

54  
А 88

Скани

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
СОВЕТ СЕКЦИИ "НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ  
НЕФТЕНЕРАБАТЫВАЮЩИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ"  
ОБЪЕДИНЕННОГО СОВЕТА ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ  
ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТЕ НЕФ-  
ТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ имени академика Н.Г.МАМЕДАЛИЕВА

На правах рукописи

П.А. ПЕТРОСЯН

АЛКЕНИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
ДИЕНАМИ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ И  
НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕ-  
ДИНЕНИЙ.

Специальность - химия нефти и нефтехимический  
синтез № 082

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук.

Научные руководители:  
Доктор хим. наук, профессор  
М.И. Гусейнов  
Кандидат химических наук  
Д.Б. Миниев

Баку - 1969

75

СК

Работа выполнена в лаборатории галогидроорганических соединений С.Ф. Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамадалиева Академии наук Азербайджанской ССР (ИНХП АН Азерб. ССР).

Научные руководители:

Доктор химических наук, профессор М.М.Гусейнов.

Кандидат химических наук Д.Е.Мишиев.

Официальными оппонентами назначены:

Доктор химических наук, профессор Р.А.Бабаханов.

Кандидат химических наук Р.С.Алимарданов.

Ведущим предприятием для обсуждения диссертации определен Сумгаитский завод СК

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 1969 г.

Защита диссертации состоится " " \_\_\_\_\_ 1969 г.

на заседании Совета секции "Нефтехимический синтез и технология нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессов" Объединенного Ученого Совета при Ордена Трудового Красного знамени Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамадалиева (Баку, ул. Тельнова, 30).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХП АН Азерб. ССР

Ученый секретарь  
ИНХП АН Азерб. ССР

(Г.П.Дегтярев)

Центральная научная  
Библиотека  
Академии наук Азербайджанской ССР

54  
А 88

## ВВЕДЕНИЕ

Реакция алкилирования, открытая гениальным русским ученым А.М.Гутлеровым и получившая свое дальнейшее развитие в трудах отечественных и зарубежных химиков (Густавсона, Фриделя и Крафта, Ипатьева, Бирча, Денстена, Мамадалиева, Топчиева, Ворожцова, Исагулянца, Цуверяника, Лавровского, Паушкина, Завгородского, Далина и др.), стала одной из отраслей химической промышленности.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов диенами сопряженной системы двойных связей почти не исследована, тогда как алкилирование ароматических углеводородов бутадиеном, изопреном и пиперилом в присутствии серной кислоты представляет определенный теоретический и практический интерес. Одностадийность синтеза моноалкилпроизводных ароматических углеводородов, доступность исходных веществ и применение синтезированных соединений в народном хозяйстве является перспективной областью органического синтеза.

Обзор литературы показывает, что до сих пор нет систематических исследований в этой области; имеющиеся некоторые разрозненные работы не могут разрешить ряд вопросов теоретического и практического характера, а потому нами исследована реакция алкилирования ароматических углеводородов бутадиеном, изопреном и пиперилом в присутствии катализаторов кислотного типа.

Из проведенных исследований выявлен ряд закономерностей, относящихся к сравнительной реакционной способности моноалкилбензолов в зависимости от длины и разветвленности алкильного радикала, числа метильных групп и положения их в ядре - одноядерных и конденсированных двухядерных ароматических углеводородов, а также сравнительной реакционной способности диенов и эффективности действия катализаторов. Определены положение алкильного радикала в ядре ароматики и положение двойной связи в радикале. В образовании димерных продуктов проведён ряд экспериментов кинетического характера.

Исследованы также превращения некоторых синтезированных



монобутенилпроизводных ароматических углеводородов: дегидрирование, галогенирование, дегидрохлорирование, димеризация и конденсация с гексахлорциклопентадиеном.

Диссертационная работа состоит из 3-х глав и изложена на 136 страницах машинописи, включая 29 рис. и 34 табл.

В первой главе приводится литературный обзор по синтезу ароматических и диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями, а также монобутенил-, пентенил и бутадиев производных ароматических углеводородов. Освещены некоторые черты реакционной способности диенов с сопряженными двойными связями и общие вопросы теории замещения в кольце бензола и нафталина.

Во второй главе изложены результаты экспериментальных исследований по алкенилированию ароматических углеводородов диенами с сопряженными двойными связями в присутствии серной кислоты и алкенилированию бензола бутадиевом в присутствии фосфорной кислоты, хлористого алюминия и комплексного соединения хлористого алюминия с серной кислотой, а также приведены физико-химические константы исходных веществ и методика проведения опытов. На основе полученных данных выявлены некоторые закономерности, относящиеся к ориентации и сравнительной реакционной способности ароматических углеводородов в зависимости от длины и разветвленности алкильного радикала, от числа и положения метильных групп в ядре бензола и нафталина и места присоединения ароматических к бутадиеву, изопрену и пиперилону. При алкенилировании толуола диенами установлена сравнительная реакционная способность бутадиена, изопрена и пиперилена.

В третьей главе описываются превращения синтезированных монобутенилпроизводных ароматических углеводородов: дегидрирование, галогенирование, дегидрохлорирование, димеризация и конденсация с гексахлорциклопентадиеном. В конце работы приведены общие выводы и библиография. Для определения строения исходных веществ и продуктов реакции применялись физико-химические методы анализа, такие, как ИКС, КРС, хроматография, гидрирование, окисление и др.

Из синтезированных продуктов алкокохлорметилпроизводное 1-толил-2-бутен-1 обладает биологически-активными

свойствами аналогично эфирану-79. (неопренил- $\beta$ -хлор- $\beta$ -фенилпропиловый эфир) применяется для защиты табачного листа. Синтезированные димеры и продукты циклизации отличаются хорошей теплостойкостью, а некоторые из них могут быть использованы для получения олигомеров.

В результате проведенных исследований синтезировано более 50 соединений, большинство которых описаны в литературе впервые.

#### Алкенилирование ароматических углеводородов диенами с сопряженными двойными связями в присутствии серной кислоты

В качестве исходного сырья были использованы моноалкилбензолы с радикалом  $C_1-C_4$ , ди- и триметилбензолы, а также нафталины,  $\alpha$  и  $\beta$  - метилнафталины. Алкенилирующими компонентами служили 1,3-бутадиев; изопрен и пиперилон (в транс-форме) с чистотой 95, 96 и 90 % соответственно. Катализатором являлись серная и фосфорная кислоты с различными концентрациями, хлористый алюминий и комплексное соединение  $AlCl_3 \cdot H_2SO_4$ . Алкенилирование проводилось на лабораторной установке. Полученные аденилаты промывали, просушивали и подвергали разгонке с выделением увжких фракций. Для отдельных фракций определяли физико-химические свойства, исследовали на ИКС и КРС, хроматографически, проводили гидрирование боковой цепи и т.д.

#### а. Алкенилирование бензола бутадиевом

Исследовано влияние различных факторов на реакцию алкенилирования бензола бутадиевом в присутствии серной кислоты. Оптимальные параметры процесса: мол. соотношение бензол:бутадиев:серная кислота (95 %) = 4:1:0,15, температура 55-60°C, скорость подачи бутадиена 5,6 л/ч ( $0,225 \frac{г}{мин}$ ), получено алкенилата (в р.) до промывки 38I, после промывки - 348.

Анализами установлено, что алкенилат имеет следующий фр. состав: бензол - 72,4 %, пром. фр. - 0,3 %, монобутенилбензол - 13 %, пром. фр. - 0,7 %, дибутенилбензол - 2 %, остаток - 10,8 %, потери - 0,8 %. Выход монобутенил-

бензола от теории - 34,2 %. Для определения место присоединения фенильного радикала к бутадиену фр. монобутенилбензол гидрировали в боковой цепи и получили н.бутилбензол. Этим было определено, что фенильный радикал присоединяется к бутадиену в положении I или 4. ИК-спектром установлено, что фр. монобутенилбензол состоит из 95 % I-фенил-2-бутена в транс-конфигурации. На хроматографе "Перкин-Эльмер" определена чистота фракции, содержащая 85-90 % I-фенил-2-бутена. (В качестве жидкой фазы использовался опизон, нанесенный на хромсорб, длина колонки 2 м, газ-носителем служил гелий, расход которого составлял 5 л/ч, сила тока 310  $\mu$ а, температура в колонке 180°).

#### б. Алкенилирование толуола бутадиеном

Проведен цикл опытов по алкенилированию толуола бутадиеном в присутствии серной кислоты. Результат исследования показал соответствующие оптимальные параметры процесса получения монобутенилтолуола и монобутенилбензола. Исходные вещества в молях: толуола-4, бутадиена-I и серной кислоты (95%) - 0,15. Получено алкенилата до промывки 436,8 г, после промывки - 400 г. Фракционный состав алкенилата: толуола - 66,6 %, пром. фр. - 0,3 %, монобутенилтолуола - 20,3 %, пром. фр. - 0,3 %, дибутенилтолуола - 3,7 %, остаток - 8,1 % и потери - 0,7 %. Выход монобутенилтолуола от теории - 54,2 %.

ИК-спектром установлено, что фр. монобутенилтолуол состоит из 65 % орто- и 32 % пара-монобутенилтолуола; двойная связь в радикале находится  $\beta$ -положении и в транс-форме. Хроматограмма, спектр - КРС и окисление радикалов на малиновые кислоты подтвердили данные ИКС.

#### в. Алкенилирование этил-, н.пропил- и бутилбензолов бутадиеном

Чтобы выявить сравнительную реакционную способность вышеуказанных углеводородов к алкенилированию бутадиеном, проведено алкенилирование этих углеводородов в оптимальных условиях алкенилирования толуола. Исходные вещества в молях: ароматика-4, бутадиена-I, серной кислоты

(95%) - 0,15. Получено алкенилата (в гр.) этилбензола до промывки 493, после промывки - 440, н.пропилбензола - 544, 500, н.бутилбензола - 605, 550.

В таблице I приводится фракционный состав алкенилата.

Таблица I

Алкенилаты бутенил-	Фракционный состав, вес. %					Выход монобутенил ароматика, % от теории
	Пром. фр.	Исходн. аромат.	Монобу-тенил ароматика	Оста-ток	Потери	
Этилбензола	2,9	67,4	18,5	10,4	0,8	50,6
н.пропилбензола	2,5	77,4	11,9	7,5	0,8	34,0
н.бутилбензола	2,7	80,3	8,6	7,4	0,8	24,0

Как видно из табл. I, экспериментальные данные согласуются с теоретическим предположением: удлинение алкильного радикала в ядре бензола уменьшает выход монобутенилароматики.

#### г. Алкенилирование кумола бутадиеном

Чтобы выявить влияние пропильного радикала, нормального и изоостроения на реакционную способность бензольного кольца, проведено алкенилирование кумола бутадиеном в присутствии серной кислоты. Проведенные исследования показали идентичность оптимальных условий алкенилирования кумола и толуола. Исходные вещества в молях: кумола - 4, бутадиена - I, серной кислоты (95%) - 0,15. Получено алкенилата до промывки 550г, после промывки - 494 г, Результаты анализов показали, что полученный алкенилат имеет следующий фр. состав: начальная фр. - 0,5 %, изопропилбензол - 78,5 %, пром. фр. - 1,2 %, монобутенилкумуля - 13,0 %, остаток - 5,7 %, потери - 1,1 %. Выход монобутенилкумуля от теории - 38 %. Таким образом, выявлено, что кумол более реакционноспособен, чем н.пропилбензол. Фракция, соответствующая монобутенилкумуляу, была исследована спектроскопически. Установлено, что она сос-



тоит из 40 и 56 % орто- и пара- изомера монобутенилкумуля о двойной связи в  $\beta$  -положении и транс-конфигурация с примесью структуры  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  - 10 %, данные ИКС подтверждены спектром КРС и хроматографически.

д. Алкенилирование изо-, втор- и трет- бутилбензолов бутадиеном

С целью выявления реакционной способности бензольного кольца в зависимости от степени разветвленности бутилового радикала в найденных оптимальных условиях алкенилирования кумола проведено алкенилирование вышеуказанных углеводородов бутадиеном. Исходные вещества в молях: бутилбензола - 4, бутадиена - I, серной кислоты (95 %) - 0,15. Получено алкенилата (в г.) изобутилбензола до промывки - 605, после промывки - 579, вторбутилбензола - 604,577, трет.бутилбензола - 605,580. В табл. 2 приводится фракционный состав алкенилатов.

Таблица 2

Алкенилаты, монобутенил-	Фракционный состав, вес. %					Выход монобутенил-ароматики, % от теории
	пром. фр.	исходн. аром.	монобутенил-ароматика	остаток	потери	
Изобутилбензола	6,6	78,8	8,8	5,4	1,2	22,0
втор.бутилбензола	7,0	76,5	8,0	6,0	1,5	20,0
трет.бутилбензола	9,8	76,5	5,3	7,1	1,3	16,0

е. Алкенилирование ди- и триметилбензолов бутадиеном

Чтобы установить зависимость выхода монобутенил-ароматики от числа и положения метильных групп в кольце бензола, проведено алкенилирование о-ксилола и мезитилена бутадиеном в присутствии серной кислоты. Наши исследования показали идентичность оптимальных условий алкенилирования моно-, ди- и триметилбензолов бутадиеном в присутствии серной кислоты. Исходные ве-

щества в молях: ароматики - 4, Бутадиена - I, серной кислоты (95 %) - 0,15. Получено алкенилата (в гр.) м-ксилола до промывки - 493, после промывки - 448, о-ксилола - 493,447, п-ксилола - 493,447, мезитилена - 548,520, гемеллитола - 547,518 и псевдокумола - 546,519.

В табл. 3 приводится фракционный состав алкенилатов.

Таблица 3

Алкенилаты монобутенил-	Фракционный состав алкенилатов, вес. %					Выход монобутенил-ароматики, % от теории
	пром. фр.	исходн. аромат.	монобутенил-ароматика	остаток	потери	
м-ксилола	1,8	60,0	27,5	9,9	0,8	77,0
о-ксилола	1,3	62,8	24,4	10,5	1,0	68,0
п-ксилола	3,3	63,5	20,0	12,0	1,2	56,0
мезитилена	1,3	80,0	12,0	5,7	1,0	35,6
гемеллитола	2,1	85,5	4,0	7,0	1,0	11,5
псевдокумола	2,9	86,1	3,5	6,5	1,4	10,5

По выходам монобутенил ди- и триметилбензолов установлена сравнительная реакционная способность ксилолов и триметилбензолов: м-ксилол > о-ксилол > п-ксилол; мезитилен > гемеллитол > псевдокумол. Данные ИКС изомерного состава монобутенилтолуола показали, что созданные метильным радикалом избыточные заряды в трех нуклеофильных углеводородных атомах бензольного кольца распределяются равномерно в силу сопряженности бензольного кольца и незначительного стерического препятствия метильного радикала. Исходя из вышеизложенного, можно считать, что сочетание активизации и дезактивации бензольного кольца и стерических возможностей хорошо наблюдается в ксилолах. При увеличении числа метильных групп в ядре бензола больше двух возникающие стерические препятствия больше активации бензольного кольца: соответствующие монобутенилпроизводные м-, о-, п-ксилолов исследованы спектроскопически. Монобутенилметаксилол состоит из 95 % -

1,2,4 - изомера, монобутенилортоксидола - 55 % - 1,2,4 и 38 % - 1,2,3 - изомера. Эти данные подтверждаются спектрами КРС и хроматографически. Установлено, что двойная связь в бутениловом радикале находится в  $\beta$ -положении, транс-форме, и, что ароматическое ядро присоединяется к бутадиену в положении I или 4.

Во всех опытах при алкенилировании ароматических углеводородов бутадиеном наблюдается большой остаток алкенилата. Фракционировкой сборных остатков с разложением полученных из алкенилатов бензола, был выделен продукт с т. кип. 280-290°. С целью определения строения продукта проведено алкенилирование бензола I-фенил-2-бутеном. Постоянные параметры процесса: мол.соотнош. бензол:I-фенил-2-бутен:серная кислота = 4:I:0,15, скорость подачи I-фенил-2-бутена - 0,6 г/мин. Установлено, что алкилат состоит из исходных веществ, смолистого остатка и димера I-фенил-2-бутена, физико-химические свойства которого идентичны продукту, выделенного из остатка алкенилата бензола. Таким образом, образования дифенилбутанов из I-фенил-2-бутена в условиях наших опытов не наблюдается, I-фенил-2-бутен димеризуется и остается в остатке. Найдено, что серная кислота с концентрацией ниже 70 % в оптимальных условиях наших опытов не приводит к димеризации, сульфированию и полимеризации I-фенил-2-бутена. Для определения склонности ароматических углеводородов к алкенилированию бутадиеном с минимальными побочными реакциями проведено алкенилирование бензола бутадиеном в присутствии (60-80 %) серной кислоты. Оптимальные параметры: мол.соотнош. бензол:бутадиен:серная кислота (70 %) = 4:I:I, темп. 55-60°, скорость подачи бутадиена - 5,6 л/ч. Исходные вещества в молях: бензола - 4, бутадиена - I, серная кислота (70%) - I. Получено алкенилата (в гр.) до промывки - 464, после промывки - 360, фр.состав: бензол - 70 %, пром.фр. - 0,6 %, монобутенилбензол - 19,9 %, пром.фр. - 0,9 %, дибутенилбензол - 2 %, остаток - 5,9 %, потери - 0,7 %. Выход монобутенилбензола от теории - 50 %. На основании экспериментальных данных выявлено, что выход I-фенил-2-бутена не изменяется при мол.соотнош.бензол:бутадиен:серная кислота (70 %) от

4:I:I до 32:8:I,  $V_{C_4H_6}$  - 5,6 л/ч, темп. 55-60°.

Алкенилирование ароматических углеводородов в присутствии 70%-ной серной кислоты

В найденных оптимальных условиях алкенилирования бензола бутадиеном в присутствии 70%-ной серной кислоты проведено алкенилирование ароматических углеводородов с длиной радикала  $C_1-C_6$  нормального и изостроения, а также ди- и три-метилбензолов. Из табл. 4 и рис. I видно, что с увеличением длины разветвленности алкильного радикала в бензольном кольце выход монобутенилароматики уменьшается. Наблюдается уменьшение выходов монобутенилпроизводных м-, о- и п-ксилолов, а также мезитилена. Установлено, что двойная связь в бутениловом радикале находится в  $\beta$ -положении. Из приведенных исследований явствует, что для бензола, толуола, этилбензола, гексаметилтола и псевдокумола лучшие выходы монобутенилпроизводных наблюдаются при катализаторе 70%-ной серной кислоты, а для пропилбензола, бутилбензола, ксилолов и мезитилена 95%-ной серной кислоты. В табл. 5 приводятся результаты физико-химических методов анализа монобутенилпроизводных ароматических углеводородов.

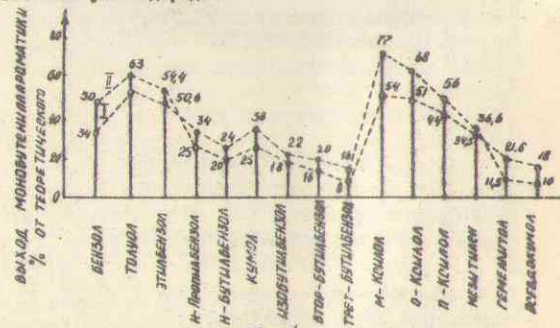


Рис. I  
 Диаграмма выходов монобутенилпроизводных ароматических углеводородов при оптимальных условиях реакции в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95 и 70 %) I-95%, II-70%. Пост.параметры процесса: мол.соотнош.: ароматик:бутадиен:серная кислота = 4:I:0,15 и 4:I:I (95 и 70 %);  $V_{C_4H_6}$  - 5,6 л/ч, темп. 55-60°.



Таблица 4  
Алкенирование ароматических углеводородов бутадиеном в присутствии серной кислоты (70%)

Исходная ароматика	Получено алкенилат, г. до промывки	После промывки	Фракционный состав алкенилат, вес. %	исходных веществ	монобутендиленарома- тики	Вход монобутендиленарома- тики, % от теории
Бензол	464	358	6,6	75,6	19,0	50,1
Толуол	521	416	5,2	67,0	23,0	63,0
Этилбензол	576	470	6,0	73,7	18,1	54,4
н-Пропилбензол	632	524	7,2	83,3	8,3	25,4
н-Бутилбензол	691	584	8,8	84,1	6,4	20,0
Изопропилбензол	632	528	8,1	81,4	9,4	28,9
Изобутилбензол	690	584	9,1	85,2	5,8	18,0
втор. Бутилбензол	690	583	10,4	86,0	2,6	16,0
трет. Бутилбензол	690	582	7,0	86,0	1,0	8,0
о-Ксилол	576	471	5,8	74,7	18,5	54,0
м-Ксилол	576	470	7,3	80,0	12,4	44,0
п-Ксилол	632	530	9,0	82,9	11,1	34,0
Тетралин	632	530	9,0	82,9	11,1	21,6
Псевдокумол	632	529	9,3	84,7	6,0	18,0

Постоянные параметры процесса мол. соотнош. реаг. композиции: ароматика:бутадиен:серная кислота (70%) = 4:1:1  $VC_4/6$  = 5,6 л/ч, темп. реакции 55-60°.

Таблица 5

Измерного состава	ИКС			Хроматография			КРС		
	о-	п-	м-	о-	п-	м-	о-	п-	м-
Синтезированные монобутенилы									
Бензол				чистота 90%					
Толуол	65	32	2				близкие ИК-сп.		
Этилбензол	54	40	6	59	38				
н.Пропилбензол	48	48	4	нет данн.					
н.Бутилбензол	33	65	2	"-					
Изопропилбензол	40	56	4	26	30	ико			
Изобутилбензол	нет данных			нет данных			35	60	5
втор.Бутилбензол	27	68	5	"-			близкие ИК-сп.		
трет.Бутилбензол	18	73	4	"-					
о-Ксилол	1,2,4=55%			1,2,3=38% хром.			80 %		
м-Ксилол	1,2,4=95% хром.			1,2,4 = 85 %					
п-Ксилол	1,2,4=100% хром.			1,2,4 = 90 %					

Алкенирование бензола в присутствии фосфорной кислоты, хлористого алюминия и комплекса  $AlCl_2SO_4$

Для выявления эффективности катализаторов серной и фосфорной кислот, а также хлористого алюминия и комплексного соединения  $AlCl_2H_2SO_4$  проведена серия опытов в оптимальных условиях алкенирования бензола бутадиеном в присутствии серной кислоты (95 и 70 %). Установлено, что лучшие результаты получаются при применении 85 % фосфорной кислоты, причем по эффективности она не отличается от 70%-ной серной кислоты. Мол. соотнош. бензол:бутадиен:фосфорная кислота (85 %) 1 4:1:1, скорость подачи бутадиена - 5,6 л/ч., температура реакции 55-60°. Выход монобутилбензола при применении 70%-ной серной и 85%-ной фосфорной кислот одинаков.

Серия опытов с катализатором хлористый алюминий и комплекса  $AlCl_2H_2SO_4$  при алкенировании бензола бутадиеном показала, что оптимальные параметры для двух катализаторов одинаковы. Мол. соотнош. бензол:бутадиен: хлористый алюминий или комплекс  $AlCl_2H_2SO_4$  = 8:1:0,025, температура 20°, скорость подачи бутадиена - 2,8 л/ч. Выход 1-фенил-2-бутена и его димера равна 7,6 и 70 % от теории. Встречным синтезом подтверждено получение

димера из I-фенил-2-бутена.

Алкенирование нафталина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталина бутadiеном в присутствии 95 и 70% серной кислоты

Для сравнения реакционной способности бензола и толуола, а также нафталина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталина проведена серия опытов по алкенированию вышеуказанных углеводородов бутadiеном в присутствии 95 и 70%-ной серной кислоты.

Оптимальные условия реакции: мол.соотношен. нафталин: бутadiен:серная кислота (95%) = 4:1:0,15 при 70% серной кислоте = 4:1:0,5 с температурным режимом 95-100°, скорость подачи бутadiена - 5,6 л/ч. Выход монобутенилнафталина в % от теории в присутствии  $H_2SO_4$  (95%) - 46,2, а в присутствии  $H_2SO_4$  (70%) - 44,0%. Исследовано, что оптимальные условия получения монобутенилнафталина идентичны с оптимальными условиями получения монобутенил  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталина от теории - 65,0 и 55%, а в присутствии (70%) - 58,0 и 53,0% соответственно. ИК-спектром установлено положение бутенилрадикала в нафталине и  $\alpha$ -,  $\beta$ -метилнафталине - I, 4 и 2 соответственно с двойной связью в  $\beta$ -положении и транс-форме.

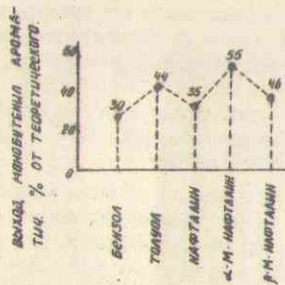


Рис. 2

Диаграмма выходов монобутенил-ароматики в идентичных условиях алкенирования. Взято в молях: ароматика-4, бутadiен-1, серная кислота - 0,15.

Мол.соотнош.ароматика: бутadiен:серная кислота (95%) = 4:1:0,15,  $\circ$  скорость подачи бутadiена - 5,6 л/ч, температура опытов реакции - 55-60°, продолжительность опытов - 4 ч., взято гептан - 400 г.

Сравнительная реакционная способность одноядерных и конденсированных двухядерных углеводородов: бензола, толуола, нафталина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталина при идентичных условиях алкенирования бутadiеном в присутствии серной кислоты в гептане показано на рис. 2.

Как видно из рис.2 выходы монобутенилпроизводных конденсированных ароматических углеводородов сравнительно больше, чем гомологов бензола.

Алкенирование толуола, ди- и триметилбензолов изопреном и пиперилом в присутствии 95%-ной серной кислоты

Определенный практический и теоретический интерес представляет исследование поведения изопрена и пиперилена при алкенировании ароматических углеводородов в присутствии серной кислоты, тем более, что до сих пор подобные работы не приводились. Серия опытов для определения параметров процесса на выход моноизопентенил и пентенилпроизводных ароматических углеводородов показала, что оптимальными параметрами являются: мол.соотнош. ароматика:диен:серная кислота (95%) = 4:1:0,15, скорость подачи диена - 0,3 г/мин, температура 95-100°. Выход моноизопентенил и пентенилпроизводных ароматических углеводородов приводится на рис.3. Исходные вещества в молях, ароматика-4, диена-1, серной кислоты (95%) - 0,15.

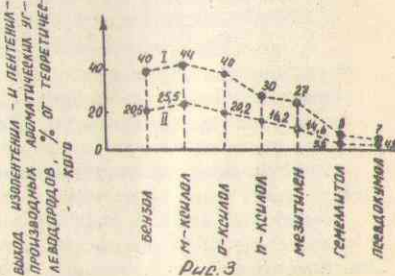


Рис. 3

Рис. 3. Диаграмма выходов моноизопентенил- и пентенил-производных ароматических углеводородов в идентичных условиях алкенирования. I - Выход моноизопентенилпроизводных аром. углеводородов. II - Выход монопентенилпроизводных аром. углеводородов.



ИК-спектром установлено, что ароматическое ядро присоединяется к изопрену и пиперилену в 1,4 положении с двойной связью в  $\beta$ -положении, метильный радикал в  $\beta$ -положении в изоцентильном радикале, пентенильном радикале в  $\alpha$ -положении. Изомерный состав синтезированных моноизопрентенил и пентенилпроизводных ароматических углеводородов по данным ИКС, показал аналогию с изомерным составом монобутенилпроизводных соответствующих ароматических углеводородов.

Проведенная серия опытов в идентичных условиях алкенилирования ароматических углеводородов диенами с сопряженными двойными связями (мол.соотнош.ароматика:диен:серная кислота (95%) = 4:1:0,15, скорость подачи диена - 0,25 моль/ч., температура - 95-100°, продолжительность - 4 ч.) показала опоспособность диена к алкенилированию ароматических углеводородов, убывающая в порядке бутадиев изопрен пиперилен.

Превращения синтезированных монобутенилпроизводных ароматических углеводородов

Для димеризации, избирательного галогенирования и дегидрогалогенирования, дегидрирования, конденсации и алкисиметилхлорирования использовали монобутенилазамещенные ароматических углеводородов и 1-арил-2,3-дихлорбутаны, синтезированные нами.

а. Димеризация 1-фенил-2-бутена, 1-толил-2-бутена, 1-(п-ксилил)-2-бутена и 1-метил-2-бутена

Димеризация вышеуказанных углеводородов проводилась в присутствии серной кислоты и хлористого алюминия в мол.соотнош. бензол:1-арил-2-бутен:серная кислота (95%) = 4:1:0,15, температура - 55°, продолжительность опыта 4 ч. При применении хлористого алюминия мол.соотнош.бензол:1-арил-2-бутен:хлористый алюминий = 4:1:0,015, температура 20°, продолжительность 4 ч. Выход димера 1-фенил-2-бутена от теории - 40%, а при катализаторе хлористый алюминий - 60% с близкими физико-химическими свойствами. В идентичных условиях проведена димеризация вышеуказанных углеводородов. Ниже приводятся физико-химические константы димерных продуктов.

Синтезированные димеры	$\delta_{C/15}$ мм.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ мол. в.г.	$M R_{25}$	
				найд.	вычис.
1-фенил-2-бутена	280-290	1,5516	0,9940	265	85,16 85,2
1-толил-2-бутена	312-315	1,5506	0,9842	292	94,3 94,4
1-(п-ксилил)-2-бутена	360-365	1,5545	0,9873	320	103,8 104,6
1-метил-2-бутена	228-230	1,5575	0,9905	348	112,8 112,6

б. Избирательное галогенирование синтезированных монобутенилпроизводных ароматических углеводородов

Разработан способ избирательного галогенирования 1-арил-2-бутанов с образованием 1-арил-2,3-дигалогидбутанов с близкими теоретическими выходами. Оптимальные условия галогенирования мол.соотнош. 1-арил-2-бутен:галогид = 2:1, скорость подачи галоида - 0,25 моль/ч., растворитель  $CCl_4$  - 2,5 моль, продолжительность опытов - 4 ч., выход 1-арил-2,3-дигалогидбутанов 95-98% от теории. Дегалогенированием цинковой пылью установлено положение галогидных атомов в радикале дигалогидбутила, т.к. вновь получен 1-арил-2-бутен.

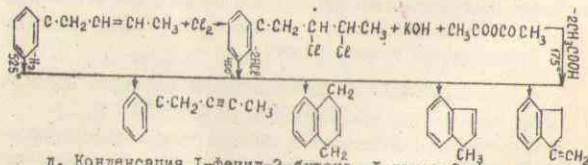
в. Дегидрохлорирование 1-фенил-2,3-дихлорбутана и 1-(п-ксилил)-2,3-дихлорбутана

Работы Д.В.Тищенко в области дегидрохлорирования дихлорбутанов при синтезе дивинила послужили направляющей идеей в получении  $\alpha$ -фенилбутадиена дегидрохлорированием 1-фенил-2,3-дихлорбутана и  $\alpha$ -(п-ксилил)бутадиена дегидрохлорированием 1-(п-ксилил)-2,3-дихлорбутана. Дегидрохлорирование проводилось в проточной системе в присутствии сульфата магния при 400° и скорости подачи 1-арил-2,3-дихлорбутана 1-1,5 г/мин, водяного пара - 5 г/мин с объемом катализатора 500 см<sup>3</sup>. Разгонкой катализатора установлено, что при дегидрохлорировании 1-фенил-2,3-дихлорбутана основной фракцией является 1-фенил-2-бутин (40%) и 1,4-дигидронафталин (40%); 1-(п-ксилил)-2,3-дихлорбутана-1,4-ди-

гидро-5,8-диметилнафталин (60%) и I-(п-ксилил)-2-бутена (20%). При нейтрализации таблетированной КОН, ангидридом уксусной кислоты в присутствии вышеуказанных дигалоид-производных при 175° получены идентичные продукты в проточной системе.

г. Дегидрирование I-фенил-2-бутена и I-(п-ксилил)-2-бутена

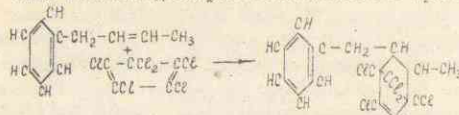
Дегидрирование проводилось в кипящем слое дисперсного катализатора (контент  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ ) при 525-530° в присутствии водяного пара. Из одного моля I-арил-2-бутена получен I моль водорода. Разгонка катализата показала, что фракционный состав продуктов катализата совпадает с продуктами дегидрохлорирования I-арил-2,3-дихлорбутанов и при нейтрализации таблетированной КОН, ангидридом уксусной кислоты в присутствии I-арил-2,3-дихлорбутанов. При жестких условиях дегидрохлорирования и дегидрирования из I-фенил-2,3-дихлорбутана и I-фенил-2-бутена получается нафталин и незначительно I-фенил-2-бутена, в случае I-(п-ксилил)-2,3-дихлорбутана и I-(п-ксилил)-2-бутена - I,4-диметилнафталин незначительно I-(п-ксилил)-2-бутена. Предполагаемая схема превращения:



д. Конденсация I-фенил-2-бутена, I-толил-2-бутена, I-этилбензил-2-бутена, I-(н-пропилбензол)-2-бутена и I-изопропилбензол-2-бутена с гексахлорциклопентадиеном

Проведена конденсация вышеуказанных продуктов с гексахлорциклопентадиеном. Оптимальные параметры: мол.соотнош. I-фенил-2-бутен:гексахлорциклопентадиен = 5:1, продолжительность конденсации - 6 ч, температура 150°С. Выход аддукта от теории - 55%. В найденных оптимальных условиях проведена конденсация. I-толил-2-бутена, I-этилбензол-2-бутена, I-н.пропилбензол-2-бутена и I-изопропилбензол-2-бутена с гексахлорцикло-

пентадиеном и получены соответствующие аддукты с выходами 51, 47, 44 и 40% соответственно. Таким образом, была выявлена диенофильная активность I-арил-2-бутенов



I-бензил-3,4,5,6,7,7 гексахлор-2-метил-2,2,1'-бицикло

е. Алкоксиметилхлорирование I-толил-2-бутена

Разработан способ метоксиклорирования I-толил-2-бутена в присутствии хлористого цинка по схеме



Данный продукт имеет аналогичные свойства с эфираном 79 (изопропил *J*-хлор, *J*-фенилпропиловый эфир - действующее начало пестицидного препарата) и применим в сельском хозяйстве для защиты табачного листа. В результате выполнения экспериментов синтезировано и идентифицировано более 50 соединений, большинство из которых синтезированы нами впервые и могут быть перспективными продуктами для синтетической органической химии.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция алкилирования бензола, толуола, этилбензола, н-пропил-, изопропил-, н-бутил-, втор.бутил-, трет.бутил-, ди- и триметилбензолов, нафталина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталина I,3-бутадиеном, а также толуола, ди- и триметилбензолов изопреном и пипериденом в присутствии серной кислоты, и получены соответствующие монобутенил-, изопентенил- и пентенилпроизводные ароматических углеводородов.

2. Установлены оптимальные условия реакции синтеза монобутенил-, изопентенил- и пентенилпроизводных ароматических углеводородов. Мол.соотнош. ароматика:диен:серная кислота (95%) = 4:1:0,15, скорость подачи бутадиена - 5,6 л/час, изопрена и пиперидена - 0,28 г/мин, температура реакции алкилирования ароматики бутадиеном - 55°С (нафталина  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталина-



95-100°). При алкилировании толуола, ди- и триметилбензола изопреном и пипериленом температурный режим - 95-100°.

3. Установлено, что выход монобутенилпроизводных ароматических углеводородов находится в прямой зависимости от строения радикала бензольного кольца: при удлинении алкильного радикала, а также его разветвленности выход монобутенилпроизводных ароматических углеводородов уменьшается.

4. Найдено, что нафталин, α- и β-метилнафталин в идентичных условиях в присутствии серной кислоты алкилируется бутадиеном в следующей последовательности: α-метилнафталин > β-метилнафталин > нафталин.

5. Изучено влияние количества и положения метильных радикалов в ядре бензола на выход монобутенил-, изопентенил и пентенилпроизводных ароматических углеводородов. Выход алкилированных: м-ксилола > толуола > мезитилена, м-ксилола > о-ксилола > п-ксилола, мезитилена > гемеллита-ла > псевдукумола.

6. Проведено алкилирование ароматических углеводородов 70%-ной серной кислотой. Установлены оптимальные условия получения монобутенилпроизводных ароматических углеводородов: мол.соотнош.: ароматика:бутадием:серная кислота (70 %) = 4:1:1, скорости подачи бутадиена - 5,6 л/ч, температура 55-60°. При мол.соотнош. бензол:бутадием:серная кислота (70 %) от 4:1:1 до 32:8:1 и скорость подачи - 5,6 л/ч. Выход I-фенил-2-бутена не изменяется.

7. Выявлена идентичность действия катализатора фосфорной (85%) и серной (70%) кислот при алкилировании ароматических углеводородов бутадиемом.

8. Исследования показали, что нафталин, α- и β-метилнафталин в идентичных условиях алкилирования бутадиемом в гептане дают лучшие выходы монобутенилпроизводных, чем бензол и толуол.

9. Показано, что 95 % серная кислота является лучшим катализатором для алкилирования ароматических углеводородов бутадиемом, чем 70%-ная серная кислота, кроме бензола, толуола, этилбензола, гемеллита и псевдукумола.

10. Встречным синтезом подтверждено, что бензол с I-фенил-2-бутеном в условиях наших опытов не алкилируется, наблюдается образование димера исходного I-фенил-2-бутена.

11. Установлено, что при алкилировании бензола бутадиемом в присутствии хлористого алюминия и комплексного соединения  $AlCl_3 \cdot H_2SO_4$  в основном получается димер I-фенил-2-бутена.

12. Изучена конденсация монобутенилпроизводных ароматических углеводородов с гексахлорциклопентадиеном и найдено, что теоретический выход аддукта доходит до 55,0 % при 150°. Мол.соотнош.: монобутенилароматика:гексахлорциклопентадиен = 5:1 и продолжительность конденсации 6 час. Выявлена закономерность уменьшения выхода аддукта в зависимости от длины и разветвленности радикала бензольного кольца и диенофильная активность монобутенилароматиков.

13. Установлено, что монобутенилароматические углеводороды в растворителе  $CCl_4$  при температуре 0-5° легко подвергаются к избирательному галогенированию с получением I-арил-2,3-дигалогидпроизводных с высокой частотой.

14. Установлено, что при дегидрохлорировании I-фенил-2,3-дихлорбутана и I-(п-ксилол)-2,3-дихлорбутана основными продуктами реакции являются: I,4-дигидронафталин, I-фенил-2-бутин-1 и I,4-диметил-5,8-дигидронафталин, I-(п-ксилил)-2-бутин соответственно.

15. Изучено ацилирование с одновременным деацилированием I-фенил-2,3-дихлорбутана и I-(п-ксилил)-2,3-дихлорбутана. Установлено, что реакция протекает при 175° и полученные соединения соответствуют продуктам дегидрохлорирования вышеуказанных продуктов в проточной системе в присутствии водяного пара и сульфата магния при 400°.

16. В процессе алкилирования установлена способность диена к алкилированию ароматических углеводородов, убывающая в порядке: бутадием > изопрен > пиперилен.

17. Доказано, что при алкилировании ароматических

углеводородов бутадиеном, пипериленом и изопреном бензольное ядро присоединяется к диену соответственно в положении I или 4 (по правилу Марковникова), двойная связь в алкенильном радикале  $\beta$ -положении в транс-форме, метильная группа в радикале пентенила и изопентенила находится в  $\alpha$  и  $\beta$  положениях соответственно.

18. В результате исследования синтезировано и идентифицировано более 50 продуктов, большинство которых охарактеризовано впервые. Из продуктов синтеза монобутенилтолуол является исходным сырьем в синтезе биологически активного вещества, применяемого в сельском хозяйстве в борьбе с вредителями табачного листа.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Ю.Г.Мамедалиев, М.М.Гусейнов, Д.Е.Мишиев, П.А.Петросян, "Азерб.хим.журна", 2, 19, 1962 г.
2. Ю.Г.Мамедалиев, М.М.Гусейнов, Д.Е.Мишиев, П.А.Петросян, ДАН Азерб.ССР, 18, 9, 15, 1962 г.
3. Ю.Г.Мамедалиев, М.М.Гусейнов, Д.Е.Мишиев, П.А.Петросян, "Азерб.хим.журнал", 4, 73, 1963 г.
4. Ю.Г.Мамедалиев, М.М.Гусейнов, Д.Е.Мишиев, П.А.Петросян, "Азерб.хим.журнал", 2, 19, 1964 г.
5. Д.Е.Мишиев, М.М.Гусейнов, П.А.Петросян, ДАН Азерб.ССР, 21, 2, 15, 1965 г.
6. Д.Е.Мишиев, М.М.Гусейнов, П.А.Петросян "Азерб.хим.журнал" 2, 64, 1966 г.
7. Д.Е.Мишиев, М.М.Гусейнов, П.А.Петросян, Ст."Синтез и превращение мономерных соединений", из-во АН Азерб.ССР, 1967 г.
8. Д.Е.Мишиев, М.М.Гусейнов, П.А.Петросян, Бюллетень изобретений, 21, 1967 г., Авт.свидетельство № 203659 от 20.Уш. 1968 г.

Основное содержание работы доложено на Всесоюзной научно-технической конференции "Получение мономеров и вспомогательных веществ к ним" в 1969 г. (г.Баку), на заседании ученого совета Сумгайтского филиала Института нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева в 1969 г.



Подписано к печати 8.09.69г.  
ФГ 17388. Заказ №68. Объем 1,3 п.л. Тираж 140  
ИНХП АН Азерб.ССР. Баку, Тельнова, 30