

54
А 87

сжм.

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
Институт химических наук

На правах рукописи

Н. Р. БУКЕЙХАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
АММОЛИЗА НЕКОТОРЫХ
ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ П-КСИЛОЛА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Б. В. СУВОРОВ,
кандидат химических наук В. С. КУДИНОВА.

АЛМА-АТА — 1987

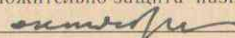
72

СК

Работа выполнена в Институте химических наук АН КазССР.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать отзывы.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химических наук АН КазССР, г. Алма-Ата, Красина, 106.

Предположительно защита назначена на _____
 1967 г.

О дне защиты за 10 дней будет сообщено в газете.

Дата рассылки автореферата 1967 г.

Ученый секретарь,
 кандидат химических наук

(Ю. А. КУШНИКОВ)

Центральная научная
 БИБЛИОТЕКА
 Академии наук Казахской ССР

54

А27

Нитрилы галоидированных ароматических кислот в последние годы привлекают все возрастающее внимание со стороны широких кругов исследователей. Многие из них находят применение в качестве полупродуктов для ценных азот- и кислородсодержащих соединений (аминов, альдегидов, амидов, кислот и т. д.), которые используются в разнообразных органических синтезах, в частности, при получении светостойких красителей, лекарственных препаратов, полимерных материалов с повышенной теплостойкостью и огнестойкостью. Среди галоидированных нитрилов ароматического ряда и продуктов их гидролиза найдено много соединений, обладающих фунгицидным, гербицидным и нематоцидным действием. Некоторые из них рекомендованы для использования в сельском хозяйстве.

Самым более простым, экономичным и перспективным является способ синтеза нитрилов кислот путем окислительного аммонолиза углеводородов. Этот процесс не требует дефицитных реагентов и проводится в одну стадию на установках непрерывного действия, аналогичных применяемым в промышленности для контактного окисления органических веществ.

Процессы парофазного каталитического окисления и окислительного аммонолиза галоидированных алкилбензолов изучены совершенно недостаточно. Имеющиеся по этому вопросу литературные данные представлены единичными патентами и касаются, главным образом, хлорпроизводных толуола. Окислительный аммонолиз галоидпроизводных п-ксилола до сих пор вообще не исследовался.

Настоящая работа посвящена изучению основных закономерностей окислительного аммонолиза галоидпроизводных п-ксилола и выявлению возможности использования этого процесса для синтеза нитрилов галоидированных п-толуиловой и терефталевой кислот. В задачу исследования входило изучение влияния температуры, соотношений исходного вещества, аммиака, воздуха и воды, а также времени контактирования на ход реакции. Исследовалась

Физико-химические характеристики галондипроизводных п-ксилола

Вещество	Т. пл. °С	Т. кип. °С	d ₄	% С		% Н		% Гал.	
				найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.
2-Хлор-п-ксилол	+1,5	181—183 (695,5 мм)	1,0510 (24,0°)	68,00 68,28	68,60	6,40 6,86	6,48	25,00 25,05	25,31
2-Бром-п-ксилол	9—10	201—203 (689,1 мм)	1,3540 (22,8°)	51,70 52,05	51,92	5,14 5,20	4,90	43,27 43,32	43,17
2-Иод-п-ксилол*	—	111—113 (12 мм)	1,6080 (22,5°)	Не определены					
2,5-Дихлор-п-ксилол	70—71	Не определены	—	54,83 55,21	54,88	4,52 4,83	4,60	40,34 40,40	40,50
2,5-Дибром-п-ксилол	73—74	153—155 (25 мм)	—	Не определены					
2,5-Диод-п-ксилол**	104—105	Не определены	—	Не определены					
Тетрахлор-п-ксилол	219,5	Не определены	—	Не определены					

* — Литературные данные: т. кип. 106—108° (13 мм); d₄^{17,0} 1,5988; d_{17,4}^{17,4} 1,6168

** — Литературные данные: т. пл. 104—105°.

Физико-химические показатели нитрилов, полученных окислительным аммонолизом галондипроизводных п-ксилола

Вещество	Т. пл. °С	% N		% Гал.		Характеристики кислот, полученных гидролизом нитрилов.	
		найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	Т. пл., °С	
						найдено	вычисл.
2-Хлортерфталонитрил	156—157	17,30	17,24	21,78 22,24	21,81	300	99,3 100,3
2-Бромтерфталонитрил	185—187	13,40	13,54	38,55 38,72	38,60	около 309 (разлаг.)	122,2 122,25
2-Иодтерфталонитрил	215—216,5	10,96	11,03	48,91 49,00	49,96	270 (разлаг.)	140,5* 146,0
2,5-Дихлор-п-толуинитрил	91—92	7,22	7,53	37,90 38,11	38,13	185	204,8 205,0
2,5-Дибром-п-толуинитрил	122—124	5,17	5,09	57,40 57,65	58,12	201	233,5 234,0
2,5-Диод-п-толуинитрил	145—147	3,80	3,89	Не определялся	—	210 (разлаг.)	386,0* 387,9
2,5-Дихлортерфталонитрил	207—209	14,29	14,22	35,40 35,70	35,99	305	117,6 117,5
2,5-Дибромтерфталонитрил	259—261	9,83	9,80	Не определялся	—	около 318 (разлаг.)	161,6 162,0
2,5-Диодтерфталонитрил	около 308*	7,22	7,37	Не определялся**	—	выше 300 (разлаг.)	202,8* 208,9
Тетрахлортерфталонитрил	300*	10,49 10,76	10,54	Не определялся	—	—	—

* Установлено, что при гидролизе нитрилов шестисловым кипячением с 5% раствором КОН протекает частичное окисление йода (1—2%).

** При 20-часовом энергичном перемешивании 0,9496 г данного нитрила с 3 г металлического натрия в 150 мл п-ксилола при 132° получено 0,7920 г NaJ (97,2% от теоретически возможного).

зависимость поведения исходных продуктов в условиях окислительного аммонолиза от природы, количества и положения ароматически связанных атомов галоида.

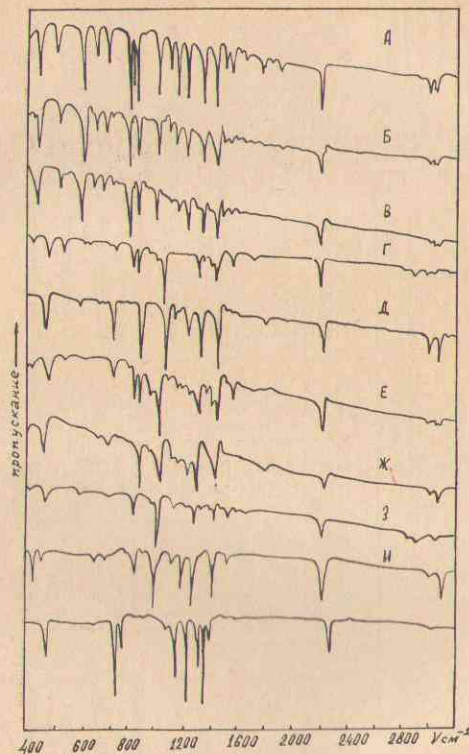


Рис. 1. ИК-спектры 2-хлортетрафтордinitрилла (А), 2-бромтетрафтордinitрилла (Б), 2-йодтетрафтордinitрилла (В), 2,5-дихлор-п-толуинитрилла (Г), 2,5-дихлортетрафтордinitрилла (Д), 2,5-дибром-п-толуинитрилла (Е), 2,5-дибромтетрафтордinitрилла (Ж), 2,5-дйод-п-толуинитрилла (З), 2,5-дйодтетрафтордinitрилла (И), тетрахлортетрафтордinitрилла (К), 2,5—3,0 мг вещества/300 мг KBr, UR=10.

Объектами исследования служили 2-хлор-, 2-бром-, 2-йод-, 2,5-дихлор-, 2,5-дибром-, 2,5-дйод- и тетрахлор-п-ксилолы. Они были синтезированы нами путем галоидирования п-ксилола. Физико-химические показатели применявшихся галоидпроизводных п-ксилола приведены в таблице 1.

Исследование проводилось на установке проточного типа с металлческой реакционной трубкой диаметром 21 мм и длиной 1100 мм, представляющей собой один элемент промышленного многотрубчатого реактора. Продолжительность опытов обычно составляла 1,0—2,5 часа. В некоторых случаях проводились опыты длительностью от 5 до 12 часов.

В качестве катализатора использовался плавленный ванадат олова в виде зерен величиной 3—5 мм.

Опыты показали, что во всем изученном диапазоне условий основными продуктами окислительного аммонолиза галоидпроизводных п-ксилола являются нитрилы галоидированных п-толуиловой и терефталевой кислот. Они были идентифицированы по элементарному составу, ИК-спектрам, а также гидролизом в соответствующие галоидированные п-толуиловые и терефталевые кислоты. Физико-химические показатели полученных нитрилов приведены в таблице 2 и на рис. 1.

Среди продуктов реакции присутствовали также аммонийные соли галоидированных п-толуиловой и терефталевой кислот, окислы углерода, цианистый аммоний и $\text{NH}_4\text{Гал}$.

Анализ основных продуктов реакции осуществлялся путем выделения их в чистом виде. Часть из образующихся веществ определялась с помощью газожидкостной хроматографии. Определение окислов углерода производилось методом газовой хроматографии.

Результаты некоторых опытов по окислительному аммонолизу галоидпроизводных п-ксилола, иллюстрирующие общие закономерности процесса, приведены на рис. 2—4 и в таблице 3.

К числу параметров, оказывающих большое влияние на селективность окислительного аммонолиза, относится температура в зоне контактирования. Из рис. 2, на котором показаны результаты типичной серии опытов по окислительному аммонолизу 2-хлор-п-ксилола, можно видеть, что при относительно низкой температуре окислительным превращениям подвергается лишь одна из метильных групп исходного вещества, в силу чего продукты реакции представлены, главным образом, изомерными 2- и 3-хлор-п-толуинитрилами. В этих условиях значительная часть сырья проходит через контактную зону без изменения. С повышением температуры конверсия метильных групп исходного и промежуточных соединений ускоряется, поэтому количество непрореагировавшего 2-хлор-п-ксилола снижается, выход толуинитрилов проходит через максимум и основным продуктом реакции становится динитрил 2-хлортетрафталевой кислоты. При повышении температуры возрастает также доля процессов глубокого окисления, сопровождающихся распадом

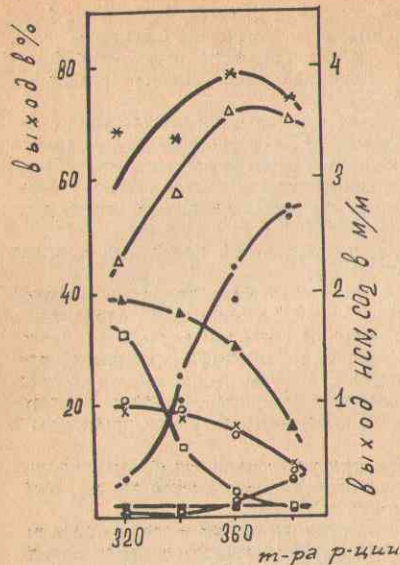


Рис. 2. Окислительный аммонолиз 2-хлор-*p*-ксилола на ванадате олова. Скорость подачи исходного вещества = 78 г, воздуха = 2140 л, аммиака = 96 г, воды = 458 г/л катализатора в час. Время контакта = 0,5–0,7 сек. —□— 2-Хлор-*p*-ксилол, —×— 2-хлор-*p*-толуенитрил, —○— 3-хлор-*p*-толуенитрил, —●— 2-хлортерефталонитрил, —▲— общий выход 2- и 3-хлор-*p*-толуенитрилов, —△— общий выход нитрилов, —*— общий выход нитрилов в % на вступающее в реакцию исходное вещество, —■— HCN, —●— CO₂.

от атома хлора, нивелируются и оба направления реакции равновероятны.

Исследование влияния изменения скорости подачи 2-хлор-*p*-ксилола на общие закономерности реакции показало, что при прочих равных условиях изменение ее в пределах от 30 до 115 г исходного вещества на литр катализатора в час на выходе нитрилов отражается незначительно. Это дает возможность обеспечить высокую производительность процесса, в частности, довести сьем динитрила 2-хлортерефталевой кислоты до 70 г с литра катализатора в час. Опыты показали существенное влияние концентрации аммиака

ароматического цикла и образованном окислов углерода и хлористого аммония.

Аналогичная температурная зависимость наблюдалась и в опытах с другими галоидпроизводными *p*-ксилола.

При окислительном аммонолизе 2-хлор-*p*-ксилола образуются изомерные 2- и 3-хлор-*p*-толуенитрилы. Их соотношение должно отражать влияние атома хлора на реакционную способность метильных групп, расположенных на различных удалениях от него, т. е. в *o*- и *m*-положениях.

В наших опытах было установлено, что независимо от условий реакции 2-хлор- и 3-хлор-*p*-толуенитрилы образуются в эквимолекулярных количествах. Нужно полагать, что в относительно жестких условиях окислительного аммонолиза (температура 300–420°, присутствие катализатора и т. д.) отличия в реакционной способности метильных групп, обусловленные их различным удалением

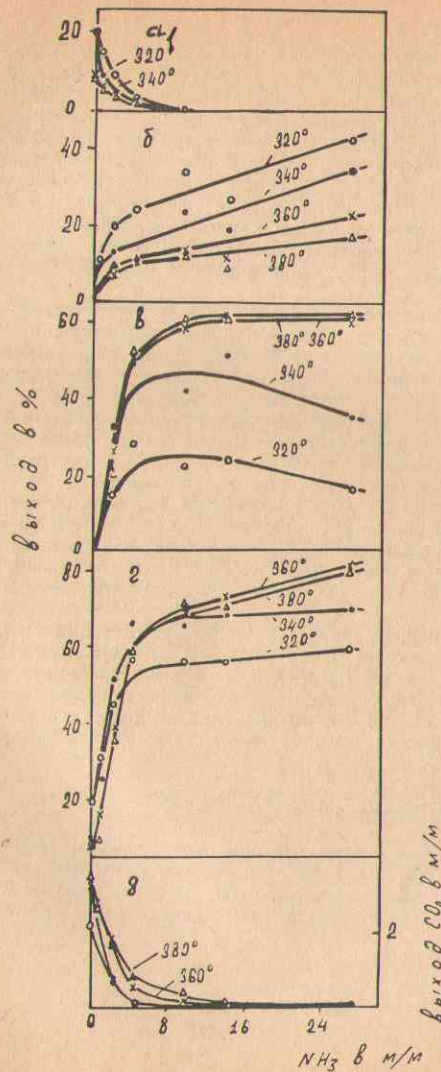


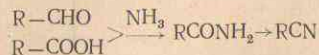
Рис. 3. Влияние добавок аммиака на выход продуктов окислительного аммонолиза 2,5-дихлор-*p*-ксилола.

Скорость подачи исходного вещества = 35–40 г, воздуха = 2140 л, воды = 440 г/л катализатора в час. Время контакта = 0,5–0,6 сек. а. — Общий выход 2,5-хлор-*p*-толуенитрилов, б. — Общий выход нитрилов, в. — общий выход продуктов реакции состава С₆Н₄С₂С₂О₂.

на окислительные превращения галоидпроизводных п-ксилола. Так, при окислении 2,5-дихлор-п-ксилола в отсутствие аммиака продукты неполного окисления были представлены только 2,5-дихлор-п-толуиловой и 2,5-дихлортерефталевой кислотами. Выход их не превышал 20% (см. рис. 3). Остальное количество исходного вещества подвергалось деструктивному окислению. Невысокий выход кислот типичен для процессов каталитического окисления алкилбензолов в газовой фазе. Это является следствием того, что в условиях парофазного каталитического окисления преобладают побочные мономолекулярные реакции распада перекисных и других кислородсодержащих радикалов, образующихся в ходе формирования карбоксильной группы.

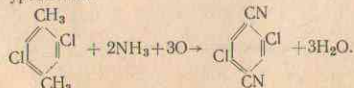
Введение добавок аммиака в зону реакции существенно изменяет картину процесса. Его действие наиболее характерно выражено при небольших подачах — до 2–6 молей на моль исходного ксилола. Именно в этом интервале наблюдается резкое изменение качественного и количественного состава продуктов реакции: преобладающими становятся нитрилы хлорированных ароматических кислот, общий выход продуктов реакции состава C₈ возрастает до 70%, а количество образующихся окислов углерода уменьшается почти в 10 раз. Примечательно, что уже при введении 2-х молей аммиака на моль ксилола (т. е. в количестве, близком к стехиометрическому*) общий выход нитрилов достигал 51,5%. При дальнейшем увеличении концентрации аммиака в зоне реакции качественный состав продуктов реакции изменялся в меньшей степени, хотя выход нитрилов, особенно 2,5-дихлор-п-толунирила, продолжал увеличиваться.

Такое резкое повышение выхода продуктов реакции с неизменным углеводородным скелетом под действием аммиака обусловлено, главным образом, тем, что последний при взаимодействии с промежуточными кислородсодержащими соединениями переводит их в значительно более стабильные нитрилы кислот, которые к тому же характеризуются весьма высокой летучестью (Успехи химии, 34, 1526 (1965)):



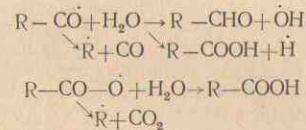
Было установлено также, что при окислительном аммонолизе галоидпроизводных п-ксилола повышению селективности процесса способствует введение в реакционную смесь добавок паров воды. Это позволило, в частности, при окислительном аммонолизе

* Из расчета по уравнению:



2-хлор-п-ксилола повысить общий выход нитрилов до 80% от теоретически возможного, считая на вступившее в реакцию исходное вещество. В опытах по окислительному аммонолизу 2,5-дихлор-п-ксилола с добавкой паров воды (весовое соотношение 1 : 13) выход 2,5-дихлортерефталодинитрила достиг 75%, а общая селективность процесса по азот- и кислородсодержащим продуктам состава C₈ составила 85–90%. В присутствии паров воды снижалась доля деструктивных процессов, о чем свидетельствовало уменьшение количеств образующихся окислов углерода.

Положительное влияние добавок воды на селективность неполного окисления углеводородов объясняется химическим участием ее в процессе в качестве донора атомов водорода и гидроксильных групп для лабильных промежуточных соединений (ЖПХ, 35, 2313 (1962)):



Способствуя формированию альдегидных и карбоксильных группировок, которые в дальнейшем при взаимодействии с аммиаком превращаются в CN-группы, вода тем самым подавляет декарбонилирование, декарбонилирование и другие побочные реакции распада промежуточных веществ.

Как известно, аммиак и пары воды снижают общую скорость каталитического окисления углеводородов в газовой фазе. Существует предположение о том, что эти соединения, адсорбируясь на поверхности окисного катализатора, в первую очередь блокируют активные центры контакта, ответственные за деструктивные процессы (ДАН СССР, 167, 596 (1966); Изв. АН КазССР (сер. химическая), 1966 (вып. 2), 23).

Поскольку 2,5-дихлор-п-ксилол является твердым веществом, представлялось интересным изучить возможность применения растворителей для подачи сырья в реакционную камеру и исследовать характер их действия на протекание реакции. В качестве растворителей были выбраны бензол, н-октан и циклогексан. Результаты опытов показали, что присутствие указанных углеводородов в контактной зоне не меняет общих закономерностей окислительного аммонолиза 2,5-дихлор-п-ксилола. Вместе с тем, в ряде случаев при этом имело место некоторое повышение выхода как 2,5-дихлор-п-толунирила, так и динитрила 2,5-дихлортерефталевой кислоты (см. таблицу 3). Наблюдалось также смещение максимальных значений выхода нитрилов в область более низких температур.

Нами была исследована также реакция окислительного аммонолиза тетрахлор-п-ксилола. При скорости подачи исходного веще-

ства 43—46 г, воздуха — 2140 л, аммиака — 64 г, воды—450—770 г на литр катализатора в час и времени контакта — 0,5—0,7 сек. максимальный выход тетрахлортерефталодинитрила достигал 60%. Общий выход азотсодержащих продуктов реакции состава C_8 в этих условиях был на уровне 80% (вес).

При выполнении данной работы большое внимание было уделено исследованию влияния природы галоидного заместителя на превращения галоидпроизводных п-ксилола в условиях реакции окислительного аммонолиза.

Результаты опытов по окислительному аммонолизу 2-бром- и 2,5-дибром-п-ксилолов свидетельствуют о том, что эти вещества ведут себя в данной реакции подобно 2-хлор- и 2,5-дихлор-п-ксилолам. Так, при скорости подачи 2-бром-п-ксилола 40 г, воздуха—2140 л и аммиака — 64 г на литр катализатора в час, времени контактирования 0,6—0,7 сек. и температуре 340° выход смеси изомерных 2- и 3-бром-п-толуниридов составлял 22%. В интервале температур 320—420° преобладающим продуктом реакции был динитрил 2-бромтерефталевой кислоты, который получался с выходом 55—62%. Общий выход нитрилов при этом был на уровне 70%. В близких условиях из 2,5-дибром-п-ксилола выход 2,5-дибром-п-толунирида составлял 55%, динитрила 2,5-дибромтерефталевой кислоты—66%, а конверсия исходного вещества в моно- и динитрилы достигала 80—87%.

При окислительном аммонолизе 2-йод- и 2,5-дийод-п-ксилолов в условиях, сопоставимых с условиями опытов по окислительному аммонолизу соответствующих хлор- и бромпроизводных п-ксилола, йодсодержащие нитрилы получены с более низким выходом. Так, из 2-йод-п-ксилола максимальный общий выход моно- и динитрилов составлял 55%, а окислы углерода получались в больших количествах, чем при окислительном аммонолизе 2-хлор- и 2-бром-п-ксилолов. В опытах с 2,5-дийод-п-ксилолом, проведенных при молярном соотношении исходное вещество : O_2 (в виде воздуха) : аммиак, равном 1:112:21, и времени контактирования 0,6—0,7 сек, в интервале температур 320—400° максимальный выход 2,5-дийод-п-толунирида и 2,5-дийодтерефталодинитрила составил всего 35 и 55%, соответственно, причем по мере повышения температуры реакции общий выход нитрилов непрерывно падал, а количество окислов углерода возрастало (см. рис. 4-А).

Характер выявленной зависимости максимальных значений выхода продуктов с сохранившимся углеродным скелетом и окислов углерода от природы галоидного заместителя дает основание полагать, что при окислительном аммонолизе в сопоставимых условиях деструктивные процессы в большей степени свойственны йодпроизводным п-ксилола. Причины этого явления обусловлены, по-видимому, прежде всего тем, что атомы йода связаны с ароматическим циклом менее прочно, чем другие галоидные заместители, и в силу этого больше подвергаются реакциям, сопровождающимся

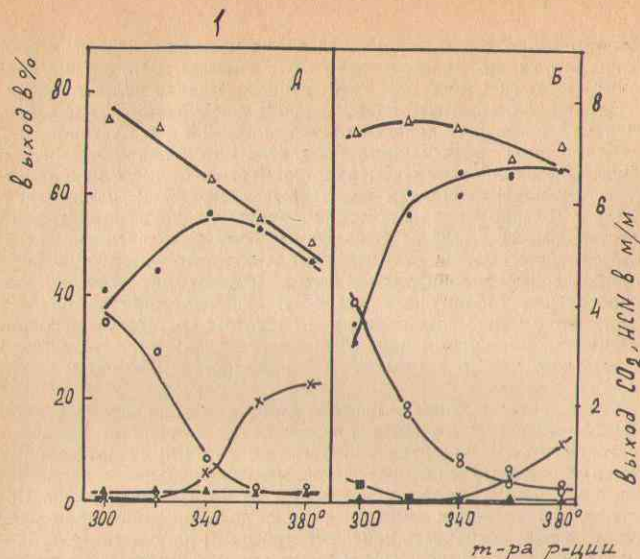


Рис. 4. Окислительный аммонолиз 2,5-дийод-п-ксилола на ванадате олова.

А — Скорость подачи 2,5-дийод-п-ксилола—62 г, воздуха—2140 л, аммиака—64 г/л катализатора в час. Время контакта—0,6—0,7 сек. Б — Скорость подачи 2,5-дихлор-п-ксилола—68 г, воздуха—3775 л, аммиака—96 г, воды—458 г/л катализатора в час. Время контакта—0,4 сек. —■— 2,5 Дийод-п-ксилол. —○— 2,5-дийод-п-толунирида, —●— 2,5-дийодтерефталодинитрила, —△— общий выход нитрилов, —▲— HCN, —×— CO₂.

отщеплением или замещением их на другие функциональные группы, что тотчас же вызывает окислительный распад кольца. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты опытов по окислительному аммонолизу 2,5-дийод-п-ксилола, проведенных при прочих равных условиях, но уменьшенном до 0,3—0,4 сек. времени контакта. 2,5-Дийодтерефталодинитрил в этих опытах удалось получить с выходом 63% из расчета на поданное в реактор исходное вещество. Выход 2,5-дийод-п-толунирида был при этом небольшим, но зато среди продуктов реакции в низкотемпературных опытах было много непрореагировавшего 2,5-дийод-п-ксилола. Содержание окислов углерода в отходящих газах также сократилось (почти в два раза).

Поскольку в условиях окислительного аммонолиза атомы галоида, связанные с шестичленным циклом, могут подвергаться

реакциям гидролиза и аммонолиза, давая нестойкие фенолы и ароматические амины, целесообразно было проверить поведение йодпроизводных п-ксилола при уменьшенных подачах воды и аммиака. Однако такие опыты положительных результатов не показали. Более того, в процессе дальнейших исследований было установлено, что повышению селективности неполного окисления 2-йод- и 2,5-дийод-п-ксилолов благоприятствует сравнительно высокая концентрация аммиака и воды в контактных газах. Так, например, в опытах с 2,5-дийод-п-ксилолом при подаче аммиака и воды в количестве 25—30 и 125—135 молей на моль исходного вещества, соответственно, выход 2,5-дийод-п-толунирила достиг 40%, а 2,5-дийодтерефталодинирила — почти 70% от теоретически возможного (см. таблицу 3 и рис. 4-Б). Избирательность процесса по кислород- и азотсодержащим продуктам состава C_8 с сохранившимися галоидными заместителями была в этом случае такой же высокой, как и в опытах с 2,5-дихлор- и 2,5-дибром-п-ксилолами.

Приведенные данные позволяют думать, что при окислительном аммонолизе йодпроизводных п-ксилола деструктивные процессы обусловлены не только отщеплением, но и другими превращениями галоидного заместителя, протекающими на поверхности катализатора, в частности, образованием йодозо- и йодоксисоединений. Повышение концентрации аммиака и паров воды в реакционной зоне, снижая общую активность контакта, приводит, по-видимому, к блокированию тех участков его поверхности, на которых протекает окисление йода.

Сопоставление данных по окислительному аммонолизу незамещенного п-ксилола и его галоидсодержащих производных показывает, что введение атомов галоида в ароматический цикл оказывает благоприятное воздействие на протекание исследуемой реакции. В наибольшей степени это касается симметрично построенных галоидпроизводных п-ксилола. Действительно, если в сопоставимых условиях селективность процесса с точки зрения образования азот- и кислородсодержащих продуктов состава C_8 для п-ксилола составляет 65—70%, то для 2,5-дигалоидпроизводных п-ксилола и тетрагалоид-п-ксилола она достигает 80—90%. Нужно думать, что симметрично расположенные галоидные заместители обеспечивают стерическую защиту ароматического цикла от процессов деструктивного окисления, способствуют понижению удельного веса побочных процессов декарбонилирования и декарбонилирования промежуточных кислородсодержащих продуктов и повышают реакционную способность последних по отношению к аммиаку.

Подводя общий итог проделанной работе, можно заключить, что в условиях окислительного аммонолиза независимо от природы галоида основное направление процесса связано с превращениями метильных групп в нитрильные группировки. Доля реакций отщеп-

1

Таблица 3

Окислительный аммонолиз галоидпроизводных п-ксилола на расплавленном ванадате олова. Время контакта 0,5—0,7 сек.

Исходное вещество	Соотношение исходное вещество: $O_2 : NH_3 : H_2O$ (мол.)	Температура в зоне реакции, °C	Выход ароматических нитрилов в % от теоретического на поданное сырье		
			мононитрил	динитрил	сумма нитрилов
2-Хлор-п-ксилол	1 : 37 : 10 : 46	340	36,2	20,9	57,1
		380	30,8	42,0	72,8
		380	16,1	54,5	70,6
2-Бром-п-ксилол	1 : 98 : 18 (без воды)	340	22,4*	26,8	49,2
		420	3,6*	62,9	66,5
2-Йод-п-ксилол	1 : 103 : 29 (без воды)	380	3,9*	49,0	52,9
		420	1,5*	52,5	54,0
		320	22,5*	26,8	49,3
		380	4,2*	60,5	64,7
2,5-Дихлор-п-ксилол	1 : 102 : 2 : 117 1 : 120 : 29 : 80 1 : 120 : 29 : 80 1 : 82 : 19 : 120 1 : 200 : 65 (в присутствии 7,8 молей бензола) 1 : 128 : 80	340	18,5	33,0	51,5
		360	21,7	60,6	82,3
		380	15,5	69,0	84,5
		330	49,9	27,2	77,1
		370	33,1	50,2	83,3
		330	59,1	15,8	74,9
		350	45,9	36,2	72,1
2,5-Дибром-п-ксилол	1 : 93 : 22 (в присутствии 1,7 молей циклогексана) 1 : 90 : 16 (без воды) 1 : 90 : 16 (без воды)	320	58,7	18,7	77,4
		380	5,7	71,8	77,5
		320	55,0	24,0	79,0
		360	29,3	66,1	85,4
2,5-Дийод-п-ксилол	1 : 119 : 21 1 : 200 : 29 : 127**	320	35,1	41,5	76,6
		360	7,1	57,0	64,1
		320	18,1	58,2	76,3
		380	3,0	68,8	71,8

* Смесь изомеров.

** Время контакта=0,3—0,4 сек.

ления и замещения атомов галоида, вызывающих деструктивное окисление, выражена в значительно меньшей степени.

Полученный в работе экспериментальный материал убедительно свидетельствует о том, что реакцию окислительного аммонолиза галондпроизводных п-ксилола можно рекомендовать как новый одностадийный метод получения хлорированных, бромированных и йодированных нитрилов п-толуиловой и терефталевой кислот.

Выводы

1. В работе дан краткий обзор литературы по парофазному каталитическому окислительному аммонолизу некоторых органических соединений и их галондпроизводных. Рассмотрены вопросы, касающиеся механизма этой реакции.

2. Впервые исследована реакция окислительного аммонолиза 2-хлор-, 2,5-дихлор-, тетрахлор-, 2-бром-, 2,5-дибром-, 2-йод- и 2,5-дйод-п-ксилолов на катализаторе из плавящего ванадата олова. Проведен качественный и количественный анализ продуктов реакции.

3. Установлено, что главными продуктами окислительного аммонолиза указанных галондпроизводных п-ксилола в изученном диапазоне условий являются, соответственно, 2- и 3-хлор-, 2- и 3-бром-, 2- и 3-йод-п-толуонитрилы, 2,5-дихлор-, 2,5-дибром- и 2,5-дйод-п-толуонитрилы, 2,5-дихлор-, 2,5-дибром-, 2,5-дйод- и тетрахлортерефталодинитрилы. Среди продуктов реакции присутствуют также аммонийные соли галондированных п-толуиловой и терефталевой кислот, цианистый аммоний, окись углерода, углекислый газ, вода и NH_4Gal .

4. Нитрилы 2,5-дихлор-, 2,5-дибром- и 2,5-дйод-п-толуиловых кислот и динитрилы 2-бром-, 2-йод-, 2,5-дибром-, 2,5-дйодтерефталевых кислот получены впервые. Определены их основные физико-химические показатели, сняты ИК-спектры.

5. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что при реакции окислительного аммонолиза галондпроизводных п-ксилола основное направление процесса связано с превращениями метильных групп в нитрильные. Доля реакций отрыва и замещения атомов галоида, приводящих к деструктивному окислению, выражена в меньшей степени.

6. Показано, что природа галоида оказывает существенное влияние на поведение галондпроизводных п-ксилола в условиях окислительного аммонолиза. Так, вследствие повышенной реакционной способности галондного заместителя при ароматическом цикле йодпроизводные п-ксилола в сопоставимых условиях более склонны к деструктивным реакциям, чем хлор- и бромпроизводные. Вместе с тем, с точки зрения возможности использования изучаемой реакции для синтеза йодсодержащих ароматических нитрилов указанное обстоятельство не является определяющим, так как ре-

акции, сопровождающиеся отрывом атома галоида и распадом цикла, удается практически нацело подавить подбором условий ведения процесса и соответственно увеличить тем самым селективность неполного окисления.

7. Найдено, что в изученных условиях селективность окислительного аммонолиза 2,5-дигалондпроизводных п-ксилола по выходу азот- и кислородсодержащих продуктов состава C_8 выше селективности окислительного аммонолиза моногалондпроизводных и, особенно, незамещенного п-ксилола. Это обусловлено, вероятно, тем, что симметрично расположенные галоидные заместители обеспечивают стерическую защиту ароматического цикла от процессов деструктивного окисления, способствуют понижению удельного веса побочных процессов декарбонилирования и декарбоксилирования промежуточных кислородсодержащих продуктов и повышают реакционную способность последних по отношению к аммиаку.

8. Показано, что введение паров воды в зону контакта повышает избирательность неполного окисления галондпроизводных п-ксилола и подавляет деструктивные процессы. Высказано предположение, что это связано с химическим участием воды в реакции в качестве доноров атомов водорода и гидроксильных групп, а также с улучшением теплораспределения в зоне контакта и ускорением транспорта продуктов реакции.

9. Показано, что окислительный аммонолиз 2,5-дихлор-п-ксилола может быть проведен в присутствии таких углеводородов, как бензол, н-октан и циклогексан. Не изменяя общих закономерностей процесса, указанные добавки способствуют некоторому повышению выхода 2,5-дихлор-п-толуонитрила и 2,5-дихлортерефталодинитрила, одновременно смещая максимум выхода нитрилов в область более низких температур.

10. Разработаны условия проведения реакции окислительного аммонолиза галондпроизводных п-ксилола, обеспечивающие возможность получения нитрилов хлорированных, бромированных и йодированных ароматических кислот с достаточно высокими выходами — от 50 до 75%, при общей конверсии исходных ксилолов в моно- и динитрилы кислот от 70 до 87%.

11. Реакция окислительного аммонолиза галондпроизводных п-ксилола может быть рекомендована для практического использования при синтезе нитрилов различных галондпроизводных п-толуиловой и терефталевой кислот.

Работа имеет 126 страниц машинописного текста, 29 рисунков, и 2 таблицы. Список литературы включает 225 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ
ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р., Кагарлицкий А. Д. Авторское свид. СССР № 189831 (приоритет от 7 янв. 1966 г.). Бюллетень изобретений и открытий СССР, 1967 г., № 1.
2. Суворов Б. В., Букейханов Н. Р., Кудинова В. С. Авторское свид. СССР № 194086 (приоритет от 25 мая 1966 г.). Бюллетень изобретений и открытий СССР, 1967 г., № 8.
3. Букейханов Н. Р., Кудинова В. С., Кагарлицкий А. Д., Суворов Б. В. Изв. АН КазССР (сер. хим.), 1967 (вып. 2), 86.
4. Букейханов Н. Р. Тезисы докладов 2-ой республиканской конференции молодых специалистов-химиков, посвященной 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Алма-Ата, 1967 г., стр. 37.
5. Букейханов Н. Р., Кудинова В. С., Суворов Б. В. ДАН СССР (в печати).
6. Букейханов Н. Р., Кудинова В. С., Халитов Л. Ф., Суворов Б. В. Изв. АН КазССР (сер. хим.) (в печати).
7. Суворов Б. В., Кудинова В. С., Букейханов Н. Р. ЖОХ (в печати).

УГ09346 от 29/VII-1967 г. Подписано к печати 19/VIII-1967 г.
Тираж 300 экз.

Полиграфкомбинат Главполиграфпрома Госкомитета Совета Министров
КазССР по печати. Алма-Ата, Пастера, 39. Зак. № 1573.