

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Л. Н. АНДРЕЕВ и Б. А. КРЕНЦЕЛЬ  
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАФТАЛИНА С ИЗОПРОПИЛХЛОРИДОМ  
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ  
С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ**

В развитие наших предыдущих исследований в области алкилирования различных углеводородов хлористыми алкилами в присутствии комплекса хлористого алюминия с серной кислотой  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>(1-4)</sup> было изучено взаимодействие изопропилхлорида с нафталином. Исходным сырьем служил изопропилхлорид, полученный взаимодействием изопропилового спирта с концентрированной соляной кислотой в присутствии хлористого цинка и продажный нафталин. Нафталин перед употреблением возгонялся и получался в виде блестящих, шелковистых чешуек с т. пл. 80,5°.

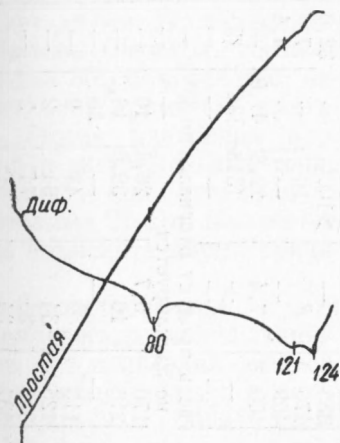


Рис. 1. Термограмма тетраизопропилнафталина до плавления

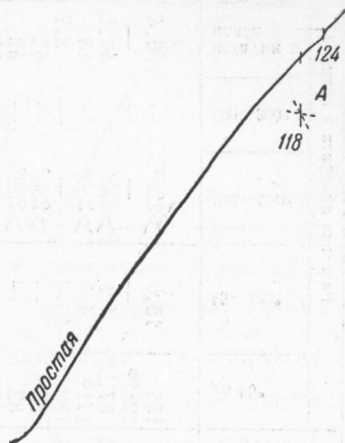


Рис. 2. Термограмма тетраизопропилнафталина после плавления

Алкилирование нафталина изопропилхлоридом проводилось в той же аппаратуре, что и ранее описанное взаимодействие алкилхлоридов с бензолом. Опыты проводились в отсутствие и в присутствии инертных растворителей.

Опыты в отсутствие растворителей. В этой серии опытов соотношение между изопропилхлоридом и нафталином изменялось от 16 молей до 4,5 молей хлорида на 1 моль нафталина. Полученный алкилат после обычной обработки отгонялся от непрореагировавшего хлорида и нафталина (до 230°). Алкилнафталин перегонялся затем над металлическим натрием.

Как видно из табл. 1 (опыты №№ 3—7, 16), выход алкилированного нафталина достигал 90% и выше. Полученный алкилнафталин практически полностью перегонялся в пределах 326—328° и застывал в белую кристаллическую массу. Элементарный анализ полученного продукта показал следующие результаты:

Найдено %: С 89,10; 89,11; Н 10,88; 10,81  
C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>. Вычислено %: С 89,12; Н 10,88

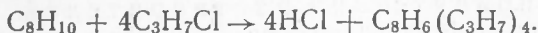
Таблица 1

## Алкилирование нафталина хлористым изопропилом

| № опытов | Кол-во, нафт.<br>в г | Кол-во, хлор-<br>ист. изопроп.<br>в мл | Молярн.<br>отнош. нафт.<br>$I = C_6H_5Cl$ | Растворитель | Кол-во, катал.<br>в г | Выход продук.<br>в г | Разгонка продукта в граммах |         |                 |                    | Выход в % от<br>теорет. | П р и м е ч а н и я                       |
|----------|----------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|---------|-----------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------------------|
|          |                      |                                        |                                           |              |                       |                      | до 85°                      | 85—225° | 225—280°        | остатки в<br>колбе |                         |                                           |
| 1        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 10                    | 196                  | 155                         | 15,0    | >225°           | 6,4                | 13,8                    | На $C_{12}H_{22}$                         |
| 2        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 100 мл*               | 130                  | 125**                       | —       | —               | —                  | —                       | * Катализ. $H_2SO_4$ (102%)               |
| 3        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 20                    | 144,5                | 87,5*                       | 4,5     | >230°           | —                  | 99,5                    | ** Отгон до 40°                           |
| 4        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 5                     | 204                  | 171*                        | 4,0     | >230°           | 46,1               | 39,0                    |                                           |
| 5        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 2,5                   | 202                  | 178,9                       | 16,8    | —               | 18                 | 11,0                    |                                           |
| 6        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 15                    | 133                  | 86                          | —       | >230°           | 2,7                | 3,7                     |                                           |
| 7        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 14                    | 126                  | 82                          | —       | >230°           | 42                 | 5,9                     |                                           |
| 8        | 20                   | 232*                                   | 1:16                                      | —            | 10                    | 144                  | 98                          | —       | >230°           | 42                 | 90,7                    |                                           |
| 9        | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 20                    | 169                  | 143,4                       | 14,4    | >230°           | 38                 | 82,0                    | * Хлорист. изопропил от опытов №№ 4, 5, 6 |
| 10       | 20                   | 232                                    | 1:16                                      | —            | 15                    | 192                  | 160                         | 14,8    | >230°           | 7,9                | 17,1                    |                                           |
| 11       | 40                   | 232                                    | 1:8                                       | —            | 15                    | 165                  | 88                          | —       | >230°           | 4,6                | 10,0                    |                                           |
| 12       | 20                   | 14                                     | 1:1                                       | $CCl_4$      | 20                    | 387                  | 355                         | —       | >230°           | 62,3               | 67,4                    |                                           |
| 13       | 20                   | 14                                     | 1:1                                       | $C_6H_{12}$  | 20                    | 201                  | 176                         | 8       | >100°           | 32,0               | 124(?)                  |                                           |
| 14       | —                    | 91,5                                   | $CCl_4 = 250$ мл                          | $C_6H_{12}$  | 17                    | 420                  | 409                         | —       | 10              | —                  | 26,3                    |                                           |
| 15       | 65                   | 45,0                                   | 1:5                                       | $C_6H_{12}$  | 20                    | 242                  | 160                         | 7,4     | 22,6            | 4,4                | —                       |                                           |
| 16       | 60                   | 232                                    | 1:5                                       | —            | 20                    | 130                  | —                           | —       | 318—324°        | 11,01              | 51,5                    | На $C_{14}H_{14}$                         |
| 17       | —                    | —                                      | —                                         | —            | —                     | —                    | —                           | —       | —               | 4                  | 90,6                    | На $C_{11}H_{12}$                         |
| 18       | 64                   | 91,5                                   | 1:2                                       | —            | 100 мл*               | 46                   | —                           | —       | —               | —                  | —                       | Алкилир. изопропилхлоридом                |
| 19       | 32                   | 23                                     | 1:1                                       | —            | 100*                  | 215                  | 170                         | 5,7     | не алкилируется | —                  | —                       | * Катализатор $H_2SO_4$                   |
| 20       | 40                   | 28                                     | 1:1                                       | $C_6H_{12}$  | 20                    | 300                  | 216                         | 16      | 26,4            | —                  | 68,5                    | * Катализатор $H_2SO_4$ (94%)             |
| 21       | 60                   | 45                                     | 1:1                                       | $C_6H_{12}$  | 20                    | —                    | —                           | —       | 39,6            | 16,2               | 65,6                    |                                           |
| 22       | 14                   | 45                                     | 1:1                                       | $C_6H_{12}$  | 20                    | 222                  | 115                         | —       | —               | 20                 | 66,5                    |                                           |
| 23       | 60                   | 45                                     | 1:1                                       | $C_6H_{12}$  | 20                    | 274                  | 125                         | 34      | 43              | 9                  | 80,8                    |                                           |
| 24       | 96                   | 68,5                                   | 1:1                                       | $C_6H_{12}$  | 20                    | 464                  | 336                         | 35      | 94              | 2                  | 81,5                    |                                           |
| 25       | 65                   | 46                                     | 1:1                                       | $CCl_4$      | 20                    | 456                  | 337                         | 34      | 74              | —                  | 74,2                    |                                           |
| 26       | 65                   | 46                                     | 1:1                                       | $CCl_4$      | 10                    | —                    | —                           | —       | 61              | —                  | —                       |                                           |

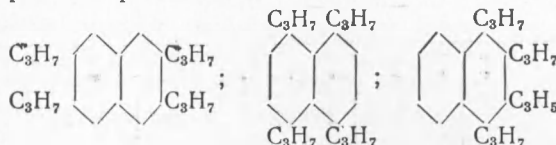
Примечание. Температура всех опытов 25—27°, время всех опытов 4,5 часа, катализатор  $AlCl_3 \cdot HSO_4$ . Опыты №№ 3 и 6 проводились с нафталином и изопропилхлоридом ранее бывшими в реакции.

Таким образом, при алкилировании нафталина изопропилхлоридом в избытке последнего был получен с почти количественным выходом тетраизопропилнафталин:



Молекулярный вес полученного тетраизопропилнафталина оказался равным 282,5 (расчетный 296,5). Перекристаллизованный из ацетона продукт плавился при 121,5°. В литературе <sup>(5)</sup> указана температура плавления тетраизопропилнафталина 127°, строение охарактеризованного по температуре плавления продукта не приведено.

Строение исследуемого образца тетраизопропилнафталина пока не установлено. Попытка получить соответствующие тетракарбоновые кислоты оказалась безуспешной. С наибольшей вероятностью можно, видимо, ожидать присутствия в полученном продукте следующих изомерных тетраизопропилнафталинов:



На рис. 1 и 2 представлены термограммы для изучаемого продукта, полученные Н. А. Нечитайло, которой пользуемся случаем выразить благодарность. Как видно из термограмм, до плавления продукт обладает двумя экстремальными точками (переход, соответствующий 80°, объясняется незначительной примесью нафталина). После плавления продукта эти экстремальные точки переходят в одну (точка А на термограмме 2). Это положение можно объяснить двумя причинами:

1) Существованием двух кристаллических модификаций, причем при плавлении вещества одна модификация переходит в другую, более стойкую. Не исключена также возможность образования при расплавлении эвтектической смеси этих модификаций, на что, в известной мере, указывает низкая температура застывания расплава (118°).

2) Существованием двух изомеров, один из которых при плавлении переходит в другой, более стабильный в данных условиях.

Во всяком случае для установления строения полученного тетраизопропилнафталина необходимы дальнейшие физико-химические и химические исследования.

На рис. 3 графически показан выход тетраизопропилнафталина в зависимости от количества катализатора. Как видно из графика, при загрузке катализатора в количестве 0,65 моля на моль нафталина или 0,04 моля на моль изопропилхлорида выход тетразамещенного нафталина практически количественный.

Особого внимания заслуживает наблюдаемый нами факт резкого отличия в поведении свежих реагирующих компонентов (опыты №№ 9 и 10) и выделенных после контакта с катализатором (опыты №№ 3 и 6) (см. рис. 3). Эти данные дают основание считать, что в первый период реакции реагирующие вещества претерпевают какие-то изменения, приводящие к новым свойствам реагирующей смеси. Не исключена возможность, что это наблюдение является частным случаем развиваемых в по-

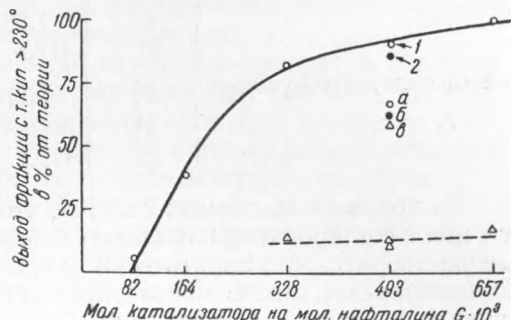


Рис. 3. Алкилирование нафталина изопропилхлоридом. Влияние количества катализатора (катализатор  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$ , выход рассчитан на  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}$ ). а — 4,5 часа, б — 40 мин., в — нафталин и  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  — свежие

следние годы Н. М. Эмануэлем представлений о макроскопических стадиях в сложных химических реакциях и об особой роли начального инициирования.

Опыты в присутствии растворителей. С целью получения моноизопропилнафталина, не образующегося в описанных выше условиях опытов, был поставлен ряд опытов (№№ 12, 13 и 20—26) алкилирования нафталина изопропилхлоридом в среде циклогексана и четыреххлористого углерода. Эти растворители, как показали предварительные опыты, являются практически инертными в выбранных условиях реакции. Растворители брались в количестве, достаточном для получения в реакционной смеси молярного соотношения между нафталином и изопропилхлоридом 1 : 1. Время опытов 4,5 часа, температура 25—27°.

Как видно из данных табл. 2, наряду с моноизопропилнафталином образовались также продукты более глубокого алкилирования.

Таблица 2

| Растворитель             |            | Ф р а к ц и и |          |          |          |          |
|--------------------------|------------|---------------|----------|----------|----------|----------|
|                          |            | 260—270°      | 270—280° | 280—290° | 290—300° | 300—310° |
| Циклогексан              | $d_4^{20}$ | 0,9869        | 0,9754   | 0,9624   | 0,9606   | 0,9577   |
|                          | $n_D^{20}$ | 1,5873        | 1,5814   | 1,5760   | 1,5702   | 1,5660   |
|                          | $M$        | 171,3         | 180,2    | 193,4    | 204      | 217,6    |
| Четыреххлористый углерод | $d_4^{20}$ | 0,9772        | 0,9697   | 0,9650   | 0,9630   | 0,9514   |
|                          | $n_D^{20}$ | 1,5841        | 1,5786   | 1,5743   | 1,5699   | 1,5651   |
|                          | $M$        | 171,7         | —        | —        | —        | 226,7    |

Из полученных данных следует, что свойства продуктов, образующихся при алкилировании нафталина изопропилхлоридом с  $AlCl_3 \cdot HSO_4$  в среде растворителей, практически не зависят от характера растворителя. Элементарный анализ моноизопропилнафталиновой фракции дал следующие результаты:

Найдено %: С 91,07; 91,04; Н 9,00; 9,08  
 $C_{13}H_{14}$ . Вычислено %: С 91,71; Н 8,29

Таким образом, рассчитанные для монопропилнафталина и полученные для исследуемой фракции данные элементарного состава удовлетворительно совпадают. Незначительные отклонения объясняются примесью ди- и три-производных.

Поступило  
 25 VI 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, ДАН, **92**, 319 (1953).
- <sup>2</sup> А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель, ДАН, **92**, 377 (1953).
- <sup>3</sup> А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, **92**, 781 (1953).
- <sup>4</sup> Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, ДАН, **98**, № 1 (1954).
- <sup>5</sup> Н. Meyer, K. Bernhauer, Monat. Heft f. Chem., **53—54**, 721 (1924).