1 — суммарный выход, 2 — выход моноалкилбензола, 3 — выход диалкилбензола

изменяющегося количества моно-алкилбензольной фракции, и один опыт с добавкой диалкилбензолов (фракция > 170°). Результаты этих опытов, представленных графически на рис. 2, доказывают иницирующее действие продуктов реакции. При этом необходимо обратить внимание на то, что повышение выхода моноалкилбензола происходит в значительно большей степени (в 10 раз), чем повышение выхода диалкилбензольной фракции (в 4 раза). Явление иницирующего действия продуктов реакции представляет существенный интерес и заслуживает дальнейшего изучения.

Временной зависимости для реакций взаимодействия *n*- и изопропилхлоридов с бензолом в изученных условиях опы-

тов не наблюдается, что свидетельствует о большой скорости реакции алкилирования бензола пропилхлоридами.

Влияние количества катализатора на выход алкилбензолов при алкилировании бензола *n*-пропилхлоридом показано на рис. 3. В данном случае расход катализатора примерно в 2 раза выше, чем в сравнимых условиях для реакции с изопропилхлоридом (3).

Приблизительное соотношение между *n*- и изопропилбензолом в продукте алкилирования бензола *n*-пропилхлоридом можно найти, если принять аддитивность коэффициентов лучепреломления. Исходя из этого положения, полученный продукт реакции содержит примерно 22% *n*- и 78% изопропилбензолов*.

Таким образом, при алкилировании бензола *n*-пропилхлоридом в присутствии катализатора $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$ (не изомеризующего пропилхлорида) полученные алкилбензолы содержат *n*- и изопропилбензол в отношении, приблизительно равном 1 : 3,5 ÷ 1 : 5. Можно предположить, что имеет место изомеризация образующегося первоначально *n*-пропилбензола или же рекомбинация радикалов при обменной реакции взаимодействия *n*-пропилхлорида с бензолом.

Алкилирование бензола *n*-бутилхлоридом. *n*-Бутилхлорид получался аналогично изопропилхлориду из *n*-бутилового спирта и соляной кислоты. Полученный хлорид выкипал в пределах 1° (77—78°)

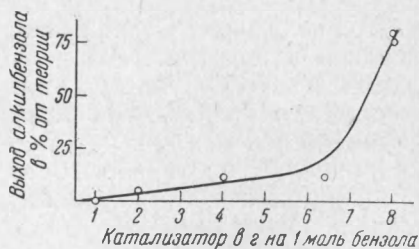


Рис. 3. Влияние количества катализатора $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$ на алкилирование бензола *n*-пропилхлоридом. Суммарный выход алкилбензолов

* По данным исследования полученной смеси пропилбензолов по спектрам комбинационного рассеяния света, выполненного М. Серебрянниковой, отношение изопропилбензола к *n*-пропилбензолу составляет 1 : 5.

Алкилирование бензола пропилахлоридами (температура 25—27°, продолжительность опыта 4,5 часа, катализатор $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)

№ опыта	Объем бензола в мл	Объем хлоридов			Катализатор в г	Выход продукта в г	Разгонка продукта (выход в г)				Выход по $\Sigma \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ в %		Примечание		
		в мл	хлорист. изопропил в мл	$\text{H-C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ в мол.			$\Sigma \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ в мол.	до 120°	120—170° моноалкилбен-зол фр.	>170° диалкил-бензол	потери	Моноалкил-бензол		Диалкилбен-зол	суммарны и
1	225	44,5	—	—	—	199,7	190,5	3,7	2,8	27	6,9	4,6	11,5	*) Отогн. до 85° практ. *) Все перв. фр. от оп. № 1—3 *) То же	
2	225	44,5	—	—	—	218,4	214,4	0,6	2,5	0,9	4,1	4,1	5,2		
3	225	44,5	—	—	—	216,9	216,9*	—	—	6,6	54,9	17,3	72,2		
4	225*	44,5	45,7	—	—	189,8	102,5	61,3	19,4	1,9	16,4	9,6	46,0	*) Первый фр. от оп. № 6	
5	225*	44,5	—	—	—	189,4	136,2	40,6	40,7	2,5	1,5	2,4	3,9		
6	180	176	—	—	—	316,7	303,6	3,7	5,9	2,6	—	—	12,4		
7	180	176	45	—	—	296,8	264,5	28,7	—	6,3	40,5	15,9	56,4	Повторение оп. № 11 Хлорид был прилит сразу Хлорид приливали постепенно *) Отгон до 80° **) Остатки в кубе	
8	340*	176	—	—	—	250,2	272,5	48,6	49,1	6,9	5,1	3,1	8,2		
9	180	176	—	—	—	299,0	272,5	42	7,3	1,9	49,8	14,9	64,7		
10	225	44	45	—	—	226,3	166,7	59,8	17,9	1,8	16,5	15,8	52,3	*) См. примеч. к оп. № 16 *) Бензол от оп. № 19 *) Повтор. оп. № 19 *) Бензол от опыта № 21 *) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл/к $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) *) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл) к бензолу	
11	225	66	23	—	—	227,2	169,5	43,9	48,9	0,8	43,1	21,0	64,1		
12	225	66	69	—	—	208,9	131,3	51,7	25,2	0,5	29,2	15,4	44,6		
13	225	66	25	—	—	224,1	170,2	35,0	18,5	1,8	61,1	19,2	70,3	*) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл/к $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) *) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл) к бензолу	
14	225	88	—	—	—	214,0	120,5	72,4	18,3	1,8	64,2	16,4	78,4		
15	225	88	—	—	—	216,7	119,2	77,1	18,6	1,0	—	—	—		
16	225	—	—	—	—	188,2	184,6*	2,6**	—	—	—	—	—	Прибавл. 10 мл $\text{H-C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (для затравки)	
17	225	88	—	—	—	216,3	122,4	74,5	18,3	1,1	62,0	15,3	77,3		
18	225	88	—	—	—	218,4	125,7	72,7	18,7	1,2	60,6	15,6	76,2		
19	267	19	—	—	—	222,7	216,8*	3,9*	—	2,0	—	—	—	*) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл/к $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) *) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл) к бензолу	
20	225*	88	—	—	—	217,5	122,1	73,4	21,0	1,0	61,1	17,5	78,6		
21	267*	88	—	—	—	217,0	122,3	73,4	21,0	2,0	—	—	—		
22	225*	88	—	—	—	216,7	126,7	61,3	21,9	0,8	31,1	19,2	70,3	*) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл/к $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) *) Доизвл. фр. 120—170° (10 мл) к бензолу	
23	225*	88	—	—	—	212,7	118,2	74,4	19,7	0,3	62,0	16,4	78,4		
24	225*	88	—	—	—	216,6	128,4	71,6	15,8	0,8	59,6	13,2	72,8		
25	225	88	Фр. >170° 20 мл	—	—	266,7	225,9	21,5	17,7	1,6	17,9	14,7	32,6	Прибавл. 10 мл $\text{H-C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (для затравки)	
26	225	88	Фр. 120—170° 25 мл	—	—	239,2	151,6	64,3	22,3	1,0	53,5	48,6	72,1		
27	225	80	Фр. 120—170° 5 мл	—	—	234,3	174,1	46,0	11,9	2,3	42,3	11,0	53,3		
28	190	—	Фр. >170° 180 мл	—	—	291,2	145,3	19,7	123,5	2,7	—	—	—	Прибавл. 10 мл $\text{H-C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (для затравки)	
29	900	360	—	—	—	903	640	208	57	28	43,3	41,9	55,2		
30	1000	360	—	—	—	948	686	182	61	19	37,9	12,7	50,6		

и характеризовался коэффициентом лучепреломления и уд. весом, близкими к литературным данным. Опыты проводились по той же методике, что и при взаимодействии бензола с пропилхлоридами. Результаты опытов алкилирования бензола *n*-бутилхлоридом приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты алкилирования бензола *n*-бутилхлоридом в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$ (при 22–25°)*

№№ опытов	Загрузка в г		Катализатор			Продолж. опыта в час.	Выход фр. 172–178°		Выход фр. >180° в г
	бензол	хлорид	в г	в % к хлориду	в $\frac{\text{мол.}}{\text{мол.}}$		г	% теор.	
10	120	29	2,5	10,0	0,07	4	2	5,6	—
11	100	22	5	23,0	0,16	4	21,9	69,5	4,1
12	100	22	10	46,0	0,32	4	22,0	69,5	4,0
13	100	22	7,5	35,0	0,24	4	30,0	64,0	4,0
14	100	22	5	23,0	0,16	1	23,6	74,0	2,5
15	100	22	5	23,0	0,16	2	25,0	78,5	—

* Во всех опытах молярное отношение бензола к бутилхлориду составляло 5,0–5,6±1. С учетом фракции >180° суммарный выход продуктов реакции ~82% от теории по бутилхлориду.

Данные, содержащиеся в табл. 2, показывают, что при алкилировании бензола бутилхлоридом наблюдаются зависимости, аналогично наблюдавшимся нами при исследовании реакции алкилирования бензола изопропилхлоридом. В обоих случаях наблюдается практическая независимость выхода целевого продукта от количества катализатора выше определенного соотношения между катализатором и хлоридом. При уменьшении времени реакции с 4 час. до 1 часа выход остается почти на том же уровне.

Полученный продукт, выкипающий в пределах 172–178°, по своим константам отвечал вторичному бутилбензолу. Найдено т. кип. 173,3°, n_D^{20} 1,4902, d_4^{20} 0,8622. По литературным данным для втор. бутилбензола т. кип. 172–178°, n_D^{20} 1,4904–1,4905, d_4^{20} 0,8618–0,8626.

10 г полученного бутилбензола было окислено в колбе с мешалкой перманганатом калия по обычной методике. После соответствующей обработки продуктов окисления были получены белые кристаллы с т. пл. 121,6°, соответствующей температуре плавления бензойной кислоты (т. пл. по литературным данным 121,0°).

Бензойная кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Найдено %: С 68,93; 68,80; Н 5,01; 4,94; О 26,06; 26,24
Вычислено %: С 68,9; Н 4,92; О 26,18

Заслуживает внимания факт образования практически только вторичного бутилбензола при реакции *n*-бутилхлорида с бензолом в присутствии комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$. Были проведены поверочные опыты воздействия катализатора на первичный *n*-бутилхлорид в условиях, аналогичных алкилированию бензола *n*-бутилхлоридом. В этих опытах *n*-бутилхлорид оставался неизменным и нацело перегонялся в пределах кипения исходного продукта. Следовательно, изомеризация происходит в процессе синтеза алкилбензола.

Поступило
25 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель, ДАН, 92, 577 (1953).
- 2 А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, 92, 781 (1951).