

11-165

28

# **А**ЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ



СВЕРДЛОВСК, 1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ВЫП. 28 ТРУДЫ ИНСТИТУТА ХИМИИ 1974

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА  
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ



СВЕРДЛОВСК

7-165  
661.715

УДК 547.539\* 313-44

Алкилирование бензола и его производных. Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Представлены данные по изучению процесса алкилирования бензола и его гомологов, хлор- и бромбензола, фенола в присутствии серной кислоты, хлористого алюминия, фтористого водорода. Изучен изомерный состав полученных продуктов. Приведены кинетические и термодинамические характеристики изучаемых процессов. Показано изменение состава продуктов реакции от условий проведения процесса и химических свойств исходных компонентов.

Сборник представляет интерес для работников химической промышленности, научно-исследовательских институтов и студентов высших учебных заведений.

Ответственный редактор В. Г. Плюснин



© УНЦ АН СССР, 1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ • 1974

УДК 547.525.5

В. В. МОЛЧАНОВА, М. П. ЦВЕТКОВА, В. Г. ПЛЮСНИН

## К ВОПРОСУ ОБ ОРИЕНТАЦИИ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ МЕТИЛБЕНЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Большинство исследователей считает, что в процессе реакции алкилирования бензола или моноалкилбензолов образование большого количества метадиалкилбензолов является результатом изомеризации орто- и парадиалкилбензолов или реакции диспропорционирования [1—8] и только немногие допускают образование метадиалкилбензолов за счет прямого алкилирования [9—12]. Ранее нами [12] было показано, что при метилировании толуола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия количество *м*-ксилола в первый момент реакции достигает 100%. В работе [5] произведен термодинамический расчет равновесного состава диалкилбензолов. Для ксилолов при 100° С равновесие достигается при содержании *о*-, *м*- и *п*-ксилола, соответственно, 20,3; 56,6 и 23,1%. Если бы процесс алкилирования шел до термодинамически расчетного равновесного состояния, начиная от орто- и параизомеров, то значительное превышение метаизомеров по сравнению с их содержанием в равновесной смеси не наблюдалось. Кроме того, электрофильные реакции при заместителях первого рода должны протекать значительно быстрее, чем в незамещенном бензоле [13], а скорость реакции метилирования ксилолов практически не увеличивается. Следует учитывать также специфическую особенность реакций метилирования по методу Фриделя — Крафта. Так, при 60° С для исчерпывающего метилирования бензола [14] и толуола [12] требуется стехиометрическое количество хлористого алюминия (в расчете на AlCl<sub>3</sub>) на 1 моль ароматического углеводорода, и только при 100° С метилирование толуола идет в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия на 1 моль толуола. Большой интерес представляет также изучение порядка ориентации метильных групп при метилировании изомерных ксилолов. Согласно существующим взглядам на ориентацию двух метильных групп, при вступлении третьей во всех изомерах ксилола сле-

дует ожидать образования 1,2,4-триметилбензола [15]. Однако из немногочисленных литературных сведений известно, что при метилировании ксилолов в триметилбензольных фракциях содержится значительное количество 1,3,5-триметилбензола (иногда 100%) [1,9]. Данные по изомерному составу фракций при этом резко расходятся. Образование симметричных триметилбензолов можно объяснить изомеризацией образующихся 1,2,4- и 1,2,3-триметилбензолов, протеканием реакций диспропорционирования, переалкилирования и, наконец, наличием метаориентации.

Таким образом, вопрос об ориентации в процессе реакции метилирования окончательно не решен. Правильное его разрешение позволит более глубоко разобраться в закономерностях замещения атомов водорода в бензольном ядре.

Известно, что все направления реакций метилирования зависят от взаимодействия хлористого алюминия с метилбензолами в комплексе, образующихся в процессе ее, и от взаимодействия комплексов с находящимися в сфере реакции ароматическими углеводородами [16—18]. В связи с этим интересно изучить влияние увеличения количества хлористого алюминия на ход изомерного превращения в ди- и триметилбензольных фракциях в процессе метилирования. С увеличением его количества повышается доля углеводородов, связанных в виде комплекса. Это может повлиять на ход изомерного превращения в процессе метилирования. Предполагается, что с увеличением количества хлористого алюминия в ксилольных фракциях будет наблюдаться повышение *м*-ксилола, а в триметилбензольных — мезитилена.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния ориентирующего эффекта метильных групп в бензольном ядре и изменению изомерного состава в ди- и триметилбензольных фракциях, а также изучению влияния увеличения количества хлористого алюминия на изменение ориентации метильных групп и на ход изомерного превращения в процессе метилирования. Было изучено изменение изомерного состава в ксилольных и триметилбензольных фракциях в зависимости от продолжительности реакции метилирования толуола и ксилолов. Следует заметить, что подобное изучение ни в одной из цитируемых работ не проводилось.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ<sup>1</sup>

В опытах использованы ароматические углеводороды со следующими физико-химическими константами:

	<i>T</i> . кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Толуол . . . . .	110,0/753	0,8663	1,4965
<i>о</i> -Ксилол . . . . .	142,5/750	0,8815	1,5050
<i>м</i> -Ксилол . . . . .	137,0/740	0,8650	1,4970
<i>п</i> -Ксилол . . . . .	138,0/750	0,8610	1,4956

<sup>1</sup> Принимала участие Л. М. Подкина.

Реакцию метилирования проводили при 100° С в присутствии 0,3 и 0,6 моля хлористого алюминия на 1 моль ароматического углеводорода. Прибор и методика проведения опытов описаны в работе [14].

Изомерный состав ксилольных фракций (количественный) определен методом КРС. Для получения спектров КР использован спектрометр ДФС-12. Источником возбуждения комбинационного рассеяния служила ртутная лампа ДРС-600 ( $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ).

Изменения изомерного состава, происходящие в ксилольных и триметилбензольных фракциях в зависимости от времени течения реакции при метилировании толуола, *о*-, *м*- и *п*-ксилолов в присутствии 0,3 моля  $Al_2Cl_6$ , представлены на рис. 1, 2. Некоторые данные тетраметилбензольных фракций имеют полуколичественный характер (см. таблицу), так как из фракции вначале отфильтровывали дуrol, а затем фильтрат анализировали методом КРС. Естественно, при таком способе анализа результаты менее точны. Изменение скорости поглощения хлористого метила в процессе реакции представлены на рис. 3. Приводим данные по изменению изомерного состава, происходящему в ксилольных и триметилбензольных фракциях в зависимости от продолжительности реакции при метилировании *о*-, *м*- и *п*-ксилолов в присутствии 0,6 моля хлористого алюминия на 1 моль ароматического углеводорода (рис. 4, 5). Реакция метилирования ксилолов в присутствии хлористого алюминия имеет последовательный характер, т. е. количество ксилолов с течением времени уменьшается, триметилбензолы проходят через максимум и исчезают. В связи с этим анализировали ди- и триметилбензольные фракции, которые могли быть выделены из алкилата в количестве не менее 1,5 г.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ксилольной фракции в первый момент метилирования толуола находится только один *м*-ксилол, количество которого со временем уменьшается (см. рис. 1, *а*). Содержание *п*-ксилола увеличивается, а *о*-ксилол проходит через максимум. Из данных метилирования видно, что с увеличением продолжительности реакции количество *о*-ксилола очень быстро уменьшается, *п*-ксилола непрерывно повышается, *м*-ксилола проходит через максимум (см. рис. 1, *б*).

При метилировании *м*-ксилола (см. рис. 1, *в*) с увеличением продолжительности реакции происходят следующие превращения: количество *м*-ксилола непрерывно уменьшается, а *п*-ксилола растет, *о*-ксилола проходит через максимум. При метилировании *п*-ксилола изменения в ксилольной фракции во времени представлены на рис. 1, *г*. Количество параизомера сначала уменьшается, переходит через минимум, затем снова увеличивается, а мета- и ортоизомеров проходит через максимум. Сравнение хода изомерных превращений при метилировании отдельных изомеров ксилола

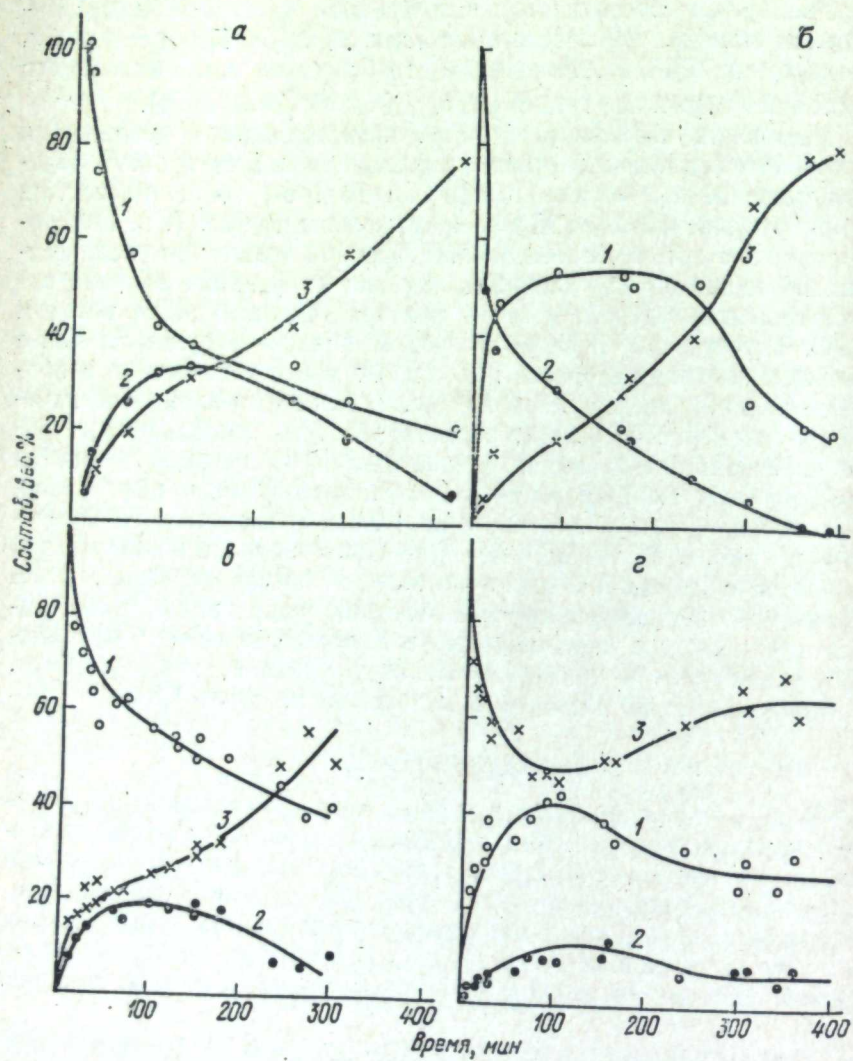


Рис. 1. Зависимость изменения изомерного состава в ксилольных фракциях, полученных при метилировании толуола (а), о-ксилола (б), м-ксилола (в) и п-ксилола (г), от продолжительности реакции.  
1 — м-ксилол; 2 — о-ксилол; 3 — п-ксилол.

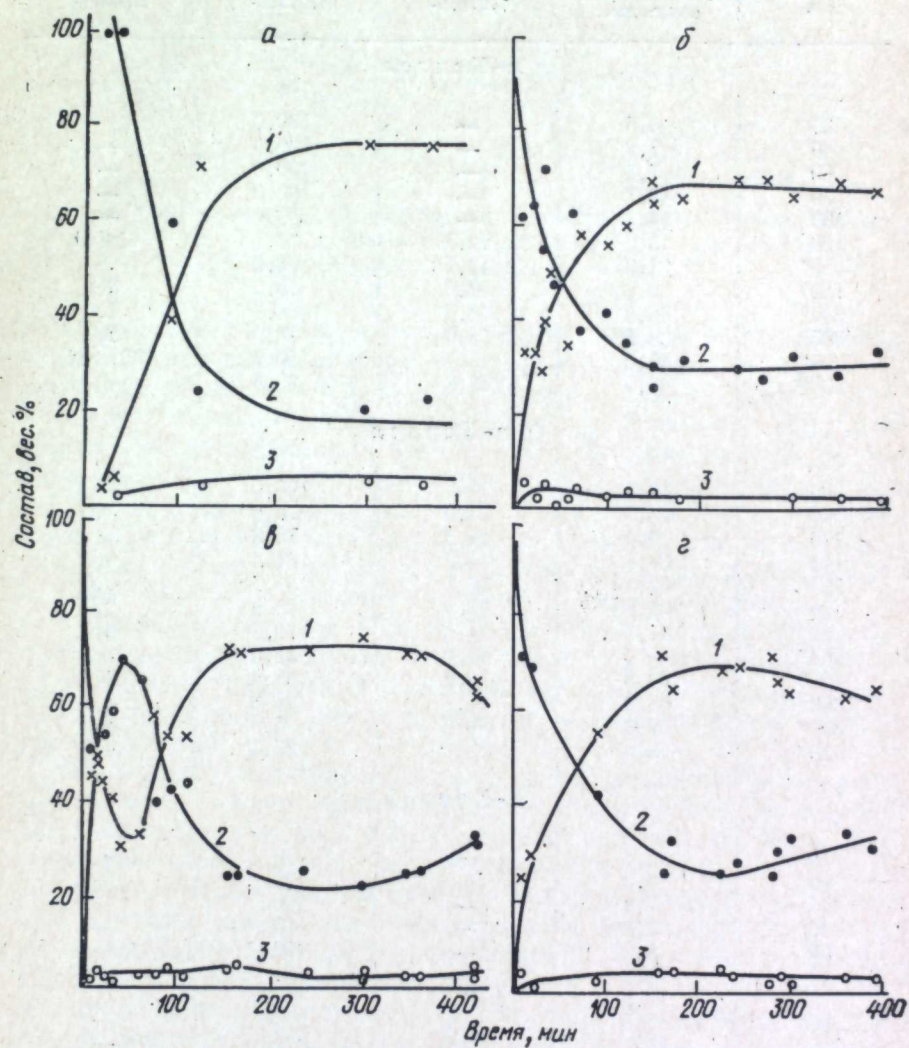


Рис. 2. Зависимость изменения изомерного состава в триметилбензольных фракциях, полученных при метилировании толуола (а), м-ксилола (б), п-ксилола (в) и о-ксилола (г), от продолжительности реакции.  
Триметилбензолы: 1 — 1,2,4-, 2 — 1,3,5-, 3 — 1,2,3-.

Изомерный состав фракции 190—207° С, полученной при метилировании *m*-, *o*- и *p*-ксилолов при 100° С в присутствии 0,3 моля  $AlCl_3$

Продолжительность, мин	Выход фракции $C_{10}H_{14}$ от ароматических углеводородов	Тетрамethylбензол		
		1,2,4,5-	1,2,3,5-	1,2,3,4-
<b><i>m</i>-Ксилол</b>				
30	4,5	—	100,0	—
40	7,8	—	100,0	—
60	7,6	—	100,0	—
70	10,7	—	100,0	—
100	14,1	—	100,0	—
120	19,2	22,3	77,7	Следы
150*	21,7	51,1	48,9	»
150*	20,2	50,0	48,8	0,2
240*	40,8	44,0	54,4	1,6
300*	38,6	53,9	43,9	2,2
350*	48,0	49,4	50,6	Следы
390*	48,5	59,8	35,5	4,7
<b><i>o</i>-Ксилол</b>				
90	11,9	—	100,0	—
160	23,5	21,0	76,0	3,0
170	26,0	29,2	70,8	Следы
210	34,7	53,2	41,5	5,3
225*	33,4	66,7	32,7	0,6
240*	34,0	41,4	55,9	2,7
280*	41,9	25,8	71,6	2,6
285*	35,6	48,0	51,0	1,0
300*	53,8	39,0	58,4	2,6
360*	53,3	57,7	36,8	5,5
390*	52,8	59,8	33,9	6,3
430*	28,8	58,0	37,7	4,3
<b><i>p</i>-Ксилол</b>				
10	5,8	—	100	—
15	6,2	—	100	—
20	7,4	—	100	—
30	7,2	—	100	—
30	8,2	—	100	—
40	13,8	—	100	—
75	14,4	—	100	—
90	15,5	13,8	84,8	1,4
155	19,7	5,0	95,0	—
165*	16,8	42,5	57,5	—
240*	25,6	41,0	57,7	1,3
300*	40,0	48,4	48,8	2,8
310*	32,2	12,6	84,0	3,4
345*	42,0	62,4	32,1	5,5
360*	36,5	53,3	46,7	—
420*	55,3	51,0	44,6	4,4
		50,0	48,4	1,6

\* Анализ сделан полуколичественно.

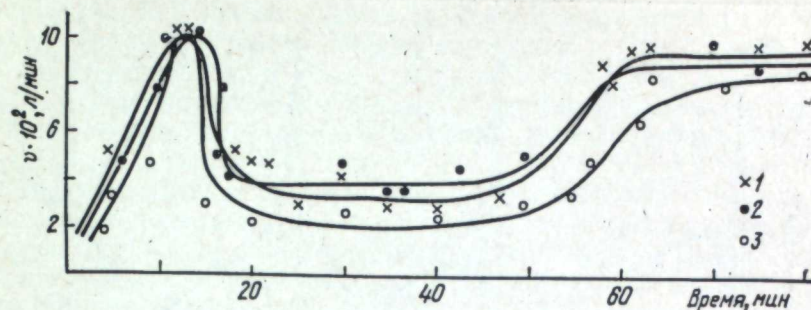


Рис. 3. Изменение скорости поглощения хлористого метила в зависимости от продолжительности реакции.

1 — *o*-ксилол; 2 — *m*-ксилол; 3 — *p*-ксилол.

с ходом изомерных превращений, происходящих в ксилольных фракциях при метилировании толуола, показывает, что ход изомерного превращения при метилировании *m*-ксилола подобен превращению изомеров ксилола в ксилольных фракциях, получающихся при метилировании толуола. Это сходство следует объяснить тем, что в первую очередь при метилировании толуола образуется *m*-ксилол. Примерно после полуторачасового течения реакции изомерный состав ксилольных фракций близок к термодинамически равновесному составу. Дальнейший ход превращений изомеров ксилола определяется кинетическими факторами.

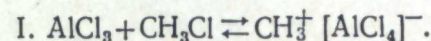
Следовательно, более 60% *m*-ксилола в ксилольных фракциях при метилировании толуола может находиться в алкилате только до достижения равновесия. При метилировании толуола и *m*-ксилола в триметилбензольных фракциях сначала образуется 1,3,5-триметилбензол (см. рис. 2, а, б).

Образование мезитилена служит доказательством метаориентации, тогда как при орто- и параориентации должен бы образоваться в первую очередь 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол). Образование симметричных триалкилбензолов в работах [10,11] объясняется также прямым алкилированием *m*-ксилола олефинами в присутствии хлористого алюминия. Обе метильные группы в *m*-ксилоле имеют согласованную ориентацию. В *n*- и *o*-ксилолах они с несогласованной ориентацией, поэтому в случае метилирования *n*- и *o*-ксилолов изменение изомерного состава в триметилбензольных фракциях (см. рис. 2, в, г) говорит только о том, какие триметилбензолы образуются в первую очередь и ход их дальнейших превращений. При метилировании *n*-ксилола (см. рис. 2, в) сначала образуется 1,2,4-триметилбензол, а при метилировании *o*-ксилола (см. рис. 2, г) — 1,3,5-триметилбензол. В этом случае образование мезитилена можно объяснить метилированием *m*-ксилола, образовавшегося в результате изомеризации *o*-ксилола. Ранее нами показано [19], что скорость изомеризации последнего больше, чем *n*- и *m*-ксилола. Примерно через 3 ч состав триметил-

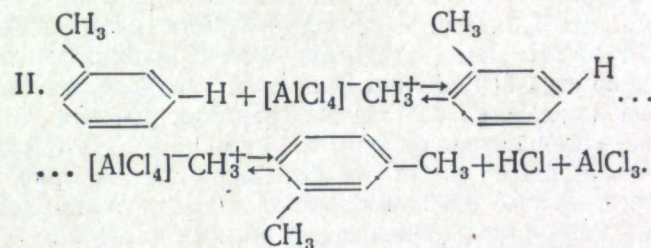
бензольных фракций одинаков и приближается к равновесному, состоящему из 2/3 псевдокумола и 1/3 мезитилена. Такой же равновесный состав получен в работах [19—22].

Определенный вклад в изомерный состав триметилбензолов вносят реакции диспропорционирования тетраметилбензолов и переалкилирования, но они не затемняют явления метаориентации метильных групп.

Непосредственное образование *м*-ксилола можно объяснить, если рассматривать эти реакции с точки зрения механизма каталитических реакций с промежуточным образованием комплексных соединений, о значении которых правильно указал Г. Г. Густавсон [23—26]. Образование *м*-ксилола при метилировании толуола объясняется образованием тройного комплекса в две стадии по схеме



Затем это ионогенностроенное соединение с группой  $[AlCl_4]^-$ , реагирующей как анион, контактируется с более положительным атомом углерода в толуоле и образует нестойкий тройной комплекс



В координационной сфере тройного комплекса нуклеофильность группы  $[AlCl_4]^-$  проявляется в отщеплении  $Cl^-$ , который связывается с водородом у метауглеродного атома толуола [27—29]. В результате выделяется  $HCl$ , освобождается хлористый алюминий, а  $CH_3^+$  вступает в метаположение. Предложенный механизм реакции объясняет также образование мезитилена в первую очередь при метилировании *м*-ксилола [12]. Юнг [30] считает процесс метилирования толуола  $CH_3Cl$  в присутствии  $Al_2Cl_6$  нуклеофильной реакцией. По нашему мнению, реакцию метилирования нельзя отнести к чисто электрофильным или, нуклеофильным. Она занимает как бы промежуточное положение, протекая внутри координационной сферы комплексов [31].

При изучении реакции метилирования нами замечено, что скорость поглощения хлористого метила в процессе реакции резко меняется (рис. 3). В первый момент идет связывание хлористого алюминия в комплекс. В это время наблюдается максимальная скорость поглощения хлористого метила. Затем через 13—15 мин скорость поглощения газа резко уменьшается, примерно через 60 мин она снова возрастает.

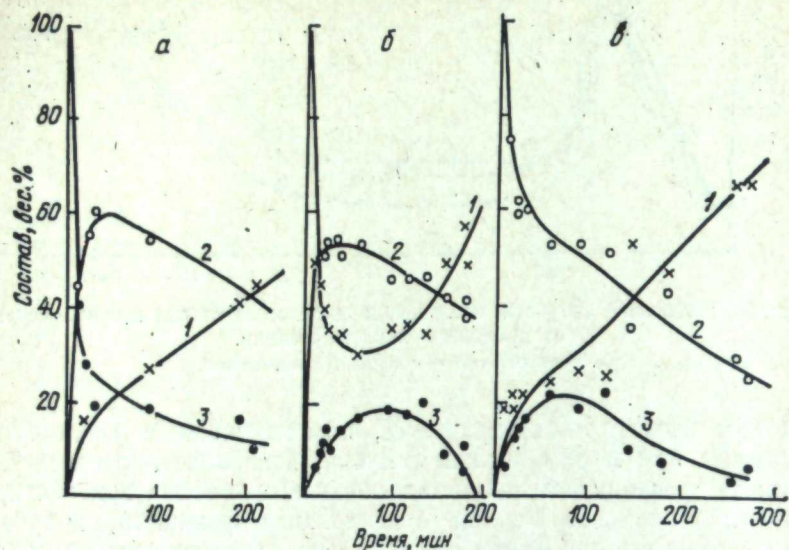


Рис. 4. Зависимость изменения изомерного состава в ксилольных фракциях, полученных при метилировании *о*-ксилола (а), *м*-ксилола (б) и *п*-ксилола (в), от продолжительности реакции. 1 — *п*-ксилол; 2 — *м*-ксилол; 3 — *о*-ксилол.

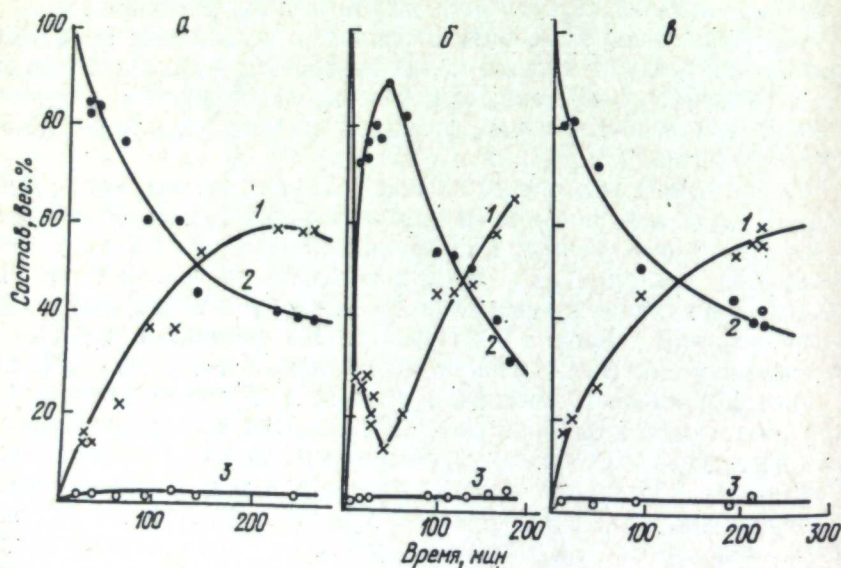


Рис. 5. Изменение изомерного состава в триметилбензольных фракциях, полученных при метилировании *м*-ксилола (а), *п*-ксилола (б) и *о*-ксилола (в), в зависимости от продолжительности реакции. Триметилбензолы: 1 — 1,2,4-; 2 — 1,3,5-; 3 — 1,2,3-.

В отрезке времени течения реакции с 13—15 до 60 мин в три-метилбензольных фракциях преобладает количество мезитилена (см. рис. 2, а, б, в). После 60 мин в триметилбензольных фракциях накапливается псевдокумол, а в алкилате — тетраметилбензолы.

Уменьшение скорости поглощения газа в интервале продолжительности реакции 15—60 мин связано, по-видимому, с меньшей реакционной способностью мезитилена по сравнению с псевдокумол. Действительно, в молекуле мезитилена нет незамещенного метаположения, есть только орто- и параположения. Орто- и параориентация в реакциях метилирования ароматических углеводородов в присутствии хлористого алюминия не характерна. Однако реакция все же идет в первую очередь с образованием 1,2,3,5-тетраметилбензола (см. таблицу). Детальное рассмотрение реакционной способности триметилбензола требует специального изучения.

Изомеризация отдельных ксилолов, происходящих в ходе течения реакции метилирования ксилолов в присутствии 0,6 моля  $Al_2Cl_6$  показана на рис. 4. Видно, что при метилировании *о*-, *м*- и *п*-ксилолов ход кривых в целом подобен ходу кривых, полученных при метилировании в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия (см. рис. 1, б, в, г). В начале реакции идет изомеризация ксилолов и состав смеси стремится достичь равновесного состояния, затем во всех ксилольных фракциях накапливается *п*-ксилол. Так как за изменением состава во фракциях следили во времени от начальной концентрации взятого ксилола до 1,5 г ксилольной фракции в алкилате, то из сопоставления рис. 4 с рис. 1, б, в, г, видно, что скорость течения реакции с увеличением количества хлористого алюминия увеличивается во всех случаях.

В присутствии 0,6 моля  $Al_2Cl_6$  более глубокие изомеризационные процессы протекают у *п*- и *о*-ксилолов (см. рис. 4, а, б): в ксилольных фракциях наблюдается увеличение *м*-ксилола (52—60 и 41—52%, соответственно) по сравнению с количеством *м*-ксилола, получающегося при метилировании *п*- и *о*-ксилолов в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия. В случае *м*-ксилола наблюдается более быстрое уменьшение количества *м*-ксилола в ксилольных фракциях. Таким образом, даже в присутствии вдвое большего количества хлористого алюминия изомеризационные процессы *п*- и *о*-ксилолов легко обнаруживаются в реакции метилирования. Это говорит о том, что первичное вступление метильных групп в метаположение не должно затемняться процессами изомеризации.

В триметилбензольных фракциях увеличение количества хлористого алюминия подтверждает метаориентацию при метилировании ксилолов. При метилировании *м*-ксилола в начале реакции образуется мезитилен (см. рис. 5). Наблюдается также общее увеличение скорости протекания реакции метилирования. Однако изомеризационные процессы, как видно из сопоставления рис. 2, б, в, г, и 5, а, б, в, протекают медленнее, чем при метилировании в

присутствии 0,3 моля хлористого алюминия. В триметилбензольных фракциях значительно увеличивается количество мезитилена, а количество гемимеллитола остается тем же. Таким образом, увеличение количества катализатора оказывает влияние на состав ди- и триметилбензольных фракций. В последних при этом увеличивается содержание *м*-ксилола и мезитилена. Как известно [32, 33], основность метилбензолов повышается с увеличением числа метильных групп, причем более основным из ксилолов является *м*-ксилол, из триметилбензолов — мезитилен, а из тетраметилбензолов — изодурол. Надо полагать, что при реакции метилирования ксилолов хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия образуются более прочные комплексы. Причем в тетраметилбензольных фракциях в начале реакции также образуется изодурол.

### Выводы

1. В реакции метилирования толуола и ксилолов хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия имеет место метаориентация.
2. С увеличением количества катализатора сохраняется мета-направляющее действие метильных групп, а изомерный состав ди- и триметилбензольных фракций изменяется в сторону увеличения метаизомеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., ИЛ, 1949.
2. Е. П. Бабин. Хим. пром-сть, 1961, 2, 6, 381.
3. Г. М. Панченков, И. М. Колесников. Ж. прикл. хим., 1960, 6, 1425.
4. И. М. Колесников, Г. М. Панченков. Нефтехимия, 1962, 2, 1, 48.
5. Е. П. Бабин, В. П. Марштупа, И. М. Колесников. Там же, 1964, 4, 2, 236.
6. Е. П. Бабин, В. П. Марштупа, З. С. Бородин, Л. И. Марышкина. Укр. хим. ж., 1964, 30, 7, 774.
7. А. А. Спрысков. Изв. высш. учеб. завед., Химия и хим. технология, 1968, 11, 12, 1349.
8. D. E. Pearson. J. Tennessee, Ac. Science, 1965, 40, 3, 97.
9. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин, И. А. Алексеева. Изв. СО АН СССР, 1962, 3, 80.
10. Ш. Т. Ахмедов, Б. М. Мирзоев. Уч. зап. Азерб. гос. ун-та, серия хим. наук, 1963, 2, 57.
11. А. К. Аскеров, Т. П. Камышева, С. И. Саддыхзаде, И. Г. Исмаилзаде, Ф. А. Мамедов, И. М. Мамедов. Азерб. хим. ж., 1965, 3, 44.
12. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин, М. П. Цветкова. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 63.
13. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, т. 2. М., Госхимиздат, 1957.
14. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин. Изв. СО АН СССР, 1962, 1, 83.
15. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия. М., ИЛ, 1949.



16. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин, М. П. Цветкова. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 43.
17. В. А. Коптюг. Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963.
18. Г. Г. Густавсон. Ж. Русс. хим. о-ва, 1890, 22, 443.
19. В. Г. Плюснин, В. В. Молчанова, И. А. Алексеева, Г. А. Алексеева. Изв. СО АН СССР, 1960, 4, 69.
20. D. Nightingale, F. Wadsworth. J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3514.
21. Пат. США 2526213. Цит. по Сп. А., 1951, 45, 2503.
22. I. F. Norris, G. T. Vaala. J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2131.
23. Г. Г. Густавсон. Изв. Академии наук, 1905, 22, 1, 57.
24. Г. Г. Густавсон. Ж. Рус. хим. о-ва, 1883, 15, 40.
25. Г. Г. Густавсон. Там же, 1882, 14, 354.
26. Г. Г. Густавсон. Там же, 1880, 12, 4.
27. М. И. Усанович. Докл. АН СССР, 1969, 188, 1, 129.
28. М. И. Усанович. Ж. общ. хим., 1939, 9, 2, 1-8, 182.
29. Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Л., «Химия», 1968.
30. Н. Jungk. Реф. ж., Хим., 1956, 74, 819Д.
31. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М., «Наука», 1970.
32. D. A. Mc Caulay, B. H. Shoemaker, A. P. Lien. Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 2103.
33. D. A. Mc Caulay, A. P. Lien. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2013.

В. В. МОЛЧАНОВА, М. П. ЦВЕТКОВА, В. Д. СКОБЕЛЕВА,  
В. А. ВАЛИУЛИНА

## ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ И СОПРЯЖЕННОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТИЛБЕНЗОЛОВ

Реакция диспропорционирования полиметилбензолов в присутствии хлористого алюминия изучена мало [1,2]. Первые работы по диспропорционированию и сопряженному алкилированию метилбензолов проводились с целью получения толуола, а в дальнейшем для получения *n*-ксилола — сырья для получения лавсана [3,4]. Изучение этих реакций приобретает все большее значение.

Реакции диспропорционирования и сопряженного алкилирования алкилбензолов всесторонне изучаются в присутствии катализаторов, в том числе и в присутствии хлористого алюминия [5—9]. Реакции диспропорционирования используются для пералкилирования метилбензолов и изомеризации полиметилбензолов для получения ксилолов, мезитилена (1,3,5-триметилбензола), дуrolа (1,2,4,5-тетраметилбензола) [10—14].

Целью настоящего исследования является, во-первых, изучение реакций диспропорционирования тетраметилбензолов для определения их устойчивости и, во-вторых, реакций сопряженного алкилирования ди- и триметилбензолов с полиметилбензолами для получения дуrolа.

### [ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ]

Для изучения реакций диспропорционирования использовали 1,2,4,5-тетраметилбензол (т. пл. 80°С) и 1,2,3,5-тетраметилбензол, высушенный и перегнанный над металлическим натрием (т. кип. 190—195°/740 мм;  $d_4^{20}$  0,8895;  $n_D^{20}$  1,5125).

По данным хроматографического анализа, 1,2,3,5-тетраметилбензол содержал 1,2,3,5-тетраметилбензола — 83,2; 1,2,4,5-тетраметилбензола — 9,8; пренитола (1,2,3,4-тетраметилбензола) — 4,0 и триметилбензола — 3%.

Для сопряженного алкилирования метилбензолов использовали *m*-ксилол (т. кип. 137° С/740 мм;  $d_4^{20}$  0,8650;  $n_D^{20}$  1,4970), три- и тетраметилбензолы, полученные при метилировании толуола.

По данным хроматографического анализа<sup>1</sup>, триметилбензолная фракция содержала 1,3,5-; 1,2,4- и 1,2,3-триметилбензола, соответственно, 60,0; 36,7 и 3,3 вес.%, а тетраметилбензолная — 1,2,3,5-; 1,2,4,5- и 1,2,3,4-тетраметилбензола — 85; 13,2 и 1,8 вес.%, соответственно.

У пентаметилбензола т. кип. 224—225°/740 мм и т. пл. 53° С, а у гексаметилбензола, соответственно, 263—264/737 и 164. Готовили смеси 1 и 2 следующего состава, вес. %:

Смесь 1		Смесь 2	
Толуол . . . . .	3,5	<i>m</i> -Ксилол . . . . .	8,0
<i>m</i> -Ксилол . . . . .	1,9	Триметилбензолы . . . . .	32,0
Триметилбензолы . . . . .	14,1	Пентаметилбензол . . . . .	48,0
Тетраметилбензолы . . . . .	43,5	Гексаметилбензол . . . . .	12,0
Пентаметилбензол . . . . .	29,0		
Гексаметилбензол . . . . .	9,0		

Смеси 1 и 2 составляли с таким расчетом, чтобы среднее число метильных групп по отношению к бензолному ядру равнялось 4, т. е.  $n=4$ . В нашем случае,  $n=4,033$  для смеси 1,  $n=4,070$  для смеси 2, что соответствует составам алкилатов, полученных в оптимальных условиях [15].

Диспропорционирование проводили в трехгорлой колбе (реактор), снабженной обратным холодильником, термометром и



Рис. 1. Диспропорционирование 1,2,4,5- (а) и 1,2,3,5-тетраметилбензола (б).  
— тетраметилбензолы; 2 — пентаметилбензол; 3 — триметилбензолы, 4 — ксилолы и гексаметилбензол.

<sup>1</sup> Принимал участие В. В. Катков

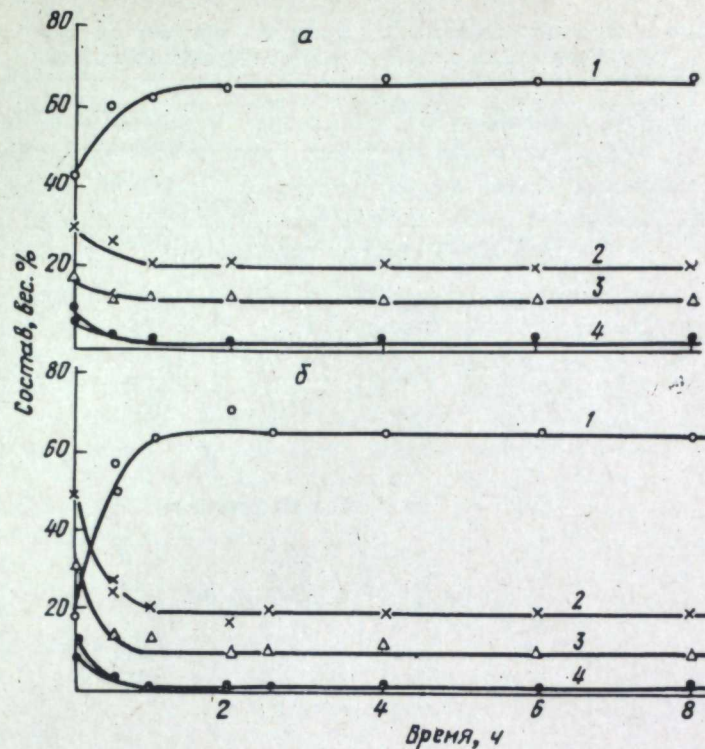


Рис. 2. Зависимость состава алкилата от времени сопряженного алкилирования, происходящая в смесях 1 (а) и 2 (б).  
Условные обозначения те же, что на рис. 1.

якорной мешалкой. Скорость вращения мешалки 1500—2000 об/мин. Реактор помещали в термостат, в котором при помощи контактного термометра поддерживали температуру ( $100 \pm 1^\circ$ ). Во всех опытах брали 30 г хлористого алюминия на 100 г ароматического углеводорода или смеси. Полученные катализаты подвергали обычной обработке, принятой при работе с хлористым алюминием [16]. Промытые и высушенные продукты реакции разгоняли на ректификационной колонне эффективностью 28 т.т. Промежуточные фракции составляли не более 1—1,5 вес. % от взятого на разгонку вещества. Метилбензолы анализировали методом газожидкостной хроматографии на приборе «Цвет-1». Использовали капиллярную колонку из нержавеющей стали диаметром 0,35 мм и длиной 50 м. Неподвижная фаза — полифениловый эфир 5Ф-4Э ( $C_{30}H_{22}O_4$ ). Температура колонки 130° С, скорость газа-носителя (аргон) 8 мл/мин. Давление на входе в колонку 1,5 атм. Количественный расчет компонентов смеси проводили методом внутренней нормализации. Параллельно три- и тетраметилбензолы фракции ана-

Таблица 1  
Состав три- и тетраметилбензольных фракций, полученных при диспропорционировании 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетраметилбензола

Продолжительность, мин	Изомеры триметилбензольной фракции			Изомеры тетраметилбензольной фракции		
	1,2,3-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3,5-	1,2,4,5-	1,2,3,4-
1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол						
20	3,3	13,6	83,1	1,9	98,0	0,1
30	2,8	17,2	80,0	25,1	72,1	2,8
60	5,8	22,6	71,6	30,1	68,2	1,7
120	1,7	22,2	76,1	—	—	—
240	2,7	30,9	66,7	41,1	58,9	—
480	7,0	30,3	62,7	39,2	59,0	1,8
750	3,5	30,0	66,5	49,3	47,8	2,9
1, 2, 3, 5-Тетраметилбензол						
30	7,3	39,2	53,5	59,6	36,0	4,4
60	5,2	41,0	53,8	48,5	47,3	4,2
120	6,4	35,4	58,2	46,3	51,7	2,0
180	3,7	35,3	61,0	41,7	53,7	4,6
240	6,7	40,1	53,2	45,7	52,3	2,0
480	4,3	33,0	62,7	43,3	53,0	3,7

Таблица 2  
Состав три- и тетраметилбензольных фракций, полученных при сопряженном алкилировании смесей 1 и 2

Продолжительность, мин	Изомеры триметилбензольной фракции			Изомеры тетраметилбензольной фракции		
	1,2,3-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3,5-	1,2,4,5-	1,2,3,4-
Смесь 1						
30	7,4	50,4	42,2	55,0	45,0	—
60	5,0	41,6	53,4	43,2	51,8	2,0
120	5,1	34,1	60,8	40,0	57,8	2,2
240	6,7	32,6	60,7	40,0	57,4	2,6
360	6,3	27,6	66,1	42,8	54,4	2,8
480	8,5	28,4	63,1	47,5	50,7	1,8
Смесь 2						
30	4,9	54,4	40,7	56,5	37,9	5,6
60	5,8	47,3	46,9	44,9	52,3	2,8
150	7,5	36,5	56,0	47,9	49,5	2,6
240	6,7	35,7	57,6	39,2	58,8	2,0
360	5,2	33,8	61,0	38,1	60,2	1,7
480	6,2	16,1	77,7	41,5	56,0	2,5

лизировали методом комбинационного рассеивания света. Спектры КР получены с помощью ДФС-12. В качестве возбуждающей использовали линию 4358 Å ртутной лампы низкого давления (ДРС-600).

Сравнение данных анализа, полученных двумя указанными методами, показало, что для триметилбензольных фракций результаты практически совпадают, а для тетраметилбензольных — количество дурола иногда завышено. Последнее связано с методикой анализа тетраметилбензольных фракций методом КРС [17].

Диспропорционирование и сопряженное алкилирование метилбензолов проводили до достижения состава катализата, близкого к равновесному. Приводим экспериментальные данные по диспропорционированию 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетраметилбензолов (рис. 1) и по сопряженному алкилированию (рис. 2). Состав три- и тетраметилбензольных фракций, полученных при диспропорционировании 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетраметилбензолов; представлен в табл. 1, а состав три- и тетраметилбензольных фракций, полученных при сопряженном алкилировании смесей 1 и 2, — в табл. 2.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При диспропорционировании 1,2,4,5-тетраметилбензола достигается равновесный, не изменяющийся во времени, состав примерно через 2 ч, а при диспропорционировании 1,2,3,5-тетраметилбензола — через 60 мин (см. рис. 1).

При диспропорционировании 1,2,4,5-тетраметилбензола из триметилбензолов в первый момент образуется преимущественно 1,2,4-триметилбензол (см. табл. 1). Через 4 ч реакции состав триметилбензольной фракции остается практически постоянным. При диспропорционировании 1,2,3,5-тетраметилбензола образуются 1,2,4- и 1,3,5-триметилбензолы одновременно с преимуществом первого из них. Через 3 ч состав триметилбензолов практически остается постоянным. Как видно, 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетраметилбензолы изомеризуются, причем первый более медленно. Таким образом, межмолекулярное перераспределение метильных групп в реакции диспропорционирования до состояния равновесия происходит значительно быстрее, чем процессы изомеризации.

Реакции сопряженного алкилирования были изучены на смесях метилбензолов (состав их см. выше). Равновесный состав для обеих смесей достигается через 1,5 ч (см. рис. 2). Изменение изомерного состава три- и тетраметилбензольных фракций, происходящее в реакциях переалкилирования метилбензолов в смесях 1 и 2, представлено в табл. 2. Как видно, примерно через 4 ч во фракциях преобладает 1,2,4-триметилбензол.

В смеси 1 изомеризация протекала быстрее: через 1 ч в тетраметилбензольной фракции преобладал 1,2,4,5-тетраметилбензол. В смеси 2, где в исходном растворе тетраметилбензолы отсутство-

вали, вначале преобладает 1,2,3,5-тетраметилбензол, затем, примерно через 4 ч, в тетраметилбензольной фракции увеличивается количество 1,2,4,5-тетраметилбензола.

Рядовые изомеры три- и тетраметилбензолов получают в незначительном количестве и содержание их во фракциях в течение реакций остается практически постоянным (см. табл. 1 и 2).

Изучение реакций диспропорционирования 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетраметилбензолов и сопряженного алкилирования метилбензолов позволяет сделать вывод, что действие хлористого алюминия при 100° С на любую смесь метилбензолов (при  $n=4$ ) дает одинаковый состав продуктов реакции с преобладанием тетраметилбензольной фракции. Поэтому использование диспропорционирования 1,2,3,5-тетраметилбензола и сопряженного алкилирования ди- и триметилбензолов полиметилбензолами можно рекомендовать для получения 1,2,4,5-тетраметилбензола с высокими выходами.

### Выводы

1. Межмолекулярные процессы перераспределения метильных групп протекают быстрее, чем изомеризация среди три- и тетраметилбензолов и смесей метилбензолов с  $n=4$ .

2. 1,2,4,5-Тetraметилбензол более устойчив к реакциям диспропорционирования и изомеризации, чем 1,2,3,5-тетраметилбензол.

3. Путем изомеризации 1,2,3,5-тетраметилбензола и реакции перераспределения смесей метилбензолов с  $n=4$  можно получить 1,2,4,5-тетраметилбензол с выходом 58% от тетраметилбензольной фракции.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Коптюг. Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963.
2. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., ИЛ, 1949.
3. А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев, С. М. Алиев. Докл. АН СССР, 1959, 125, 566.
4. Пат. США № 295441. Цит. по Реф. ж., Хим., 1961, 21Л, 97.
5. Е. П. Бабин, Л. И. Марышкина, З. С. Бородинна. Нефтехимия, 1964, 4, 1, 21.
6. А. М. Бродский, Г. М. Мамедалиев, Л. С. Паталах, А. И. Эльнатанова. Там же, 1969, 9, 6, 812.
7. Е. П. Бабин, В. П. Марштупа, З. С. Бородинна, Л. И. Марышкина. Укр. хим. ж., 1964, 30, 7, 744.
8. Н. Н. Лебедев, М. М. Орешин. Труды Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 52, стр. 78.
9. Н. Н. Лебедев, М. М. Орешин. Нефтехимия, 1967, 7, 2, 199.
10. D. M. Allen, D. R. Riggs, T. M. Newsom. Пат. США № 3253049, 1966. Цит. по Реф. ж., Хим., 1967, 17 НШП.

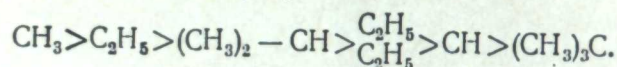
11. C. Holszky, A. Hilsenrath, L. Cornea, A. Stoencin. Sudii Si cercetari, Chim. Acad. FPR, 1962, 10, 3-4, 385.
12. Пат. ФРГ № 1280829, 1968.
13. К. А. Никитина, Л. С. Локшина, В. А. Кочергин, Н. М. Хватков, А. П. Криштопа, Л. М. Билым, З. Г. Гребеник. Кокс и химия, 1970, 1, 33.
14. Голл. пат. № 111163, 1965. Цит. по Реф. ж., Хим., 1966, 24Н, 353П.
15. В. Г. Плюснин, В. В. Молчанова, Л. М. Подкина, Н. А. Шевченко. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР), стр. 40.
16. В. Г. Плюснин, В. В. Молчанова, И. А. Алексеева, Г. А. Алексеева. Изв. СО АН СССР, 1960, 4, 69.
17. В. В. Молчанова, М. П. Цветкова, В. Г. Плюснин. Статья в наст. сборнике, стр. 3.

УДК 543.878:547.525.1'313+547.539'313-44

Н. И. ПЛОТКИНА, Н. В. ГЕЙН,  
М. И. КАЧАЛКОВА, Н. А. ШЕВЧЕНКО

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИЛ- И ГАЛОИДБЕНЗОЛОВ МЕТОДОМ КОНКУРЕНТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

В процессе изучения реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду большое внимание уделяется относительной реакционной способности бензола, его гомологов и производных. Для этих реакций характерно повышение реакционной способности ароматического кольца при введении одного или двух алкильных радикалов [1]. Активирующее действие алкильных радикалов уменьшается в ряду



Для выяснения активации ароматического кольца алкильными заместителями Ингольд и Шоу [2] в 1927 г. применили метод конкурирующих реакций бензола и толуола. В дальнейшем этот метод широко использовали при изучении скорости реакций и ориентации заместителей [3—15].

Анализ литературных данных показывает, что количественные характеристики относительной реакционной способности бензола, его алкил- и галондпроизводных в реакциях электрофильного замещения определяются имеющимися в ароматическом ядре заместителями, а также природой катализатора и вступающей в ядро электрофильной частицы [16—19].

Из работ, посвященных изучению относительной скорости алкилирования алкил- и галондбензолов, нельзя сделать однозначного вывода о влиянии имеющихся в ароматическом кольце заместителей на реакционную способность алкилируемых соединений (табл. 1, 2). В исследованиях [3, 8, 19] показано, что относительная скорость алкилирования алкилбензолов выше, чем бензола. Из результатов других [7, 9, 20] следует, что в реакциях со

Таблица 1

#### Конкурентное алкилирование бензола и его производных пропиленом

Алкилируемое соединение	Условие опыта (катализатор, температура)	Относительная скорость		Данные		
		бензол	толуол			
Бензол Фторбензол Хлорбензол Бромбензол	AlCl <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ; 25° С	1,0	0,23	[18]		
		0,10	0,08			
Бензол Толуол Этилбензол Изопропилбензол <i>трет</i> -Бутилбензол		AlCl <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ; 40° С	1,0		2,10	[3]
			1,81		1,69	
	1,40		—			
Бензол Толуол Этилбензол Изопропилбензол <i>трет</i> -Бутилбензол	BF <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O; 40° С		1,0	2,09	[9]	
			1,73	—		
		1,23	—			
Бензол Толуол Этилбензол Изопропилбензол <i>втор</i> -Бутилбензол <i>трет</i> -Бутилбензол		BF <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,0	0,62		[9]
			0,35	0,19		
	0,17		0,14			
Бензол Толуол	—		1,0	1,8	[19]	
			—	—		

Таблица 2

#### Конкурентное алкилирование бензола и его производных бутиленами в присутствии BF<sub>3</sub>·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [9]

Алкилируемое соединение	Относительная скорость		
	бутен-1	бутен-2	изобутилен
Бензол . . . . .	1,00	1,00	1,00
Толуол . . . . .	0,72	0,56	3,78
Этилбензол . . . . .	0,38	0,29	3,04
Изопропилбензол . . . . .	0,20	0,17	2,15
<i>втор</i> -Бутилбензол . . . . .	0,17	0,16	—
<i>трет</i> -Бутилбензол . . . . .	—	0,12	0,89

спиртами, алкилгалоидами или олефинами бензол более активен, чем алкилбензолы. В реакциях электрофильного замещения галоидбензолы менее реакционноспособны, чем бензол и его гомологи. Галоиды по дезактивирующему эффекту располагаются в следующий ряд [1]:  $J \gg Br > Cl \gg F \gg H$ . По-видимому, значительную роль в изменении относительной скорости алкилирования бензола и его производных играет природа катализатора. В литературе отсутствуют данные о влиянии серной кислоты и фтористого водорода на течение конкурирующих реакций, в связи с чем в настоящей работе изучено конкурентное алкилирование галоидбензолов совместно с бензолом или алкилбензолами в присутствии указанных катализаторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования использованы свежеперегранные хроматографически чистые ароматические соединения, физико-химические характеристики которых соответствовали литературным данным. Алкилирование проводили по методике, описанной в работах [21, 22]. Для проведения опытов приняты условия: молярное отношение галоидбензол : бензол (алкилбензол) : олефин :  $HF (H_2SO_4)$  равно 1:1:1:3; температура реакции 20° С.

Алкилаты анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе фирмы «Руче» с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась стеклянная колонка диаметром 4 мм и длиной 1,5 м. Неподвижной фазой служил полиэтиленгликоль-адипинат, нанесенный на целит (фракция 100—120 меш), в количестве 10% от веса носителя. В качестве газа-носителя использован азот. Разделение компонентов проводили при 136° С. Анализирруемую пробу вводили микрошприцем Hamilton (1 мкл). Количественный расчет компонентов смеси проводили методом внутренней нормализации, а идентификацию — методом добавок чистых веществ в анализируемую пробу.

Относительная скорость алкилирования алкил- и галоидбензолов бутиленами в присутствии фтористого водорода характеризуется следующими цифрами:

	н. Бутилен	Изобутилен
Бензол . . . . .	3,40	3,32
Толуол . . . . .	2,87	2,85
Этилбензол . . . . .	2,44	2,70
Изопропилбензол . . . . .	2,30	2,39
Бромбензол . . . . .	1,13	1,06

Примечание. Скорость алкилирования хлорбензола принята равной единице.

Результаты конкурирующих реакций алкилирования в присутствии фтористого водорода и серной кислоты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Конкурентное алкилирование пропиленом алкил- и галоидбензолов в присутствии фтористого водорода (А) и серной кислоты (Б)

Алкилируемое соединение	Не прореагировало, моль	А			Б			
		А/А <sub>0</sub>	В/В <sub>0</sub>	r	А/А <sub>0</sub>	В/В <sub>0</sub>	r	
Бензол . . . . .	0,399	0,200	—	3,62	0,114	0,788	—	5,27
Хлорбензол . . . . .	1,281	—	0,641	1,00	0,315	—	0,285	1,0
Толуол . . . . .	0,626	0,313	—	1,84	0,018	0,450	—	2,38
Хлорбензол . . . . .	1,064	—	0,532	1,00	0,281	—	0,702	1,0
Этилбензол . . . . .	0,726	0,363	—	1,60	0,341	0,852	—	1,58
Хлорбензол . . . . .	1,059	—	0,530	1,00	0,443	—	1,107	1,0
Изопропилбензол . . . . .	0,886	0,443	—	1,21	—	—	—	—
Хлорбензол . . . . .	1,019	—	0,510	1,00	—	—	—	—
Бромбензол . . . . .	0,952	0,482	—	1,06	0,172	0,356	—	1,0
Хлорбензол . . . . .	1,023	—	0,513	1,00	0,175	—	0,356	1,0
Бензол . . . . .	0,738	0,369	—	2,75	0,123	0,307	—	4,75
Бромбензол . . . . .	1,385	—	0,696	1,00	0,312	—	0,780	1,0

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета относительной скорости алкилирования использована формула [3, 23]

$$r = \lg \frac{A}{A_0} / \lg \frac{B}{B_0}$$

где А и А<sub>0</sub>; В и В<sub>0</sub> — конечные и исходные количества взятых в реакцию веществ, мол. доли. Расчет проводили по средним результатам трех-четырёх опытов для каждой системы. Из данных, приведенных выше, следует, что в реакциях алкилирования пропиленом и бутиленами с использованием в качестве катализатора фтористого водорода бензол и его алкилзамещенные являются более реакционноспособными, чем хлорбензол. Аналогичные результаты получены при алкилировании пропиленом алкил- и галоидбензолов в присутствии серной кислоты (см. табл. 3).

Была рассчитана реакционная способность алкил- и галоидбензолов по отношению к бензолу (табл. 4). Согласно расчету, в изученных нами условиях относительная скорость алкилирования бензола выше, чем толуола и других алкилбензолов (т. е.  $k_T/k_6 < 1$ ) и снижается в ряду толуол > этилбензол > изопропилбензол > бромбензол > хлорбензол.

Рассчитанные значения относительных скоростей близки к результатам алкилирования бензола и алкилбензолов пропиленом и 1-бутеном в присутствии  $BF_3 \cdot H_3PO_4$  [9]. Противоречие указан-

Таблица 4

## Относительная реакционная способность\* алкил- и галоидбензолов в реакциях алкилирования с различными катализаторами

Алкилируемое соединение	Алкилирующий агент (катализатор HF)			Алкилирующий агент — пропилен (катализатор $H_2SO_4$ )
	пропилен	н. бутилен	изобутилен	
Толуол . . . . .	0,51	0,84	0,86	0,45
Этилбензол . . . . .	0,44	0,72	0,81	0,30
Изопропилбензол . . . . .	0,33	0,68	0,72	—
Хлорбензол . . . . .	0,28	0,29	0,30	0,19
Бромбензол** . . . . .	0,36	0,33	0,33	0,21
Бромбензол*** . . . . .	0,29	0,33	0,32	0,19

\* Реакционная способность бензола принята равной единице.

\*\* Рассчитано по системе бензол — бромбензол.

\*\*\* Рассчитано по системе хлорбензол — бромбензол.

ной выше закономерности электрофильного замещения в ароматическом ряду объясняется, по-видимому, не понижением реакционной способности алкилбензолов по отношению к бензолу, а различной устойчивостью, а следовательно, и различной равновесной концентрацией комплексов изученных катализаторов с продуктами алкилирования бензола и его гомологов. Найденная в работе [9] высокая реакционная способность алкилбензолов с изобутиленом не подтвердилась при использовании в качестве катализаторов серной кислоты и фтористого водорода.

## Выводы

1. Методом конкурирующих реакций определена относительная скорость алкилирования бензола, его алкил- и галоидзамещенных олефинами с использованием в качестве катализаторов фтористого водорода и серной кислоты.

2. Реакционная способность убывает в ряду толуол > этилбензол > изопропилбензол > бромбензол > хлорбензол, а рассчитанные отношения  $k_T : k_G$  меньше единицы.

3. В изученных реакциях серная кислота и фтористый водород проявляют идентичные каталитические свойства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Лебедев, Ж. общ. хим., 1957, 27, 9, 1460.
2. С. К. Ingold, F. R. Shaw. J. Chem. Soc., 1927, 2918.
3. F. F. Condon. J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2265.
4. Н. С. Brown, K. L. Nelson. Там же, 1953, 75, 6292.
5. Н. С. Brown, C. R. Smoot. Там же, 1956, 78, 6255.
6. Р. Н. Волков, С. В. Завгородний. Докл. АН СССР, 1960, 133, 843.
7. Н. С. Brown, A. Neuyens. J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1955.
8. W. Boguth, R. Repges. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, 69, 5, 402.

9. А. В. Топчиев. Избранные труды, т. 2. Алкилирование. М., «Наука», 1965.
10. А. А. Спрысков, З. А. Яковлева. Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технология, 1969, 12, 4, 439.
11. М. А. Шахгельдиев. Азерб. хим. ж., 1969, 1, 40.
12. R. Allen, L. Jais. J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 2799.
13. Asano Tsutomu. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, 42, 7, 2005.
14. И. Н. Афанасьев, Е. Д. Сафроненко. Ж. орг. хим., 1970, 6, 8, 1537.
15. А. А. Спрысков, З. А. Яковлева. Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технология, 1970, 13, 8, 1139.
16. К. К. Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений. М., ИЛ, 1959.
17. P. de La Mare, P. W. Robertson. J. Chem. Soc., 1943, 279.
18. G. Olah, S. Flood, M. Moffatt. J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 6, 1065.
19. R. Norman, R. Taylor. Reaction Mechanisms in organic Chemistry. Monograph 3. London, 1965.
20. Н. С. Козлов, А. Г. Клейн. Ж. орг. хим., 1968, 4, 8, 1407.
21. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин. Ж. прикл. хим., 1971, 44, 5, 1099.
22. Н. И. Плоткина, М. И. Качалкова, Н. А. Шевченко. Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР), стр. 55.
23. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова. Реакция алкилирования органических соединений олефинами. М., Изд-во АН СССР, 1962.

УДК 547.539'313-44

Н. И. ПЛОТКИНА, Н. В. ГЕЙН

## О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Результаты проводимого в течение ряда лет исследования реакции алкилирования бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов [1—6] и сопоставление их с литературными данными [7—15] позволяют проследить некоторые закономерности этого процесса.

В настоящем сообщении проводится сравнение результатов изученных нами реакций алкилирования хлор- и бромбензолов олефинами в присутствии фтористого водорода и серной кислоты с опубликованными данными о реакциях с использованием других катализаторов или алкилируемых соединений. Такое сопоставление позволит выявить влияющие химического состава реагирующих компонентов, природы катализатора и условий проведения реакций на кинетику процесса и состав полученных продуктов.

Результаты наших исследований и литературные данные по алкилированию бензола и его замещенных пропиленом показывают, что количество ступеней замещения, величина константы скорости  $k_1$  на первой ступени и соотношение констант скорости последовательного замещения определяются природой катализатора и имеющимися в ядре заместителями (табл. 1). Из рассчитанных соотношений констант скорости видно, что фтористый водород, серная кислота, раствор хлористого алюминия в нитрометане и  $AlCl_3 \cdot H_2PO_4$  катализируют три ступени замещения атомов водорода в ароматическом кольце хлорбензола изопропильными радикалами, тогда как в присутствии хлористого алюминия получены только моно- и диалкилзамещенные.

При алкилировании бромбензола пропиленом с катализаторами на основе хлористого алюминия процесс протекает в две ступени, а использование серной кислоты дает возможность получить триизопропилбромбензолы.

Ряд катализаторов, в частности катализаторы Фриделя — Крафта — Густавсона, способны вызывать сопутствующие алкилиро-

Таблица 1  
Алкилирование пропиленом бензола и его производных

Алкилируемое соединение	Катализатор	Температура реакции, °C	Состав фракций замещенных бензола, %			Соотношение констант скорости $k_1:k_2:k_3$	Константа скорости $k_1 \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	Данные
			орто-	пара-	мета-			
Бензол	HF	20	14	41	45	1:0,8:0,3:0,15	—	[3], [7]
Изопропилбензол	HF	20	17	44	39	—	—	[7]
»	HF	20	11,8	43,1	41,6	1:0,4:0,2	—	[8]
Фенол	HF	20	—	—	—	1:0,8:0,4	—	[9]
Хлорбензол	HF	20	59	41	1	1:0,38:0,07	5,7*	[4], [10]
»	$Al_2Cl_6$	20	—	—	—	1:1,52	13	[11]
»	$Al_2Cl_6$	60	—	—	—	1:1,25	14	[11]
»	$Al_2Cl_6$	20	—	—	—	1:0,36	—	[12]**
»	$Al_2Cl_6$	60	—	—	—	1:0,7	—	[12]**
»	$AlCl_3 \cdot CH_3NO_2$	60	—	—	—	1:2,06:1,95	247	[13]
»	$AlCl_3 \cdot H_2PO_4$	20	—	—	—	1:2,26:2,18	6609	[14]
»	$AlCl_3 \cdot H_2PO_4$	60	—	—	—	1:1,97:1,68	8165	[14]
»	$H_2SO_4$	20	58	40	2	1:0,50:0,114	450	—
Бромбензол	$H_2SO_4$	40	57	32	11	1:0,36:0,04	143	—
»	$Al_2Cl_6$	40	—	—	—	1:1,52	17	[15]
»	$AlCl_3 \cdot CH_3NO_2$	40	—	—	—	1:1,32	32	[15]
»	$AlCl_3 \cdot H_2PO_4$	40	—	—	—	1:1,14	42	[15]

\*  $k_1$  определена для условий минимального образования полимеров.  
\*\* Алкилирующий агент изо- $C_3H_7Cl$ .



Таблица 2

Зависимость количества вступающего в реакции олефина от содержания катализатора в реакционной смеси

Алкилируемое соединение	Алкилирующий агент	Катализатор	$f$	$n'$
Хлорбензол	Пропилен	HF	0,4	1,1
			1,5	2,4
			5,0	2,8
			10,0	3,0
Хлорбензол	Пропилен	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	2,2
			5,0	2,7
			10,0	3,0
Бромбензол	Пропилен	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	1,9
			2,0	2,4
			10,0	3,0
Хлорбензол	Изобутилен	HF	0,8	0,1
			1,5	0,2
			5,0	0,4
			10,0	0,5
			15,0	0,5
Хлорбензол	н. Бутилен	HF	0,4	0,1
			1,5	0,2
			5,0	0,4
			10,0	0,6
			15,0	0,7

Примечание.  $f$  — молярное отношение HF(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : галоидбензол;  $n'$  — максимальное молярное отношение олефин : галоидбензол, участвующих в реакции алкилирования.

реакции замещения, а следовательно, и состав полученных продуктов. Только наличие в системе 10 молей кислоты на 1 моль алкилируемого соединения позволяет ввести в ароматическое кольцо хлор- и бромбензола три изопропильные группы (табл. 2). Понижение содержания катализатора в реакционной смеси сопровождается уменьшением среднего числа алкильных радикалов, реагирующих с молекулой ароматического соединения.

В реакции алкилирования бутиленами даже при  $f$  (молярное отношение HF: хлорбензол), равном 15, не удается получить алкилаты с  $n'$  (молярное отношение олефин: хлорбензол) выше 0,5—0,7.

Изменение относительного содержания моно- и диизопропилхлорбензолов при наличии в реакционной смеси различных количеств HF показано на рис. 1. Уменьшение содержания моноизопропилхлорбензола в точке максимума ( $n=1$ , рис. 1, а, кривая 2) обусловлено недостатком катализатора ( $f=0,4$ ). Понижение количества диалкилпроизводных хлорбензола при  $n=2,0$  и  $f=10$  объясняется интенсивным образованием триизопропилхлорбензолов при высоком содержании катализатора в системе (см. рис. 1, б).

ванию реакции диспропорционирования алкильных радикалов и переалкилирования [15,16]. Катализаторы на основе фтористого бора (кроме BF<sub>3</sub>·HF) [17], серная [18,19] и полифосфорная [20] кислоты практически не диспропорционируют алкил- и галоидбензолы. Фтористый водород в реакциях алкилирования хлор- и бромбензолов олефинами C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> также не диспропорционирует алкильные радикалы, но при алкилировании фенола [21] и бензола [22] наблюдалась миграция алкильных групп.

Алкилирование галоидбензолов в присутствии фтористого водорода и серной кислоты [4,5,23,24] показало, что содержание катализатора в реакционной смеси при прочих равных условиях определяет количество алкильных радикалов, участвующих в ре-

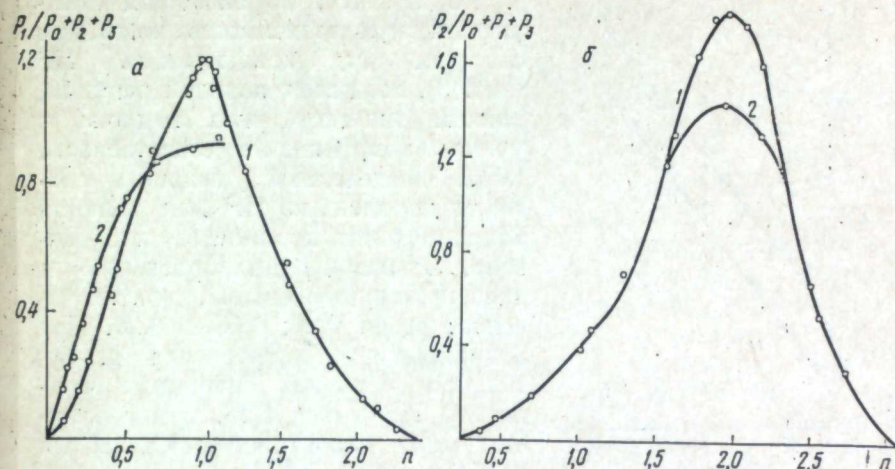


Рис. 1. Зависимость относительного содержания моно- (а) и диизопропилхлорбензолов (б) от  $n$  при различных количествах катализатора.

$f$ : 1—1,5; 2—0,4 (а); 1—1,5; 2—10,0 (б).  
 $P_0$  — содержание в алкilate хлорбензола;  $P_1, P_2, P_3$  — содержание моно-, ди- и триалкилхлорбензолов, соответственно.

Потребность в большом количестве кислоты для проведения реакции последовательного замещения и зависимость числа вступающих в ароматическое кольцо алкильных групп от содержания ее в реакционной смеси указывают на то, что HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> являются не только катализаторами, но и реагирующими компонентами на промежуточных ступенях алкилирования. Следовательно, порядок реакции по катализатору может отличаться от нулевого. Для подтверждения этого были рассчитаны константы скорости первой ступени алкилирования хлорбензола олефинами при различных концентрациях HF в реакционной массе (рис. 2).

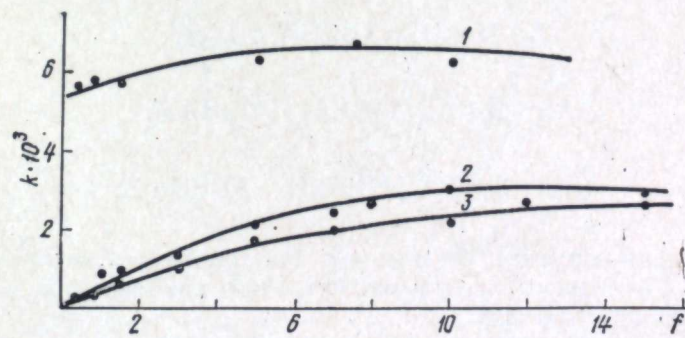


Рис. 2. Влияние количества HF на константу скорости реакции  $k_1$  при алкилировании хлорбензола пропиленом (1), н. бутиленом (2) и изобутиленом (3).

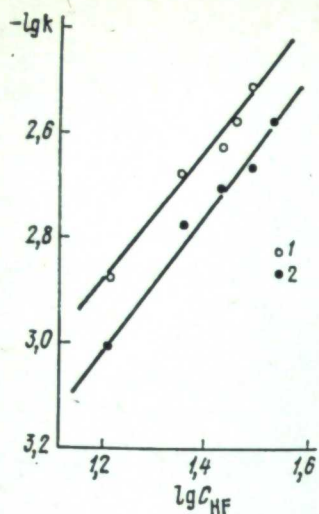
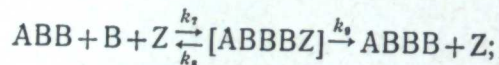
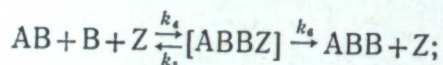
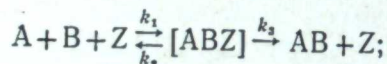


Рис. 3. Логарифмическая зависимость константы скорости от концентрации HF в реакционной смеси для системы хлорбензол—н. бутилен (1) и хлорбензол—изобутилен (2).

ные по своей активности комплексы с исходными и конечными продуктами [26] и менять порядок реакции в зависимости от состава среды [27].

Более высокий порядок по HF для реакции хлорбензола с бутиленами по сравнению с пропиленом, по-видимому, объясняется различием в структурах и в равновесных концентрациях промежуточных комплексов. Образование комплексов в процессе последовательного алкилирования может быть представлено схемой, приведенной в работе [28],



где A — алкилируемое соединение; B — олефин; Z — катализатор; [ABZ] — концентрация промежуточного комплекса;  $k_i$  — константы скорости реакций.

Согласно схеме, процесс взаимодействия реагирующих компонентов с катализатором (образование промежуточного комплекса) должен быть обратимым и при прочих равных условиях концент-

По прямых, выражающим логарифмическую зависимость константы скорости от концентрации HF (рис. 3), вычислен порядок реакции, равный тангенсу угла наклона с учетом коэффициента масштабности [25]. Определенный указанным способом порядок по HF для реакции алкилирования пропиленом хлорбензола, моноизопропилхлорбензола и диизопропилхлорбензола, соответственно, равен 0,20; 0,18 и 0,27. При алкилировании хлорбензола н. бутиленом величина порядка реакции по HF равна 1,25, а при алкилировании изобутиленом 1,32. Судя по близким величинам порядка реакции по HF для процесса алкилирования хлорбензола, его моно- и диалкилзамещенных, введение изопропильных радикалов на всех ступенях замещения протекает по одному механизму. В отличие от HF, хлористый алюминий может давать различные

рация комплекса определяется содержанием катализатора в системе. В процессе последовательного замещения может наступить момент, когда скорости образования и обратного распада комплексов выравниваются и реакция алкилирования прекращается. Последнее наблюдается при проведении опытов с различным содержанием HF или  $H_2SO_4$  в реакционной смеси (см. табл. 2). Подобное объяснение, безусловно, сугубо схематично, поскольку оно не учитывает природу указанных комплексов и не вскрывает механизм реакции. В подавляющем большинстве исследований реакций последовательного замещения атомов водорода в ароматическом кольце алкильными радикалами установлен первый порядок по алкилируемому соединению. Это подтверждено применением кинетических уравнений первого порядка для определения соотношения констант скорости и для расчета состава алкилатов при различных значениях  $n$ . Для реакции алкилирования хлорбензола пропиленом в присутствии серной кислоты при  $20^\circ C$  рассчитана константа скорости первой ступени ( $4,50 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ). Константа скорости этой реакции при той же температуре с применением хлористого алюминия меньше, а с катализатором  $AlCl_3 \cdot H_2PO_4$  больше, чем для серной кислоты (см. табл. 1).

Проведенное в сопоставимых условиях алкилирование хлорбензола пропиленом в присутствии HF и  $H_2SO_4$  показало большое сходство каталитических свойств этих кислот, в частности одинаковый изомерный состав продуктов на всех ступенях и близкое по величине соотношение констант скорости. Возможно, истинные

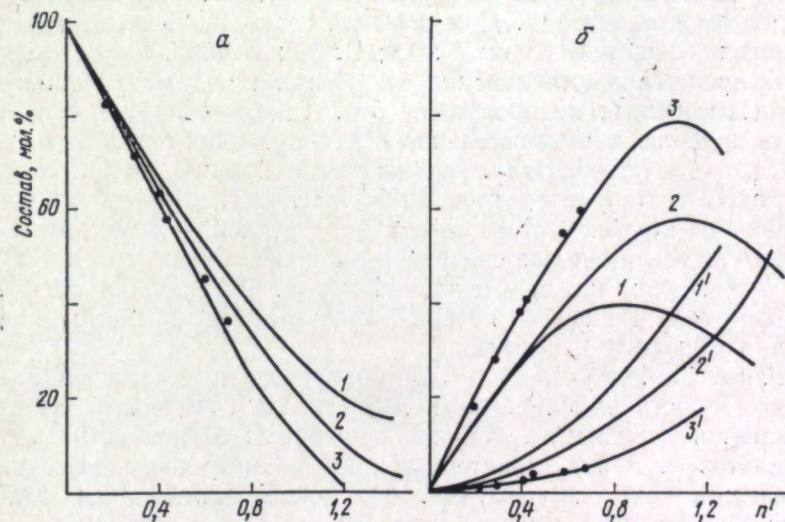


Рис. 4. Зависимость состава алкилатов от  $n'$  при алкилировании изобутиленом бензола и его производных.

а — непрореагировавшие соединения: 1 — бензол, 2 — изопропилбензол, 3 — фенол; кружок — хлорбензол (экспериментальные точки).  
б — продукты реакции: 1—3 — соответствующие моноалкилзамещенные, 1'—3' — диалкилзамещенные; кружок — алкилхлорбензолы.

константы скорости также имеют близкие значения. Однако при использовании фтористого водорода подача олефина в реактор со скоростью конверсии, которая позволяет определить истинную константу, сопровождается полимеризацией, протекающей параллельно процессу алкилирования. Поэтому практический интерес представляют условия, при которых полимеризация сводится к минимуму, т. е. медленная подача олефина в реактор.

Отличительной особенностью серной кислоты и фтористого водорода по сравнению с хлористым алюминием и другими катализаторами Фриделя — Карфуса — Густавсона является относительно высокая селективность процесса на каждой ступени алкилирования. Об этом свидетельствуют величины соотношения констант скорости, равные, соответственно, 0,4—0,8 и 1,2—2,3 для второй ступени, 0,04—0,3 и 1,7—2,2 для третьей.

Влияние заместителя, имеющегося в алкилируемом соединении, на ход реакции можно проследить по результатам алкилирования изобутиленом бензола [22], изопропилбензола [8], фенола [21] и хлорбензола [5] в присутствии фтористого водорода.

Зависимость состава алкилатов от молярного отношения реагирующих компонентов приведена на рис. 4. Судя по результатам экспериментов, в ароматическое кольцо изученных соединений вступает только две *трет*-бутильные группы<sup>1</sup>, а характер кривых указывает на то, что реакции являются последовательными. Поэтому соотношения констант скорости на первой и второй ступенях реакции — важные критерии в оценке реакционной способности этих соединений. Для бензола, изопропилбензола и фенола отношения констант равны 1 : 0,9; 1 : 0,2; 1 : 0,08, соответственно.

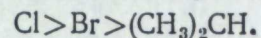
В процессе алкилирования хлорбензола количество *ди-трет*-бутилзамещенных не превышает 5%. Таким образом, селективность процесса последовательного алкилирования резко возрастает от бензола к хлорбензолу. Все экспериментальные точки, соответствующие составу продуктов алкилирования хлорбензола, расположены на кривых состава системы изобутилен — фенол, несмотря на то что максимальное содержание алкилхлорбензолов в алкилатах значительно ниже, чем алкилфенолов. Объясняется это также высокой селективностью первой ступени замещения атомов водорода в феноле и хлорбензоле.

Ранее [5, 24] указывалось, что определить соотношение констант скорости алкилирования хлорбензола бутиленами не представляется возможным, так как на кривых зависимости состава алкилатов от  $n$  нет характерных для реакций последовательного замещения точек максимумов. По экспериментальным данным были рассчитаны константы скорости реакций на первой ступени, равные  $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для изобутилена и  $2,15 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для *n*. бутилена. Сопоставление этих величин с вычисленной для

<sup>1</sup> Дальнейшее исследование [29] показало, что в присутствии 3 молей HF на 1 моль бензола получается до 10% *три-трет*-бутилбензолов.

аналогичных условий константой скорости алкилирования пропиленом показывает, что реакция хлорбензола с *n*. бутиленом протекает в 2,7, а с изобутиленом в 3,9 раза медленнее, чем с пропиленом.

Влияние заместителей, имеющихся в ароматическом кольце и вступающих в него, можно проследить по количеству и соотношению образующихся изомеров. Так, изучение изомерного состава фракций дизамещенных бензола и его производных показало, что при алкилировании хлор- и бромбензолов пропиленом в присутствии серной кислоты и фтористого водорода образуются главным образом орто- и параизомеры (см. табл. 1). Количество метазамещенных составляет 1—2% для хлорбензола и повышается до 11% для бромбензола. При алкилировании бензола и изопропилбензола пропиленом содержание метаномера достигает 45% от веса фракции. Это показывает, что в изучаемом процессе соблюдается эмпирическое правило Голлемана об ориентирующей «силе» групп, которые можно расположить в ряд



Моно-*втор*-бутилхлорбензолные фракции, полученные при алкилировании хлорбензола *n*. бутиленом в присутствии HF [24], содержат, в среднем, 25 орто-, 53 пара- и 22% метаномеров. Алкилирование хлорбензола изобутиленом [5] приводит к преимущественному образованию параизомеров, количество *мета-трет*-бутилхлорбензолов составляет 3—5%, а ортоизомеры отсутствуют. Этим подтверждается известное указание о стерических затруднениях при вступлении *трет*-бутильной группы в ортоположение к имеющемуся заместителю.

## Вывод

Проведенное сопоставление результатов изучения реакции взаимодействия хлор- и бромбензолов с олефинами в присутствии фтористого водорода и серной кислоты с литературными данными для реакции алкилирования с использованием других катализаторов или алкилируемых соединений показало, что количество последовательных ступеней замещения атомов водорода алкильными радикалами, скорость реакции и состав продуктов определяются природой катализатора, имеющимися в ароматическом кольце заместителями и участвующими в реакции олефинами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Плюснин. Фтористый водород как катализатор реакций алкилирования и полимеризации. (Автореф. докт. дисс.). Свердловск, 1954 (Ин-т нефти АН СССР).
2. В. Г. Плюснин, Н. М. Родигин. Ж. физ. хим., 1957, 31, 9, 2066.
3. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Е. П. Бабин. Там же, 10, 2229.

4. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин, И. В. Бутина, Н. А. Шевченко. Хим. пром-сть, 1969, 7, 21.
5. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин. Нефтехимия, 1971, 11, 1, 26.
6. В. В. Молчанова. Особенности реакции метилирования бензола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия. (Автореф. канд. дисс.). Свердловск, 1964.
7. В. Г. Плюснин, И. А. Алексеева, Е. П. Бабин. Сборник работ лаборатории нефтесинтеза. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1960, вып. 4, стр. 49.
8. А. П. Лысенко, В. Г. Плюснин. Там же, стр. 33.
9. А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, В. И. Коренский, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова. Рефераты и тезисы докладов на научно-технической конференции по проблеме «Основные направления синтеза исходных продуктов и мономеров для получения полимерных материалов». Ярославль, 1968, стр. 84.
10. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин. Ж. физ. хим., 1970, 44, 8, 1943.
11. Е. П. Бабин, А. А. Колпакчи. Ж. физ. хим., 1963, 37, 6, 1371.
12. Е. П. Бабин, А. А. Колпакчи. Кинетика и катализ, 1962, 3, 6, 855.
13. А. А. Колпакчи, Е. П. Бабин. Ж. физ. хим., 1963, 37, 11, 2560.
14. Е. П. Бабин, А. А. Колпакчи. Там же, 1966, 40, 8, 1930.
15. А. А. Колпакчи. Алкилирование галогенбензолов на катализаторах Фриделя—Крафтса—Густавсона и некоторые сопутствующие реакции. (Автореф. канд. дисс). Днепропетровск, 1969.
16. Е. П. Бабин. Исследование реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса—Густавсона. (Автореф. докт. дисс). Свердловск, 1965.
17. А. В. Топчиев. Избранные труды, т. 2. Алкилирование. М., «Наука», 1965.
18. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велнев. Докл. АН СССР, 1953, 92, 2, 325.
19. Р. А. Бабаханов, Э. Ж. Гайдарова. Азерб. хим. ж., 1964, 4, 67.
20. Н. С. Козлов, А. Г. Клейн. Ж. орг. хим., 1968, 4, 8, 1409.
21. А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова. Хим. пром-сть, 1965, 12, 7.
22. В. Г. Плюснин. Химическая переработка нефтяных углеводородов. Труды Всесоюз. совещания по комплексной переработке нефтяных газов. М., изд-во АН СССР, 1956, стр. 396.
23. Н. И. Плоткина, М. И. Качалкова, Н. А. Шевченко. Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР), стр. 55.
24. Н. В. Гейн, Н. И. Плоткина. Там же, стр. 48.
25. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химический кинетики. М., «Высшая школа», 1962.
26. Л. Эндриус, Р. Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. М., «Мир», 1967.
27. Н. Н. Лебедев. Ж. общ. хим., 1954, 24, 10, 1782.
28. И. М. Колесников, И. Г. Миргалеев, Я. М. Паушкин. Ж. физ. хим., 1964, 38, 6, 1450.
29. Г. И. Якунина, А. П. Лысенко, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова, З. М. Музалевская. Статья в наст. сборнике, стр. 44.

УДК 542.952.1:547.539.211.2'534.1-44

Ю. С. КРОПАНЕВ, В. Г. ПЛЮСНИН, Н. П. ПЛОТКИНА,  
Л. П. УЛЬЯНОВА

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОРТОЭТИЛХЛОРБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

При изучении реакции хлорирования этилбензола в присутствии хлорного железа [1] установлено, что монохлорэтилбензольная фракция содержит в среднем около 40% орто- и 60% параизомеров. Практическое применение находят главным образом пара- и метазамещенные ароматические соединения, в связи с чем представлялось интересным исследование процесса изомеризации ортоэтилхлорбензола [2]. Для проведения реакции изомеризации могут быть использованы галогениды металлов, протонные кислоты и алюмосиликатные катализаторы [3, 4]. Известно также, что атом хлора связан с ароматическим кольцом более прочно, чем алкильный радикал [5], его перемещение под действием катализаторов наблюдается только при 120—180°С [6, 7].

В работах Ола и сотрудников [8, 9] показана возможность проведения реакции изомеризации алкилгалондбензолов на хлористом алюминии, промотированном водой, при 25°С, но в этих условиях для достижения равновесного состояния системы требуется продолжительное время.

В настоящей работе ставилась задача подобрать катализатор и изучить влияние ряда факторов (концентрации катализатора, температуры, продолжительности реакции) на ход процесса изомеризации. Наряду с этим представляло интерес изучение некоторых кинетических и термодинамических параметров процесса с целью выявления оптимальных условий его проведения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали ортоэтилхлорбензол (т. кип. 175°/740 мм;  $n_D^{20}$  1,5222;  $d_4^{20}$  1,0539 [10]). Чистота продукта 99,7%. Опыты проводили в стеклянном реакторе с механической

мешалкой и обратным холодильником. Заданную температуру реакции поддерживали с помощью термостата. В каждом из опытов через определенные интервалы отбирали пробы до тех пор, пока в системе не устанавливалось равновесное состояние. Отобранные пробы промывали водой до нейтральной реакции, высушивали хлористым кальцием и анализировали способом ГЖХ на приборе УХ-1 по методике [1], позволившей определить содержание орто- и суммы мета- и параизомеров. Разделение всех изомеров моноэтилхлорбензольных фракций, полученных из изомеризатов, проведено на хроматографе «Цвет-1» с пламенно-ионизационным детектором и медной капиллярной колонкой, длиной 50 м и диаметром 0,25 мм. В качестве неподвижной фазы использован полипропиленгликоль; газ-носитель — аргон. В термостате колонки поддерживалась температура 118—120° С, в испарителе 165° С.

Для подтверждения наличия в продуктах реакции метаномера были сняты спектры комбинационного рассеяния света на спектрометре ДСФ-12 [11]. Согласно данным спектрального и хроматографического анализов, соотношение орто-, мета- и параизомеров в изученных условиях остается примерно постоянным (1 : 6 : 3) и близко к термодинамически равновесному.

С целью подбора катализатора было изучено действие на ортоэтилхлорбензол  $FeCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CuCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,

$BaCl_2$  и  $MgCl_2$  при 90, HF при 20 и  $H_2SO_4$  при 50° С. В каждом из опытов на 1 моль исходного продукта взято 0,1 моля катализатора. Указанные соединения в принятых условиях не проявляют заметного каталитического действия. Предварительное насыщение реакционной массы хлористым водородом в опытах со  $SbCl_3$  и  $NH_4Cl$  также не дало положительных результатов.

Обработка фосфорной кислотой и  $SnCl_4$  в течение 7 ч при температуре кипения смеси приводит к изомеризации 3—4% ортоэтилхлорбензола. Наиболее эффективным катализатором из числа изученных оказался безводный хлористый алюминий.

В табл. 1 суммированы результаты изучения влияния количества хлористого алюминия на состав продуктов для двух серий опытов, проведенных при 50 и 100° С. При 50° С в присутствии 0,002 моля  $AlCl_3$  на 1 моль ортоэтилхлорбензола в течение 5 ч не наблюдалось заметного превращения исходного продукта. Количество  $AlCl_3$  от 0,002 до 0,0035 моля вызывает частичное диспропорционирование ортоэтилхлорбензола. С увеличением величины  $f$  (молярное отношение  $AlCl_3$ : ортоэтилхлорбензол) до 0,05 повышается содержание мета- и параизомеров этилхлорбензола, но вместе с тем возрастает и количество продуктов диспропорционирования. Дальнейшее повышение  $f$  до 0,5 мало влияет на ход процесса. При 100° С наблюдается аналогичная закономерность, т. е. с увеличением концентрации катализатора растет содержание продуктов изомеризации и диспропорционирования.

Отношение степени изомеризации к степени суммарного превращения ортоэтилхлорбензола во всех опытах остается примерно постоянным (0,43—0,53). Таким образом, увеличение количества катализатора, как и повышение температуры реакции, приводит к углублению процесса, незначительно изменяя соотношение скоростей изомеризации и диспропорционирования.

Как показало дальнейшее исследование, температура реакции оказывает существенное влияние на время, в течение которого устанавливается состояние равновесия. При 50° С равновесный состав получен за 3 ч (рис. 1). При 100 и 120° С равновесие достигается

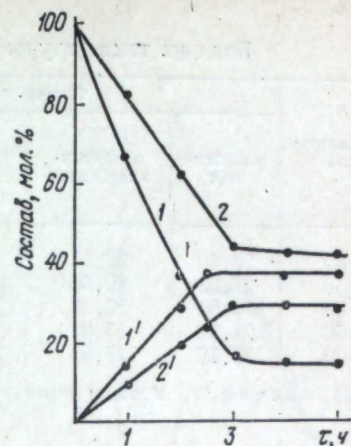


Рис. 1. Влияние продолжительности перемешивания на содержание изомеров в реакционной смеси.

1, 2 — ортоэтилхлорбензол;  
1', 2' — (пара+мета)-этилхлорбензолы.  
Условия опытов: 1, 1' — 50° С,  $f=0,1$ ; 2, 2' — 50° С,  $f=0,01$ .

Таблица 1  
Зависимость состава продуктов изомеризации от количества хлористого алюминия

f	Состав изомеризата, масс. %				Степень превращения (А)	Степень изомеризации (Б)	Отношение Б/А	R	K <sub>p</sub>
	хлорбензол	ортоэтилхлорбензол	параметаэтилхлорбензол	диэтилхлорбензол					

При 50° С

f	хлорбензол	ортоэтилхлорбензол	параметаэтилхлорбензол	диэтилхлорбензол	Степень превращения (А)	Степень изомеризации (Б)	Отношение Б/А	R	K <sub>p</sub>
0,001					0,88				
0,002	0,50	98,62			0,88				
0,0035	5,74	87,12			7,44	12,6	—	—	—
0,005	7,66	65,33	15,47	11,54	34,5	15,5	0,45	0,237	0,0064
0,01	10,84	43,89	29,61	15,58	56,0	29,7	0,53	0,675	0,033
0,03	13,36	36,14	31,24	19,25	63,8	31,3	0,49	0,866	0,133
0,05	18,35	19,24	38,55	23,86	80,7	38,7	0,48	2,004	0,136
0,10	19,56	15,04	37,96	27,59	84,9	38,1	0,45	2,447	0,191
0,50	20,89	13,04	36,96	29,11	86,9	37,1	0,43	2,940	0,251

При 100° С

f	хлорбензол	ортоэтилхлорбензол	параметаэтилхлорбензол	диэтилхлорбензол	Степень превращения (А)	Степень изомеризации (Б)	Отношение Б/А	R	K <sub>p</sub>
0,0035	10,62	52,05	22,06	15,27	48,1	22,1	0,46	0,424	0,033
0,01	12,07	32,42	33,76	22,65	67,8	33,9	0,50	1,042	0,065
0,10	21,11	11,72	39,53	27,64	88,2	39,2	0,45	3,374	0,231

Примечание. R — молярное отношение (мета+пара): ортоэтилхлорбензол;  
K<sub>p</sub> — константа равновесия реакции диспропорционирования.

<sup>1</sup> Опыты с HF проводили в полиэтиленовом реакторе.

Таблица 2

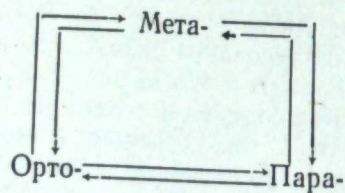
## Влияние температуры на состав продуктов реакции

Температура, °C	Состав, мол. %				R	K <sub>p</sub>
	хлорбензол	ортоэтилхлорбензол	мета- + параэтилхлорбензол	диэтилхлорбензол		
40	20,40	26,21	35,43	17,96	1,352	0,096
50	21,53	20,46	37,84	20,16	1,849	0,121
60	22,94	16,53	40,64	19,89	2,459	0,140
70	21,90	15,62	43,23	19,25	2,767	0,173
100	26,19	11,64	39,27	22,90	3,374	0,231

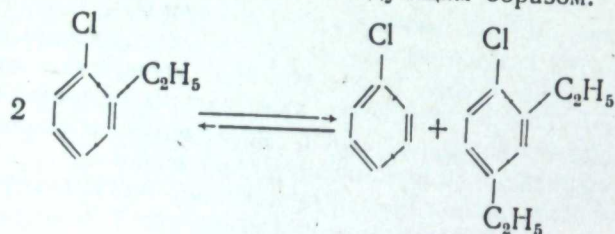
Примечание. Условия опытов:  $f = 0,1$ ;  $\tau$ , мин. — равновесие.

за 15—20 мин. Из результатов анализа следует, что в равновесных смесях, полученных при обработке ортоэтилхлорбензола хлористым алюминием содержатся орто-, мета- и параизомеры, а также значительное количество продуктов диспропорционирования — хлорбензола и диэтилхлорбензола.

В работах [8,9,12] показано, что под действием хлористого алюминия изомеризация алкилгалоидбензолов протекает обратимо. Это подтверждено термодинамическим расчетом равновесного состава изомеров диизопрпилбензола [13]:



По всей вероятности, изомеризация ортоэтилхлорбензола протекает по такой же схеме. Реакцию диспропорционирования можно схематически представить следующим образом:



Константу равновесия этой реакции ( $K_p$ ) вычисляли по формуле, приведенной в работе [14],

$$K_p = \frac{C_x \cdot C_d}{C_m^2}$$

где  $C$  — концентрация компонентов, мол. % ( $x$  — хлорбензол,  $d$  — ди-,  $m$  — моноэтилхлорбензол). Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2. На основании экспериментальных данных, отражающих зависимость состава полученных продуктов от температуры (см. табл. 2), определен тепловой эффект реакции диспропорционирования. Поскольку для этой реакции в интервале 40—100° C  $\lg K_p$  линейно зависит от  $1/T$  (рис. 2), тепловой эффект реакции  $H$  определяется по наклону прямой [15, 16]:

$$-\Delta H = 4,57 | \operatorname{tg} \alpha | \xi,$$

где  $\xi$  — отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат. Рассчитанный тепловой эффект реакции равен 3,0 ккал/моль. Близкая величина  $\Delta H$  реакции диспропорционирования этилбензола получена в работе [16].

Рассчитать константу равновесия и тепловой эффект реакции изомеризации не представлялось возможным, так как не было определено количество метаизомера в каждом из опытов. Для того чтобы получить количественную характеристику реакции изомеризации ортоэтилхлорбензола в различных условиях проведения опытов, рассчитали эмпирические величины  $R$ , равные отношению суммы мета- и параизомеров к ортоизомеру, в молярных процентах. Из результатов расчета (см. табл. 1 и 2) видно, что величина  $R$  возрастает при повышении температуры реакции и увеличении количества катализатора.

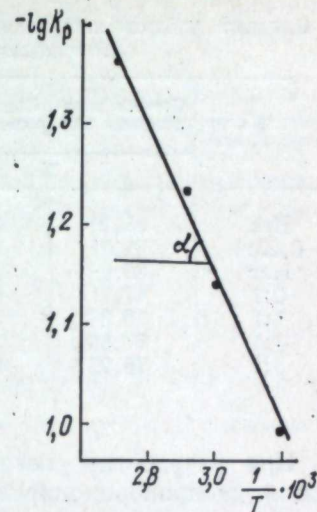


Рис. 2. Зависимость  $K_p$  от  $1/T$  в реакции диспропорционирования ортоэтилхлорбензола.

Таблица 3

## Изомеризация ортоэтилхлорбензола с добавкой хлорбензола

Коллич. $AlCl_3$ , моль	Температура, °C	Молярное отношение хлорбензол: ортоэтилхлорбензол	Состав продуктов, мол. %				R	K <sub>p</sub>
			хлорбензол	ортоэтилхлорбензол	мета- + параэтилхлорбензол	диэтилхлорбензол		
0,10	100	0,23:1	14,28	17,47	50,58	17,65	2,895	0,054
0,03	120	1:1	3,66	26,46	59,52	10,36	2,249	0,005
0,03	120	3:1	2,62	39,72	52,31	5,34	1,317	0,002
0,10	120	3:1	0,92	24,85	71,94	2,29	2,895	0,0002
0,50	100	3:1	12,09	20,46	56,27	11,16	2,750	0,023
0,50	50	3:1	3,34	52,99	40,88	2,79	0,771	0,001

Таблица 4

Влияние добавки хлорбензола на степень превращения и изомеризации ортоэтилхлорбензола в присутствии  $AlCl_3$

Добавка хлорбензола, моль	Степень превращения (А)	Степень изомеризации (В)	Отношение В/А	Условия опытов
	%			
Нет 0,23:1	88,24	39,65	0,45	100° С; f = 0,1
	82,61	51,31	0,62	
Нет 3:1	86,92	37,07	0,43	50° С; f = 0,5
	47,11	40,74	0,86	
1:1	76,98	57,37	0,75	120° С; f = 0,03
3:1	57,83	55,57	0,96	
3:1	75,06	69,50	0,93	120° С; f = 0,1

При разработке способа изомеризации этилхлорбензолов реакция диспропорционирования нежелательна. С целью ее подавления представлялось целесообразным провести реакцию изомеризации, предварительно добавив хлорбензол к ортоэтилхлорбензолу. В этом случае межмолекулярный перенос алкильных групп может дать те же продукты реакции (моноалкилхлорбензолы), что и при изомеризации. Было изучено превращение ортоэтилхлорбензола с добавкой 0,23 моля хлорбензола, что соответствует содержанию последнего в равновесной смеси, полученной в тех же условиях, но без его добавки. Изомеризация ортоэтилхлорбензола проведена также в присутствии 1 и 3 молей хлорбензола на 1 моль ортоизомера. Опыты проводили при 50, 100 и 120° С и при различных количествах катализатора с целью подбора оптимальных условий процесса (табл. 3).

Из сопоставления полученных данных можно заключить, что проведение изомеризации в присутствии хлорбензола значительно понижает степень диспропорционирования, не изменяя общий характер зависимости процесса от температуры и количества катализатора (табл. 4).

### Выводы

1. Реакция изомеризации ортоэтилхлорбензола в присутствии хлористого алюминия протекает до установления равновесия между орто-, мета- и параизомерами, которое в изученных условиях близко к термодинамическому (1:6:3, соответственно).
2. Изомеризация сопровождается диспропорционированием алкильных радикалов с образованием хлорбензола и диэтилхлорбензола. Соотношение между количеством продуктов этих реакций мало зависит от изменения условий процесса и находится в интервале 0,43—0,53.

3. Добавка хлорбензола к исходной смеси значительно снижает выход продуктов диспропорционирования, не влияя на процесс изомеризации.

4. Оптимальные условия превращения ортоэтилхлорбензола в мета- и параизомеры под действием хлористого алюминия: количество катализатора 0,05—0,1 моля на 1 моль ортоэтилхлорбензола; температура реакции 100—120° С; продолжительность 15—20 мин; молярное отношение ортоэтилхлорбензол : хлорбензол 1:1—3.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Кропанев, В. Г. Плюснин, Н. И. Плоткина, Л. П. Ульянова. Нефтехимия, 1969, 9, 4, 591.
2. Н. Н. Ворожцов. Основы синтеза промежуточных продуктов и крафителей. М., Госхимиздат, 1950.
3. В. А. Коптюг. Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 5, 56.
4. S. M. Csicsery. J. Org. Chem., 1969, 34, 11, 3338.
5. J. F. Norris, H. S. Turner. J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2128.
6. Н. Н. Ворожцов-младший. Хим. пром-сть, 1947, 6, 22.
7. А. А. Спрысков, Ю. Г. Ерыкалов. Ж. общ. хим., 1958, 28, 6, 1937.
8. G. A. Olah, M. N. Meyer. J. Org. Chem., 1962, 27, 10, 3464.
9. G. A. Olah, J. C. Lapiere, Ch. G. Carlson. Там же, 1965, 30, 2, 541.
10. R. Dreisbach, R. Martin. Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 12, 2875.
11. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский. Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1956.
12. G. A. Olah, J. C. Lapiere, Mc Donald. J. Org. Chem., 1966, 31, 4, 1262.
13. И. М. Колесников, Г. М. Панченков. Нефтехимия, 1962, 2, 1, 48.
14. А. А. Колпакчи. Алкилирование галогенбензолов на катализаторах Фриделя—Крафтса—Густавсона и некоторые сопутствующие реакции. (Автореф. канд. дисс.). Днепропетровск, 1969.
15. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая/школа», 1962.
16. Б. Г. Гаврилов, М. М. Висневская. Уч. зап. ЛГУ, серия хим. наук, 1957, 15, 163.

УДК 547.562'313-45+547.53'313-44

Г. И. ЯКУНИНА, А. П. ЛЫСЕНКО, В. Г. ПЛЮСНИН,  
М. И. ЗЕЛЕНЦОВА, Э. М. МУЗАЛЕВСКАЯ

## О КИНЕТИКЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ФЕНОЛА ИЗОБУТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

Ранее было показано [1, 2], что реакции алкилирования фенола и бензола изобутиленом являются последовательными. Полученный экспериментальным путем состав алкилата в зависимости от молярного соотношения изобутилен:фенол совпадает с рассчитанным по формулам, выведенным для последовательных реакций первого порядка, при соотношении констант скоростей  $k_1:k_2=1:0,08$ . Найдено соотношение констант последовательной реакции алкилирования бензола изобутиленом  $k_1:k_2=1:0,9$ .

Однако процесс алкилирования бензола проводили в условиях, когда количество катализатора было недостаточным для исчерпывающего алкилирования, и реакция замещения атомов водорода в ароматическом ядре бензола проходила лишь в две ступени. Представляло интерес изучить процесс алкилирования бензола до исчерпывающего алкилирования и сопоставить кинетические характеристики процессов алкилирования бензола и фенола.

Изучение процесса алкилирования проводили на установке периодического действия, описанной ранее [3]. Для обеспечения изотермических условий проведения процесса использовали погружной змеевиковый холодильник и охлаждающую рубашку на реакторе. В реактор загружали алкилируемый агент и HF в нужном соотношении, затем через барботер пропускали изобутилен со скоростью,

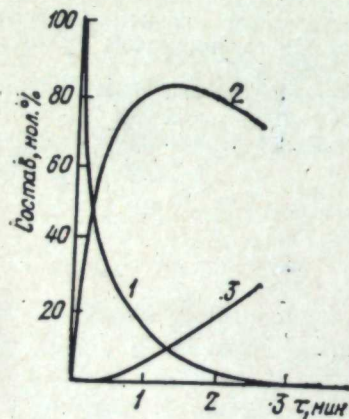


Рис. 1. Кинетические кривые процесса алкилирования фенола изобутиленом в присутствии HF при 20° С.  
1 — фенол; 2 — моно-трет-бутилфенолы; 3 — ди-трет-бутилфенолы.

обеспечивающей полную его конверсию. В процессе алкилирования отбирали пробы, которые после отделения HF и нейтрализации алкилата анализировали на хроматографе УХ-1 [3, 4]. Реакцию проводили при 15–30° С. Количество катализатора составляло 3–5 молей на 1 моль алкилируемого агента.

При изучении состава алкилата в зависимости от времени протекания реакции алкилирования фенола изобутиленом получены кинетические кривые (рис. 1). Характер кривых подтверж-

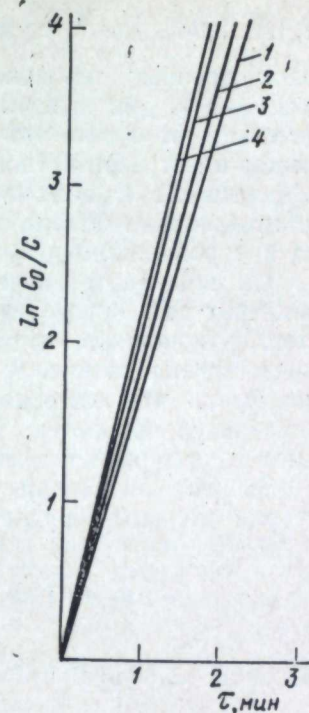


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы зависимости  $C_0/C$  от  $\tau$  при алкилировании фенола изобутиленом.

1 — 15, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30° С.

дает ранее полученные данные о том, что эта реакция является последовательной.

Определение порядка реакции  $N$  по формуле Вант-Гоффа [5]

$$N = \frac{\frac{dC_1}{dt_1} - \frac{dC_2}{dt_2}}{\bar{C}_1 - \bar{C}_2}$$

дало величину  $N$ , близкую к 1.

Для реакций первого порядка константу скорости первой ступени процесса  $k_1$  можно определять по фенолу, концентрация которого в системе уменьшается с течением времени. Для этого использовалась известная формула [6]

$$k_1 = \ln \frac{C_0}{C} \cdot \frac{1}{\tau},$$

где  $C_0$  — начальная концентрация фенола;  $C$  — концентрация свободного фенола, оставшегося в системе ко времени  $\tau$ . Зависимость  $\ln \frac{C_0}{C}$  от  $\tau$  определена при 15, 20, 25 и 30° С (рис. 2). По тангенсу угла наклона этих прямых к оси абсцисс найдены константы скорости  $k_1$  для указанных температур (1,748; 1,957;



2,165; 2,268 мин<sup>-1</sup>, соответственно). Зависимость  $\ln \frac{C_0}{C}$  от  $\tau$  для рассмотренных температур является линейной, следовательно, значение  $k_1$  для каждой из них — величина постоянная. Это свидетельствует о том, что реакция алкилирования фенола изобутиленом имеет первый порядок по фенолу. Константа  $k_1$  является эффективной и включает в себя не только константу скорости алкилирования фенола до моно-*трет*-бутилфенолов, но и процесса диспропорционирования моно-*трет*-бутилфенолов.

По найденным значениям констант скорости при различных температурах определена эффективная энергия активации. Зависимость константы от температуры в аррениусовских координатах представлена на рис. 3. Линейная зависимость  $\ln k_1$  от  $1/T$  показывает, что энергия активации в пределах рассмотренных температур постоянна. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс характеризует величину энергии активации (4,05 ккал/моль).

Энергия активации была рассчитана также с использованием теории активных соударений [7]

$$k_1 = 2,739 \cdot 10^{25} \sigma^2 \sqrt{T \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

Здесь  $E = 2,303RT \left( \lg \frac{2,739 \cdot 10^{25}}{k_1} + \lg \sqrt{T \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}} \right)$ ;  $\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$  —

средний диаметр реагирующих молекул (равен  $5 \cdot 10^{-8}$ );  $M_1, M_2$  — молекулярный вес компонентов, вступающих в реакцию ( $M_1 = 94, M_2 = 56$ ). При алкилировании фенола изобутиленом при 20°С  $k_1 = 3,26 \cdot 10^{-2}$  сек<sup>-1</sup>. Находим, что  $E = 17,1$  ккал/моль.

Сравнивая полученные результаты, видим, что значение эффективной энергии активации, определенное экспериментальным путем, ниже рассчитанного с применением теории активных соударений. Это свидетельствует о том, что процесс алкилирования фенола изобутиленом протекает через образование промежуточного активированного комплекса [8].

Для того чтобы сравнить реакционную способность бензола и фенола при алкилировании их изобутиленом в присутствии фтористого водорода, исходным продуктом была взята бинарная смесь бензола и фенола.

Опыты проводили при 20°С в течение 15 мин при молярных соотношениях исходных компонентов — бензол : фенол : CCl<sub>4</sub> : изобутилен : HF = 1,0 : 1,0 : 1,83 : (0,6 — 1,0) : 6.

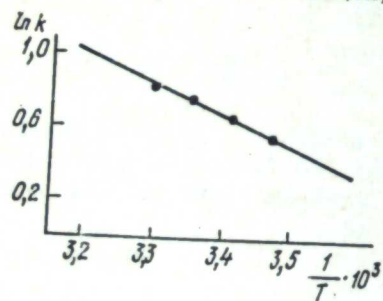


Рис. 3. Зависимость константы скорости от температуры в аррениусовских координатах при алкилировании фенола изобутиленом.

Состав алкилата, полученного в результате алкилирования бинарной смеси бензол — фенол, мол. доли:

	Загружено	Получено
Бензол . . . . .	0,5	0,417
Монобутилбензолы . . . . .	—	0,043
Дибутылбензол . . . . .	—	0,026
Фенол . . . . .	0,5	0,318
Монобутилфенолы . . . . .	—	0,193

Относительную реакционную способность  $r$  определяли по формуле [9]

$$r = \frac{k_{\Phi}}{k_G} = \frac{\lg \frac{A}{A_0}}{\lg \frac{B}{B_0}}$$

где  $A$  и  $A_0, B$  и  $B_0$  — исходные и конечные количества фенола и бензола;  $k_{\Phi}$  и  $k_G$  — константы соответствующих скоростей алкилирования. Относительная реакционная способность при алкилировании фенола изобутиленом равна 3,28. Принимая константу скорости алкилирования фенола за единицу, можно сделать вывод о реакционной способности бензола в процессе алкилирования изобутиленом в присутствии фтористого водорода.

При алкилировании бензола изобутиленом найдена зависимость состава алкилата от молярного соотношения изобутилен : бензол  $n$  (рис. 4). Это позволило рассчитать соотношения констант скорости отдельных ступеней алкилирования, протекающего с образованием моно-, ди- и три-*трет*-бутилбензолов. При 20°С найдено следующее соотношение констант скоростей  $k_1^6 : k_2^6 : k_3^6 = 1,0 : 1,8 : 0,07$ .

Используя найденную выше величину константы скорости алкилирования фенола изобутиленом ( $k_1 = 1,957$  мин<sup>-1</sup>) и данные по конкурирующим реакциям, находим величину эффективных констант скоростей отдельных ступеней процесса алкилирования бензола изобутиленом ( $k_1^6, k_2^6$  и  $k_3^6$ , соответственно, равны

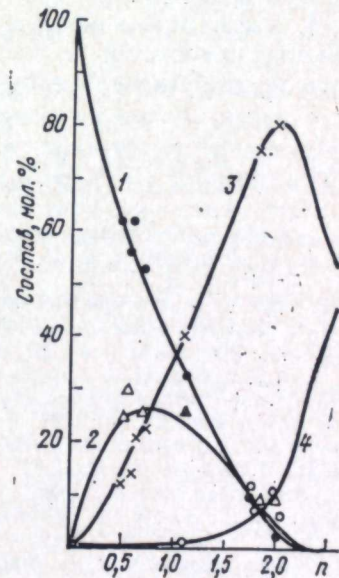


Рис. 4. Зависимость состава алкилата от молярного соотношения изобутилен : бензол. 1 — бензол; 2—4 — изопропилбензол (2 — моно-, 3 — ди-, 4 — три-).

0,606; 1,090 и 0,042 мин<sup>-1</sup>). При сравнении этих величин с константами скорости алкилирования фенола видно, что замещение одного из атомов водорода в ароматическом ядре бензола значительно **повышает** его активность в реакции алкилирования и константа скорости алкилирования *трет*-бутилбензола становится более близкой по величине к таковой фенола. Введение следующей *трет*-бутильной группы в молекулу бензола, так же как и введение второй *трет*-бутильной группы в ядро фенола, в силу стерических препятствий затруднено.

Полученные данные, а также найденные ранее количественные характеристики скоростей реакций бромирования [10] и дейтеробмена [11] фенола и бензола подтверждают положение о более высокой реакционной способности фенола по сравнению с бензолом.

#### Выводы

1. Определены эффективные константы скорости  $k_1$  в процессе алкилирования фенола изобутиленом при 15—30°С.
2. Рассчитана энергия активации процесса алкилирования фенола изобутиленом. Небольшая величина ее свидетельствует о протекании реакции алкилирования через образование промежуточных комплексов.
3. Найдена реакционная способность фенола по отношению к бензолу при алкилировании изобутиленом в присутствии фтористого водорода.
4. Рассчитана константа скорости  $k_1$  и найдено соотношение констант скоростей последовательной реакции алкилирования бензола изобутиленом в присутствии фтористого водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Плюснин. Химическая переработка нефтяных углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 396.
2. А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова. Хим. пром-сть, 1965, 12, 887.
3. А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, М. И. Зеленцова, В. И. Коренский, З. М. Музалевская. Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР), стр. 70.
4. Г. И. Якунина, А. П. Лысенко, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова, И. В. Бутина. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАИ СССР, 1968, вып. 16, стр. 26.
5. А. В. Раковский. Введение в физическую химию. М., ОНТИ, 1938.
6. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1969.
7. А. И. Бродский. Физическая химия, т. II. М., Госхимиздат, 1944.
8. А. В. Топичев, С. В. Завгородний, В. Г. Крючков. Реакция алкилирования органических соединений олефинами. М., Изд-во АН СССР, 1962.
9. J. W. Sprauer, J. H. Simons. J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 648.
10. P. W. Robertson, P. V. D. de La Mare, V. E. Swedlund. J. Chem. Soc., 1953, 782.
11. К. К. Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений. М., ИЛ. 1959.

А. П. ЛЫСЕНКО, Г. И. ЯКУНИНА, М. И. ЗЕЛЕНЦОВА

## ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ БУТИЛФЕНОЛОВ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ ФЕНОЛА БУТЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

Ранее нами [1,2] были изучены процессы алкилирования фенола изобутиленом и *н.* бутеном с использованием в качестве катализатора фтористого водорода. Найденны оптимальные условия образования бутилфенолов различной степени замещения до исчерпывающего алкилирования и выведены кинетические уравнения состава алкилата в зависимости от молярного соотношения исходных компонентов.

Для многих процессов органического синтеза важно иметь алкилфенолы определенного изомерного строения и чаще всего параизомеры. В данном случае такими продуктами являются пара-*трет*- и пара-*втор*-бутилфенолы, нашедшие широкое применение [3,4].

В настоящей работе поставлена задача изучить изомерный состав бутилфенолов, образующихся при алкилировании фенола бутенами в присутствии фтористого водорода, и выявить возможность повышения выхода параизомера. С этой целью алкилаты, полученные при алкилировании фенола изобутиленом и *н.* бутеном, пофракционно и в целом подвергали исследованию методом газожидкостной хроматографии на приборе ЛХМ-7а. Использовалась колонка из нержавеющей стали длиной 3 м, диаметром 4 мм, которая была заполнена инзенским огнеупорным кирпичом (размер зерен 0,25—0,50 мм) с 15% полиметилфенилсилоксана молекулярной массы, равной 2300. Работа хроматографа проводилась при 200°С (подача гелия 30 мл/мин; величина вводимой пробы 0,001—0,002 г). Примененная жидкая неподвижная фаза позволила с достаточной эффективностью разделять не только отдельные алкилфенолы, но и их изомеры. Идентификацию проводили по чистым веществам.

Приводим данные о составе алкилатов, полученных алкилированием фенола изобутиленом и *н.* бутеном при различных молярных

Таблица 1

Состав алкилата при алкилировании фенола изобутиеном, вес. %

n	Фенол	трет-Бутиловый эфир фенола	Моно-трет-бутилфенолы		Ди-трет-бутилфенолы		Три-трет-бутилфенол	Полимеры	трет-Бутиловый эфир моно-трет-бутилфенола
			орто-	пара-	2,6-	2,4-			
0,33	57,16	—	2,24	38,10	—	2,50	—	—	—
0,62	28,20	—	Следы	71,40	—	0,40	—	—	—
0,66	26,60	—	5,10	64,00	—	4,30	—	—	—
0,72	21,50	—	2,80	71,40	—	4,30	—	—	—
0,86	13,90	—	3,20	73,65	—	9,25	—	—	—
0,97	7,50	—	3,40	77,70	—	11,40	—	—	—
1,01	5,95	2,80	1,90	75,50	—	12,00	—	—	—
1,15	6,40	—	Следы	65,10	—	12,40	8,90	—	1,85
1,29	6,80	1,20	»	53,00	3,70	16,30	10,70	0,90	7,20

Таблица 2

Состав алкилата при алкилировании фенола н. бутеном, вес. %

n	Фенол	Моно-втор-бутилфенол		Ди-втор-бутилфенол			Три-втор-бутилфенол	Полимер
		орто-	пара-	2,6-	2,4-	2,5-		
0,180	73,9	13,3	9,6	0,7	1,7	0,2	0,6	—
0,475	48,3	16,9	19,4	4,1	8,6	2,1	0,5	—
0,832	24,3	28,0	21,3	5,4	15,1	3,2	2,7	—
1,030	19,1	20,1	18,7	8,9	19,0	7,9	6,3	—
1,285	10,3	22,0	17,0	9,3	27,8	4,0	9,6	—
1,62	4,5	12,1	15,4	10,5	27,7	7,1	20,0	2,7
2,64	0,7	1,7	3,9	8,2	18,6	9,1	50,9	6,8
2,92	0,7	1,0	1,7	7,5	16,5	4,5	59,3	8,8

Таблица 3

Изменение изомерного состава моно-втор-бутилфенолов в зависимости от времени контакта с HF, вес. %

Исходный продукт	15 мин	1 ч	4 ч	8 ч
Ортоизомер (100%) . . .	86,2	86,0	86,0	86,0
Параизомер . . . . .	13,8	14,0	14,0	14,0
Ортоизомер . . . . .	—	—	—	—
Параизомер (100%) . . .	100,0	100,0	100,0	100,0

соотношениях  $n$  исходных компонентов (табл. 1, 2). Больших отклонений в соотношении изомеров моно- и дибутилфенолов не наблюдалось. Следовательно, изомерный состав бутилфенолов постоянен и не зависит от исходного молярного соотношения компонентов.

В моно-трет-бутилфенолах содержание параизомера — наиболее ценного продукта — приближается к 100% (см. табл. 1). Ди-трет-бутилфенольная фракция состоит из 2,4-изомера. При больших молярных соотношениях в алкилатах обнаруживаются три-трет-бутилфенолы, эфиры фенола, эфиры моно-трет-бутилфенола и полимеры.

При алкилировании фенола н.бутиеном в ароматическое ядро вступает вторичная бутильная группа, которая менее разветвлена, чем третичная. В силу этого появляется большая вероятность ее вступления в ортоположение к гидроксильной группе. И действительно, в этом случае содержание ортоизомера значительно возрастает (50% от монобутилфенольной фракции). Распределение изомеров во фракции ди-втор-бутилфенолов примерно следующее: 2,6-, 2,4- и 2,5-, соответственно, 25, 65 и 10%. Три-втор-бутилфенол состоит нацело из 2,4,6-изомера. Последнее говорит о том, что 2,5-изомер в процессе алкилирования, очевидно, подвергается изомеризации.

Таким образом, при алкилировании фенола изобутиеном получается довольно чистый параизомер с высоким выходом, который может непосредственно употребляться в различных органических синтезах. В моно-втор-бутилфеноле содержится до 50% ортоизомера, на образование которого непродуцируемо расходуется значительное количество олефина. Следовало выяснить возможность проведения изомеризации орто-втор-бутилфенола в параизомер, совместив этот процесс с основным производством получения алкилфенолов с применением одного катализатора.

В литературе имеются сведения о применении различных катализаторов для изомеризации алкилфенолов:  $AlCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , соли фтора, окислы циркония, бериллия, кремния, различные глины и т. д. [5]. Однако процессы с использованием этих катализаторов обычно протекают при повышенных температурах, сопровождаются взаимодействием с катализатором (например, сульфирование), осмолением продуктов, необходимостью фильтрации и промывки продуктов. Известны данные о возможности изомеризации орто-втор-аралкилфенола в параизомер в присутствии фтористого водорода [6].

Фтористый водород имеет целый ряд преимуществ перед другими катализаторами [1, 2]. Опыты проводили в следующем порядке: орто-втор-бутилфенол смешивали в стальном реакторе с четыреххлористым углеродом в весовом соотношении 1 : 3, затем в реактор при перемешивании подавали 96—98%-ный фтористый водород в количестве 3 молей на 1 моль ортоизомера. Реакция изомеризации проходила при комнатной температуре и атмосферном

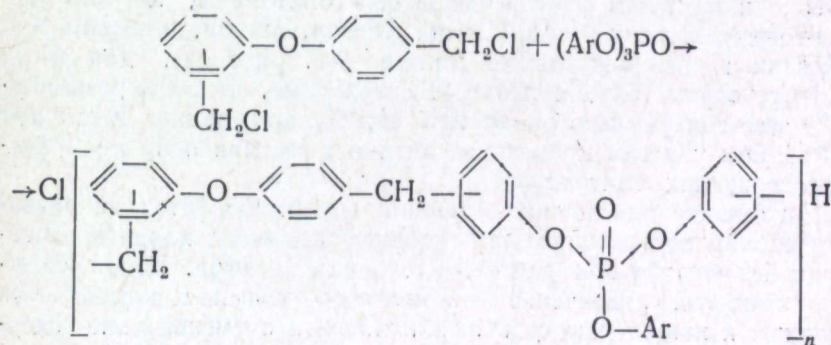
УДК 547.563.4'563.3+547.262.4'118:542.953,5

К. А. ЧАРУШНИКОВ, М. А. БУЛАТОВ, С. С. СПАССКИЙ

## СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОКСИДА И ТРИАРИЛФОСФАТОВ

Реакция Фриделя — Крафта может быть использована для синтеза ароматических реакционноспособных олигомеров [1]. В литературе имеются указания [2] на возможность применения ее для получения фосфорсодержащих полимеров при совместной поликонденсации хлорметилованных ароматических соединений с триарилфосфатами. Эти соединения имеют незамещенные активированные положения в фенильных ядрах и поэтому могут участвовать в реакциях алкилирования. Однако конкретные данные по условиям проведения такой реакции отсутствуют. С другой стороны, от введения фосфора в олигомер следует ожидать повышения огнестойких свойств продуктов, полученных на основе таких фосфорсодержащих олигомеров.

Цель данной работы — нахождение оптимальных условий совместной поликонденсации хлорметилованных производных дифенилоксида с трикрезилфосфатом, трифенилфосфатом и их хлорметилованными производными, а также с дифенилпентахлорфенилфосфатом. Образование фосфорсодержащих олигомеров в общем виде можно представить следующим образом:



где R=H или CH<sub>3</sub>; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>.

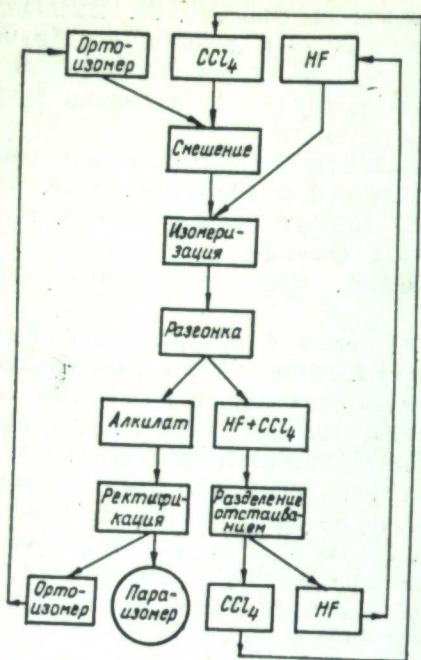


Схема процесса получения пара-*терт*-бутилфенола.

Приводим схему получения пара-*терт*-бутилфенола методом фтористоводородной изомеризации ортоизомера (см. рисунок). Она проста в исполнении и эксплуатации и может быть рекомендована для промышленного внедрения.

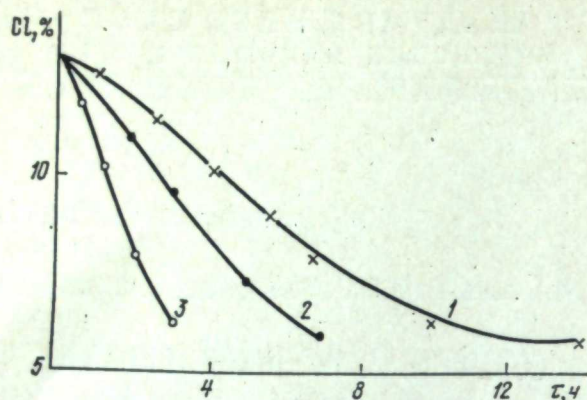
### Выводы

1. Изучен изомерный состав бутилфенолов при алкилировании фенола изобутиеном и н.бутиеном. Выход пара-*терт*- и пара-*втор*-бутилфенолов составляет, соответственно, 95,4 и 49,3 вес.% от фракции моноалкилфенола.
2. Предложен способ получения пара-*терт*-бутилфенола из ортоизомера изомеризацией в присутствии фтористого водорода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова. Хим. пром-сть, 1965, 12, 7.
2. А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова. Нефтехимия, 1968, 8, 1, 42.
3. В. И. Исагулянц. Хим. пром-сть, 1958, 2, 20.
4. П. С. Белов, Люй Чао-Ци, В. И. Исагулянц. Там же, 1962, 7, 14.
5. В. А. Коптюг. Изомеризация ароматических соединений. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963.
6. Пат. США № 25114347. Цит. по Ch. A., 1951, 45, 658.
7. Авт. свид. № 225887 (1968).

давлении [7]. Катализат из реактора подавали в стальной куб, где при 150—175°С отгоняли HF и CCl<sub>4</sub>. Освобожденный от HF и CCl<sub>4</sub> алкилат разгоняли на ректификационной колонне в 30 т.т. Отбирали фракции: ортоизомера 220—228°С и параизомера 228—235°С. Фракцию ортоизомера возвращали на изомеризацию. Выход пара-*втор*-бутилфенола при протекании процесса изомеризации в течение 15 мин достигает 14 вес.% от исходного ортоизомера за один проход (табл. 3). К этому же времени наступает равновесие в составе алкилата, которое не нарушается при увеличении длительности процесса до 8 ч. Получаемый пара-*втор*-бутилфенол не содержит фтора и имеет физико-химические константы, соответствующие литературным данным [2].



Зависимость содержания хлора в реакционной смеси от времени поликонденсации хлорметилированных производных дифенилксида с трикрезилфосфатом при молярном соотношении 1:1 в присутствии различных количеств ортофосфорной кислоты.

1 — 6,0%, 125° С; 2 — 8,0%, 125° С; 3 — 10,0%, 150° С.

Ранее нами показано [1], что наиболее мягким и удобным катализатором для поликонденсации хлорметилированных ароматических углеводородов является  $ZnCl_2$ . Целесообразно было проверить пригодность этого катализатора в случае поликонденсации триарилфосфатов. Как показали экспериментальные данные, в этом случае  $ZnCl_2$  непригоден. В присутствии различных количеств этого катализатора при осуществлении процесса как в расплаве, так и в различных растворителях (нитробензол, дихлорэтан) при сравнительно низких глубинах превращений (20—35%) часто наблюдалось гелеобразование и, самое главное, содержание фосфора в продуктах конденсации было незначительно (до 0,3%). Триарилфосфаты не вступали в реакцию совместной поликонденсации. Нам удалось провести этот процесс с контролируемой скоростью в присутствии более мягкого катализатора — ортофосфорной кислоты. В ее присутствии удается вести реакцию достаточно глубоко и получать фосфорсодержащие олигомеры, хорошо растворимые в обычных растворителях (бензол, толуол, диоксан). Как показали экспериментальные данные (см. рисунок), для более быстрого осуществления процесса необходимо, чтобы в реакционной массе содержалось около 10%  $H_3PO_4$ , а реакцию вести при 150° С. Эти условия приняты за оптимальные при получении фосфорсодержащих олигомеров.

Применение для поликонденсации триарилфосфатов не позволяет варьировать в широких пределах содержание хлора в олигомерах без ущерба присутствующего в них фосфора. Как и следовало ожидать, увеличение молярного соотношения компонентов приводит к повышению содержания хлора и к уменьшению содержания фосфора (табл. 1).

Таблица 1

Совместная поликонденсация хлорметилированного дифенилксида с триарилфосфатами

Компоненты совместной конденсации	Молярное соотношение компонентов	Глубина превращения по хлору, %	Время реакции, мин.	Содержание фосфора, %		Содержание хлора, %	
				най-дено	вычислено	най-дено	вычислено
Трикрезилфосфат и хлорметилированный дифенилксид . . . . .	1:1	52	170	2,71	5,02	4,00	3,9
	1:2	50	150	2,58	3,57	6,22	5,1
	1:3	53	120	2,41	2,78	7,05	6,7
Трифенилфосфат и хлорметилированный дифенилксид . . . . .	1:1	60	200	3,05	5,38	4,05	4,0
Дифенилпентахлорфенилфосфат и хлорметилированный дифенилксид . . . . .	1:2	41	230	2,07	3,1	10,85	22,0
Хлорметилированный трикрезилфосфат и хлорметилированный дифенилксид	1:1	51	215	4,32	4,66	6,86	8,5
	1:2	52	200	3,15	3,48	7,40	9,3
Хлорметилированный трифенилфосфат и хлорметилированный дифенилксид . . . . .	1:2	47	235	3,56	3,54	7,80	9,9

Таблица 2

Хлорметилирование триарилфосфатов

Молярное соотношение на 1 моль фосфата							Содержание хлора в продукте, %
$CH_3O$	Катализатор	Колич. катализатора, %	Растворитель	Колич. растворителя, %	Время реакции, ч	Температура, °С	
Трикрезилфосфат							
6	$H_3PO_4$	3,00	$CH_3COOH$	5,0	30	100	5,0
12	»	8,4	»	20,9	34	100	13,0
12	»	8,4	»	20,9	40	100	17,1
9	$SnCl_4$	1,5	$CCl_4$	3,7	10	45	7,2
12	»	1,5	»	5,1	2	55	9,5
12	»	1,5	»	5,1	7	55	19,1
Трифенилфосфат							
7,2	$H_3PO_4$	5,0	$CH_3COOH$	12,5	20	100	3,2
12	»	8,4	»	20,9	26	100	7,8
12	»	8,4	»	20,9	36	100	9,5
9	$SnCl_4$	1,1	$CCl_4$	3,7	12	60	10,0
12	»	1,5	»	5,1	12	55	17,0

Для того чтобы добиться большего разнообразия в строении олигомеров, мы осуществляли хлорметилирование трикрезилфосфата и трифенилфосфата. Литературные данные о реакции хлорметилирования триарилфосфатов отсутствуют. Поэтому нами были разработаны условия хлорметилирования этих соединений с использованием известных методов. По первому способу (способ Кембрана — [3]) хлорметилирование осуществляли в смеси параформа и соляной кислоты в присутствии ортофосфорной и уксусной кислот. По второму способу [4] хлорметилирование осуществляли комплексом, получаемым при смешении  $\text{SnCl}_4$  и параформа в четыреххлористом углероде при непрерывном пропускании сухого тока  $\text{HCl}$ . Найденные условия реакции представлены в табл. 2. В зависимости от условий реакции образуются продукты с различным содержанием хлора.

ИК-спектры подтверждают строение хлорметилированных триарилфосфатов. Так, в области  $1300 \text{ см}^{-1}$  наблюдается полоса поглощения, характерная для валентных колебаний связи  $\text{P}=\text{O}$ , а полосы поглощения в области  $1190$  и  $1030 \text{ см}^{-1}$  указывают на наличие связи  $\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$ . Хлорметилирование осуществляется в кислой среде, поэтому мы исследовали возможность образования побочных продуктов кислотного гидролиза в процессе реакции. Трифенилфосфат обрабатывали в аналогичных условиях, что и при хлорметилировании (по способу Кембрана), но без добавления параформа. Хроматографическое исследование продуктов этой реакции показало присутствие лишь следов фенола, т. е. в найденных условиях хлорметилирования кислотный гидролиз фосфатов практически не происходит. Последнее подтверждается также исследованием ИК-спектров фосфорсодержащих соединений. Так, в области  $2700-2560 \text{ см}^{-1}$  спектра хлорметилированного трифенилфосфата отсутствует полоса поглощения, характерная для  $\text{P}-\text{OH}$ -связи [5].

В результате реакции хлорметилирования триарилфосфатов образуется смесь соединений с различным содержанием групп  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Выделить индивидуальные производные вакуумной разгонкой не представляется возможным из-за деструкции соединений по реакционноспособным хлорметильным группам. Поэтому при поликонденсации использовали смеси хлорметильных соединений, характеризовавшиеся средним содержанием активного хлора. При исследовании поликонденсации хлорметилированных производных триарилфосфатов и дифенилоксида выяснилось, что процесс осуществляется в аналогичных условиях, что и для не хлорметилированных арилфосфатов. Для проведения реакции примерно до одной глубины в случае хлорметилированных фосфатов требуется более продолжительное время. При сравнении элементарного состава олигомеров с теоретическим содержанием фосфора и хлора на звено олигомера, рассчитанным по составу исходной реакционной смеси, видно, что при поликонденсации триарилфосфатов с хлорметилированным дифенилоксидом содержание фосфора ос-

тается почти постоянным и значительно ниже теоретического при различных молярных соотношениях компонентов, в то время как содержание хлора возрастает.

Это указывает на то, что состав олигомера в большей степени обогащен дифенилоксидными звеньями, чем фосфатными, т. е. хлорметилированный дифенилоксид в большей степени конденсируется сам с собой, чем с фосфатами. Введение  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы в триарилфосфаты приводит к тому, что последние приобретают способность алкилировать ядра дифенилоксида, и олигомеры образуются с большим содержанием фосфора и хлора. Даже при использовании монохлорметилированных триарилфосфатов (см. табл. 1) образуются олигомеры с содержанием фосфора, близким к теоретическому. Очевидно, что использование ди- и трихлорметильных производных фосфатов позволит в более широких пределах варьировать содержание хлора и фосфора в полученных олигомерах.

Элементарный анализ и ИК-спектры подтверждают присутствие фосфора в олигомерах. Так, полоса поглощения в области  $1296 \text{ см}^{-1}$  характеризует валентные колебания  $\text{P}=\text{O}$ -связи [5].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные материалы.** Растворители (четырёххлористый углерод, дихлорэтан, нитробензол, бензол) использовали марки «ч.д.а.». Метанол марки «х.ч.» перед употреблением перегоняли. Катализаторы  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  использовали марки «ч» и «ч.д.а.», соответственно.  $\text{ZnCl}_2$  прокачивали 15—20 мин при  $350-400^\circ\text{C}$  и растворенным применяли в абсолютном эфире. Кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$  и параформ применяли марки «х.ч.». Трикрезилфосфат — лабораторный для хроматографии. Трифенилфосфат синтезировали из  $\text{POCl}_3$  и фенола по известной методике [6]. Смесь хлорметилированных производных дифенилоксида с содержанием 23—24% хлора получали по методике [7].

#### Хлорметилирование триарилфосфатов в присутствии $\text{SnCl}_4$ (А) и $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Б)

**А.** Хлорметилирующий комплекс готовили в стеклянном реакторе с обратным холодильником и мешалкой, как описано в работе [4], из 36,0 г (1,2 моля) параформа; 39,0 г (0,15 моля) в 50 мл  $\text{CCl}_4$  при интенсивном пропускании сухого  $\text{HCl}$ . После образования комплекса при энергичном перемешивании приливали по каплям 36,8 г (0,1 моля) трикрезилфосфата в течение 25—30 мин; температуру повышали до  $55^\circ\text{C}$  и вели процесс в течение 2 ч. Затем реакционную смесь переносили в делительную воронку и отделяли отработанный комплекс. Верхний слой растворяли в бензоле и несколько раз (2—3) обрабатывали 2—5%-ным раствором  $\text{HCl}$ , затем 0,5—1%-ным раствором соды (эту операцию следует

проводить по возможности быстрее, во избежание щелочного гидролиза фосфатов) и водой до нейтральной реакции. Бензольный раствор продукта сушили над прокаленным  $MgSO_4$  и отгоняли растворитель. В результате получено 27,3 г (84,0%) темно-красной жидкости. Содержание хлора в продукте 9,5% (8,57% вычислено для монохлорметилтрикрезилфосфата).

Остальные хлорметилированные производные трикрезилфосфата и трифенилфосфата (см. табл. 1)) получали аналогичным образом.

Б. Смесь Кемброна готовили, как описано в работе [3]. В стеклянный реактор с мешалкой и обратным холодильником помещали 300 см<sup>3</sup> этой смеси (1,2 моля параформа) и 36,8 г (0,1 моля) трикрезилфосфата и вели реакцию при 100° С в течение 34 ч при непрерывном пропускании HCl. По окончании процесса смесь переливали в делительную воронку и разбавляли избытком воды, после чего хлорметилированные продукты, находящиеся в нижнем слое, отделяли, растворяли в бензоле и обрабатывали, как описано в предыдущем опыте, за исключением обработки 2—5%-ным раствором HCl. Получили 27,0 г (80,0%) жидкости, окрашенной в вишневый цвет. Содержание хлора в продукте 13,0% (8,57% вычислено для монохлорметилтрикрезилфосфата). Остальные хлорметилированные производные арилфосфатов (см. табл. 1) получали аналогичным способом.

Совместная поликонденсация хлорметилированных производных дифенилоксида с триарилфосфатами, обработка и выделение фосфорсодержащих олигомеров осуществлялись аналогично, как описано нами ранее [1], за исключением того что в этом случае обогрев реакционной массы проводили на металлической бане, а бензольный раствор полученного олигомера обрабатывали 2%-ным раствором соды.

Авторы признательны А. В. Подольскому за предоставление дифенилпентахлорфенилфосфата и проведение хроматографического исследования.

### Выводы

1. Исследована совместная поликонденсация хлорметилированных производных дифенилоксида с производными триарилфосфатов.

2. На ранних глубинах превращения  $ZnCl_2$  вызывает гелеобразование. В присутствии ортофосфорной кислоты происходит поликонденсация в мягких условиях.

3. Проведено хлорметилирование трикрезилфосфата и трифенилфосфата.

4. В реакциях совместной поликонденсации с хлорметилированным дифенилоксидом использованы хлорметильные производные триарилфосфатов.

### ЛИТЕРАТУРА

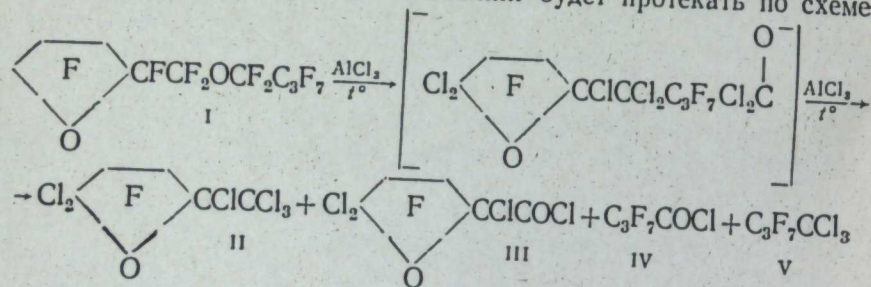
1. К. А. Чарушников, М. А. Булатов, С. С. Спасский, З. С. Пургина. Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР), стр. 98.
2. Л. Филлипс. Хим. и технол. полимеров, 1965, 11, 13.
3. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, М. Г. Краковяк. Хим. наука и пром. 1958, 2, 287.
4. Н. Г. Голивец. Науч. зап. Одесского политехн. ин-та, 1963, 50, 88.
5. Л. Белами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
6. W. Gibson, C. R. Henshaw, J. V. Rauman. Англ. пат. № 322036. Цит. по Ch. Zbt., 1930, 1, 1369.
7. М. Г. Руденко, И. Г. Турянчик. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 11, 2067.

УДК 547.722,116

И. П. КОЛЕНКО, Н. А. РЯБНИН

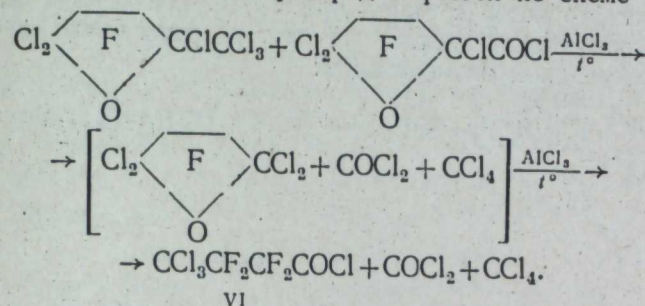
## ГАЛОИДФУРАНЫ. IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОСТЫХ ПЕРФТОРЭФИРОВ И ТРЕТИЧНЫХ ПЕРФТОРЭФИРОАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫЙ ЦИКЛ, С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

В работах [1, 2] изучено взаимодействие простых алифатических и циклических перфторэфиров с хлористым алюминием. Позднее [3] осуществлено взаимодействие третичных перфтораминов с хлористым алюминием. Представляло интерес изучить реакцию взаимодействия перфторсоединений, содержащих одновременно в своей структуре фрагменты алифатического и циклического простого эфира, с кислотами Льюиса. Настоящая работа посвящена изучению реакции взаимодействия некоторых перфторэфиров и третичных перфторэфирамин, содержащих тетрагидрофурановый цикл, с хлористым алюминием и пятифтористой сурьмой. Исходя из структуры перфтортетрагидрофурфурилалкиловых эфиров и принимая во внимание работу [2], можно предположить, что реакция взаимодействия перфтортетрагидрофурфурилбутилового эфира (I) и хлористого алюминия будет протекать по схеме



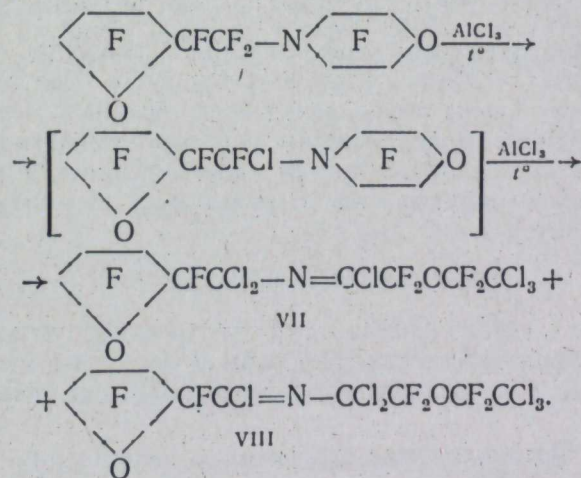
Изучение продуктов реакции показало, что при взаимодействии эфира I с хлористым алюминием образуются хлорангидрид перфтормасляной кислоты, ω,ω,ω-трихлоргептафторбутан и, несколько неожиданно, хлорангидрид ω,ω,ω-трихлортетрафтор-

масляной кислоты (VI) и четыреххлористый углерод. По-видимому, промежуточные соединения II и III в условиях реакции нестабильны и, претерпевая дальнейшее превращение, дают вещество VI, четыреххлористый углерод и фосген по схеме



Реакция третичных перфтораминов, содержащих тетрагидрофурановый цикл, с хлористым алюминием протекает уже при 70—100°С. Причем в этих условиях происходит селективный обмен галоидами только у углеродных атомов, связанных с азотом, что, по-видимому, объясняется активацией α-углеродных атомов за счет σ, ρ-сопряжения [3].

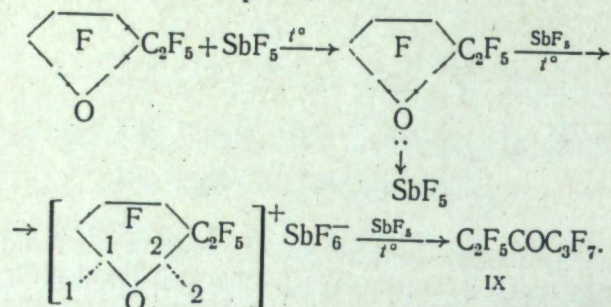
При взаимодействии α-перфтортетрагидрофурфурилпиперидина с хлористым алюминием образуется изомерная смесь ф-иминохлорида VII, VIII: N-(α, α-дихлоргептафторфурфурилиминохлорид)-ω, ω, ω-трихлоргексафторвалериановой кислоты и N-(α, α, ω, ω, ω-пентахлоргексафторамилиминохлорид)-перфтортетрагидрофурфурилкарбонной кислоты. Аналогично в результате реакции N-нонафторфурфурилоктаформорфолина с AlCl<sub>3</sub> образуются соответствующие ф-иминохлориды:



Строение соединений VII и VIII приписано на основании работ [2, 3], ИК-спектров и элементарного анализа. Для уста-

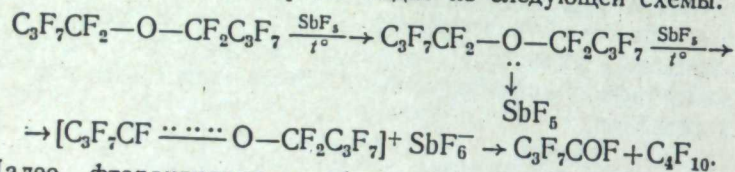


новления влияния природы кислоты Льюиса на характер расщепления эфиров изучено взаимодействие  $\alpha$ -перфторалкилтетрагидрофурана и простого перфторэфира с пятифтористой сурьмой. Как показали опыты, взаимодействие  $\alpha$ -перфторэтилтетрагидрофурана с пятифтористой сурьмой при 220°С приводит к образованию перфторпропилэтилкетона за счет разрыва связи по 1—1 и внутримолекулярной изомеризации:



Наряду с соединением IX получены фторуглероды и фторкислоты. Образование последних двух объясняется разрывом связи по 2—2 и последующим взаимодействием со  $\text{SbF}_5$ .

Взаимодействие перфтордибутилового эфира с пятифтористой сурьмой приводит к образованию фторуглеродов, которые в основном состоят из перфторбутана и перфторпропана. Образование указанных соединений хорошо видно из следующей схемы:



Далее фторангидрид перфтормасляной кислоты, реагируя с пятифтористой сурьмой, дает перфторпропан. Подтверждением предполагаемой схемы расщепления перфторэфиров может послужить проведенная реакция взаимодействия фторангидрида перфторкаприловой кислоты с пятифтористой сурьмой, в результате которой получен перфторгептан с выходом до 80—85% и карбонилфторид.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные перфтортетрагидрофураны, третичные перфторэфироамины и перфтордибутиловый эфир были получены электрохимическим методом и их константы соответствовали данным [1, 4].

#### Взаимодействие с хлористым алюминием

Перфтортетрагидрофурфурилбутиловый эфир. А. В автоклав из нержавеющей стали помещали 70,0 г (0,14 моля) соединения I,

37,0 г (0,28 моля)  $\text{AlCl}_3$ , 112 г  $\text{CCl}_4$  и нагревали при 200°С в течение 12 ч. После охлаждения автоклав вскрывали, продукт переносили в стакан, фильтровали, фильтрат промывали 10%-ным раствором  $\text{KOH}$ , сушили  $\text{MgSO}_4$  и фракционировали. Перегонкой выделили 10,3 г (22%) трихлорметилперфторбутана с т. кип. 95—97°,  $n_D^{20}$  1,3452 (по данным [5], т. кип. 96°,  $n_D^{25}$  1,3441). Щелочной раствор от промывки продуктов реакции подкисляли, экстрагировали диэтиловым эфиром, сушили  $\text{MgSO}_4$  и фракционировали. Фракционированием выделили 12,9 г (43%) перфтормасляной кислоты с т. кип. 117—119°,  $n_D^{20}$  1,2939 (по данным [6], т. кип. кислоты 119°,  $n_D^{25}$  1,2930).

Найдено, %: F 61,80; N 6,49.  
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7\text{ON}$ . Вычислено, %: F 62,50; N 6,58.

Вещество с т. пл. 206—208° представляло собой  $\omega, \omega, \omega$ -трихлортетрафтормасляную кислоту. Выход 25,1 г (68% от расчет.),  $n_D^{20}$  1,4142; т. пл. амида 125° (по данным [2], т. кип. кислоты 212°,  $n_D^{25}$  1,4132; т. пл. амида 126,5—127°).

Найдено, %: F 28,48; Cl 40,71; N 5,25.  
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{F}_4\text{ON}$ . Вычислено, %: F 28,95; Cl 40,60; N 5,33.

Б. Аналогично из 70 г соединения I и 37,0 г  $\text{AlCl}_3$  без применения растворителя получили 18,1 г жидких нейтральных продуктов, содержащих около 13%  $\text{CCl}_4$  (ГЖХ).

**N-Перфтортетрагидрофурфурилморфолин.** В колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещали 130,0 г (0,3 моля) N-перфтортетрагидрофурфурилморфолина, 108,0 г (0,8 моля) хлористого алюминия, 160 г  $\text{CCl}_4$  и кипятили смесь 7 ч. После соответствующей обработки фракционировали и получили 85,1 г (54%)  $\phi$ -иминохлорида (VII) с т. кип. 238—242°,  $n_D^{20}$  1,4073, ИК-спектр:  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1700  $\text{cm}^{-1}$  (по данным [7],  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1690—1640  $\text{cm}^{-1}$ ).

Найдено, %: Cl 36,70; F 35,80; N 2,52.  
 $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{F}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Вычислено, %: Cl 36,30; F 36,90; N 2,43.

**N-Перфтортетрагидрофурфурилпиперидин.** Аналогично из 159,0 г (0,3 моля) N-перфтортетрагидрофурфурилпиперидина, 130,0 г (0,8 моля)  $\text{AlCl}_3$  и 230 г  $\text{CCl}_4$  получено 106,0 г (56%)  $\phi$ -иминохлорида (VIII) с т. кип. 142—146°,  $n_D^{20}$  1,4145, ИК-спектр:  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1688  $\text{cm}^{-1}$  (по данным [7],  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1690—1640  $\text{cm}^{-1}$ ).

Найдено, %: Cl 35,50; F 39,10; N 2,44.  
 $\text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{F}_{13}\text{ON}$ . Вычислено, %: Cl 34,95; F 40,50; N 2,39.

#### Взаимодействие с пятифтористой сурьмой

**$\alpha$ -Перфторэтилтетрагидрофуран.** Смесь 31,6 г (0,1 моля)  $\alpha$ -перфторэтилтетрагидрофурана и 21,3 г (0,1 моля) пятифтористой

сурьмы нагревали при 200°С в течение 6 ч в никелевой ампуле. Ампулу охлаждали, вскрывали и фракционированием выделили 16,4 г (52%) перфторэтилпропилкетона (IX) с т. кип. 51—53° (по данным [8], т. кип. 52°).

Найдено, %: F 71,90.  
C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O. Вычислено, %: F 72,30.

Из 14,7 г соединения (IX) и 26 мл 40%-ного КОН получили смесь кислот, которая, по данным ГЖХ их метиловых эфиров, состоит из гептафтормасляной (70%) и пентафторпропионовой (30%) кислот.

**Перфтордибутиловый эфир.** В никелевую ампулу помещали 43,8 г (0,09 моля) перфтордибутилового эфира, 20,6 г (0,07 моля) SbF<sub>5</sub> и нагревали при 180°С в течение 5 ч. Получили 32,8 г (80%) смеси веществ с т. кип. 50°. По данным ГЖХ, в смеси содержится 45% перфторбутана и 35% перфторпропана.

**Фторангидрид перфторкаприловой кислоты.** В ампулу загружали 21,7 г (0,05 моля) фторангидрида перфторкаприловой кислоты, 13,7 г (0,06 моля) пятифтористой сурьмы и нагревали при 180°С в течение 1,5 ч. Ампулу охлаждали, и низкокипящие продукты барботировали через насыщенный раствор анилина в воде. В осадок выпадает дифенилмочевина. После перекристаллизации т. пл. 238° (из бензола) (по данным [9], т. пл. 240°С).

Найдено, %: N 12,67.  
C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Вычислено, %: N 12,60.

Из продуктов реакции перегонкой получили перфторгептан: выход 85%, т. кип. 81—83°,  $n_D^{20}$  1,2790 (по данным [10], т. кип. 82°,  $n_D^{26}$  1,272).

### Выводы

1. Изучено взаимодействие перфторэфиров и третичных перфтораминов, содержащих тетрагидрофурановый цикл, с хлористым алюминием. Главными продуктами реакции взаимодействия перфторэфиров являются перфторкарбоновые и трихлорметилперфторкарбоновые кислоты, перфтораминов — ф-иминохлориды.

2. При взаимодействии циклических простых перфторэфиров фуранового ряда с пятифтористой сурьмой происходит раскрытие цикла и перегруппировка с образованием перфторкетона.

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. D. Tiers. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 4837.
2. G. V. D. Tiers. Там же, 6703.
3. С. А. Мазалов, С. В. Соколов. Ж. общ. хим., 1966, 36, 1330.
4. Н. А. Рябинин, И. П. Коленко, Б. Н. Лундин. Там же, 1967, 37, 1229.
5. E. T. McBee, D. H. Campbell, C. W. Roberts. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3149.

6. A. R. Diesslin, E. A. Kauck, J. H. Simons. Пат. США № 2567011, 1951.
7. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
8. R. N. Haszeldine. J. Chem. Soc., 1953, 1749.
9. Справочник химика, т. II. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
10. W. K. R. Musgrave, F. Smith. J. Chem. Soc., 1949, 3021.

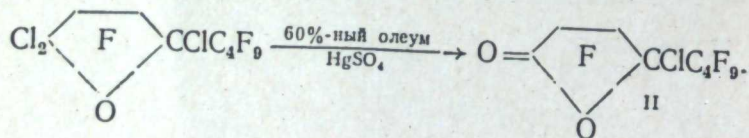
УДК 547.722'116

И. П. КОЛЕНКО, Н. А. РЯБИНИН

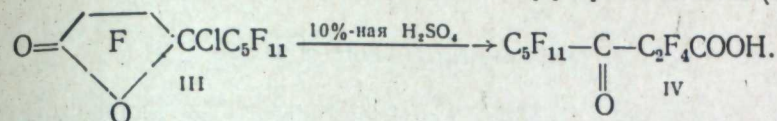
## ГАЛОИДФУРАНЫ. V. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АТОМОВ ХЛОРА В $\alpha$ -ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ПЕРФТОРТЕТРАГИДРОФУРАНОВ

В нашей работе [1] описано взаимодействие перфтортетрагидрофурфурилалкиловых эфиров и третичных перфтораминов, содержащих тетрагидрофурановый цикл, с хлористым алюминием. Анализ продуктов реакции показал, что третичные перфторамины, реагируя с хлористым алюминием, образуют  $\phi$ -иминохлориды. Перфтортетрагидрофурфурилалкиловые эфиры — продукты более глубокого химического превращения. Поскольку  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -трихлор- $\alpha'$ -перфторалкилтетрагидрофураны и  $\phi$ -иминохлориды оказались устойчивыми к действию хлористого алюминия, то интересно было изучить их реакционную способность по отношению к другим реагентам. Подвижность атомов хлора в первых соединениях изучалась путем сольволиза олеумом, восстановлением алюмогидридом лития, взаимодействием с фторирующими агентами, а во вторых — гидролизом крепкой серной кислотой при различных температурах.

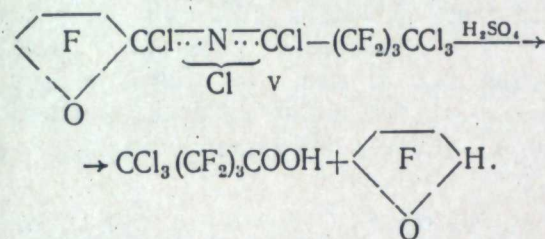
Изучение химических свойств  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -трихлор- $\alpha'$ -перфторалкилтетрагидрофуранов показало, что это довольно устойчивые соединения. Так, при длительном кипячении  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -трихлор- $\alpha'$ -перфторбутилтетрагидрофурана (I) с алкоголятом натрия в этаноле атомы хлора остаются незатронутыми. При действии олеума на соединение I при 150—190°C в присутствии солей двухвалентной ртути с хорошим выходом образуется  $\alpha$ -хлор- $\alpha'$ -перфторбутилбутиролактон (II):



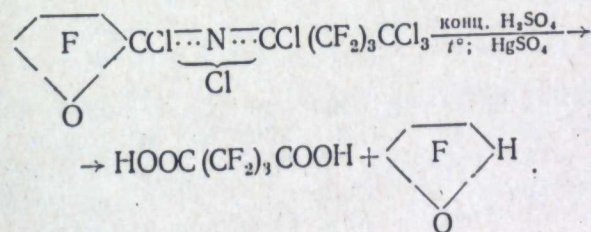
При снижении температуры реакции до 100—120°C образуются лишь следы лактона II. С более высоким выходом получен  $\alpha$ -хлор- $\alpha'$ -перфторамилбутиролактон (III) при сольволизе  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -трихлор- $\alpha'$ -перфторамилтетрагидрофурана. При действии на лактон III разбавленной серной кислотой образуется перфторкетокислота (IV):



Гидролиз  $\phi$ -иминохлорида (V)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 150—155°C приводит к образованию  $\omega, \omega, \omega$ -трихлоргексафторвалериановой кислоты и, вероятно, моногидрогептафторфурана. Образование последнего, по-видимому, происходит в результате гидролиза соединения V до  $\alpha$ -гептафторфуранкарбоновой кислоты, которая декарбоксилируется дает моногидрогептафторфуран:



При взаимодействии  $\alpha$ -моногидрогептафторфурана с  $\text{AlCl}_3$  получен хлорангидрид  $\omega, \omega, \omega$ -трихлортетрафтормасляной кислоты (выход 53%). Гидролиз соединения V в более жестких условиях (температура реакции 180—200°C, соль двухвалентной ртути) приводит к образованию гексафторглютаровой кислоты и  $\alpha$ -моногидрогептафторфурана:



С алюмогидридом лития соединение I гладко реагирует в эфирном растворе. Однако выделить свободный  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -тригидро- $\alpha'$ -перфторалкилтетрагидрофуран мы не смогли, так как при перегонке продукт быстро осмоляется. Возможно, что здесь имеет место образование фторфурановых производных за счет частичного дегидрогалогенирования, которые склонны к самопроизвольной полимеризации [2].

Атомы хлора не удается заменить на фтор при нагревании со  $\text{SbF}_3$  и  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов. Не действует на них до  $100^\circ\text{C}$  и пятифтористая сурьма. При более высокой температуре взаимодействие с ней вызывает полный обмен атомов хлора на фтор.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -трихлор- $\alpha'$ -перфторалкилтетрагидрофураны получены взаимодействием  $\alpha$ -перфторалкилтетрагидрофуранов с хлористым алюминием, согласно методике [3].

**$\alpha, \alpha, \alpha'$ -Трихлор- $\alpha'$ -перфторбутилтетрагидрофуран (I).** Во вращающийся автоклав из нержавеющей стали помещали 88,7 г (0,2 моля)  $\alpha$ -перфторбутилтетрагидрофурана, 34,2 г (0,25 моля)  $\text{AlCl}_3$ , 110 г  $\text{CCl}_4$  и нагревали при  $200^\circ\text{C}$  в течение 14 ч. После охлаждения автоклав вскрывали, содержимое фильтровали под давлением, фильтрат промывали 10%-ным раствором  $\text{KOH}$ , сушили  $\text{MgSO}_4$  и фракционировали. Перегонкой выделили 55,4 г (56%) соединения I с т. кип.  $168-169^\circ/743$  мм,  $n_D^{20}$  1,3498, ИК-спектр:  $\nu_{\text{C-Cl}}$ — $\nu_{\text{C-Cl}}$  878 и 992  $\text{cm}^{-1}$  (по данным [3], т. кип.  $171^\circ\text{C}/760$  мм,  $n_D^{20}$  1,3494, ИК-спектр:  $\nu_{\text{C-Cl}}$ — $\nu_{\text{C-Cl}}$  890—865 и 934—900  $\text{cm}^{-1}$ ).

Найдено, %: C 20,40; Cl 22,90; F 51,30.  
 $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{F}_{13}\text{O}$ . Вычислено, %: C 20,60; Cl 22,30; F 53,20.

**$\alpha, \alpha, \alpha'$ -Трихлор- $\alpha'$ -перфторамилтетрагидрофуран.** Аналогично из 110,0 г (0,23 моля)  $\alpha$ -перфторамилтетрагидрофурана, 37,8 г (0,13 моля)  $\text{AlCl}_3$  в 80 мл  $\text{CCl}_4$  нагреванием при  $210^\circ\text{C}$  в течение 12 ч получили 68,2 г (56%)  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -трихлор- $\alpha'$ -перфторамилтетрагидрофурана с т. кип.  $183-184^\circ/748$  мм,  $n_D^{20}$  1,3483, ИК-спектр:  $\nu_{\text{C-Cl}}$ — $\nu_{\text{C-Cl}}$  918 и 880  $\text{cm}^{-1}$ .

Найдено, %: C 20,8; Cl 20,3; F 54,70.  
 $\text{C}_9\text{Cl}_3\text{F}_{15}\text{O}$ . Вычислено, %: C 21,0; Cl 20,7; F 55,40.

**$\alpha$ -Хлор- $\alpha$ -перфторбутилбутиролактон (II).** В колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещали 38,3 г (0,10 моля) соединения I, 20,6 г 60%-ного олеума, 0,2 г  $\text{HgSO}_4$  и, непрерывно перемешивая, нагревали на масляной бане при  $120-130^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Получили вещество II в количестве 27,7 г (82% от расчет.) с т. кип.  $138-139^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1,3190, ИК-спектр:  $\nu_{\text{C=O}}$  1868  $\text{cm}^{-1}$  (по данным [4], т. кип.  $140^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{25}$  1,3192).

Найдено, %: Cl 8,70; F 59,81.  
 $\text{C}_9\text{ClF}_{15}\text{O}_2$ . Вычислено, %: Cl 8,64; F 60,10.

**$\alpha$ -Хлор- $\alpha$ -перфторамилбутиролактон (III).** Аналогично из 48,6 г (0,09 моля)  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -трихлор- $\alpha'$ -перфторамилтетрагидрофурана, 32,6 г

60%-ного олеума и 0,3 г  $\text{HgSO}_4$  получили 38,9 г (90%) соединения III с т. кип.  $156-157^\circ\text{C}/728$  мм,  $n_D^{20}$  1,3220, ИК-спектр:  $\nu_{\text{C=O}}$  1870  $\text{cm}^{-1}$ .

Найдено, %: Cl 7,58; F 61,54.  
 $\text{C}_9\text{ClF}_{15}\text{O}_2$ . Вычислено, %: Cl 7,72; F 61,93.

**Перфторкетопеларгоновая кислота (IV).** К 15,3 г (0,03 моля) лактона III осторожно прибавляли 20 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь выдерживали при  $20-30^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Затем экстрагировали эфиром, сушили, фильтровали, добавляли эфирный раствор диазометана, полученный из 8,3 г нитрозометилмочевины (НММ). Эфир удаляли, остаток фракционировали и выделяли 13,8 г метилового эфира перфторкетопеларгоновой кислоты с т. кип.  $175-177^\circ/734$  мм.

Найдено, %: C 26,45; F 62,12.  
 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_{15}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 26,38; F 62,60.

Смесь 9,8 г метилового эфира кислоты IV и 10 мл 40%-ной  $\text{NaOH}$  выдерживали двое суток при  $30-40^\circ\text{C}$ . Нижний слой отделяли, раствор подкисляли 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , экстрагировали эфиром. Экстракт обрабатывали раствором диазометана (6,8 г НММ). Получили 3,2 г диметилового эфира тетрафторянтарной кислоты с т. кип.  $173-174^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3564 (по данным [4], т. кип.  $173-176^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3555).

Найдено, %: C 33,14; F 34,56.  
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 33,03; F 34,85.

**Гидролиз  $\phi$ -иминохлорида (V).** А. Смесь, состоящую из 50,0 г (0,08 моля)  $\phi$ -иминохлорида V и 50 мл 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревали при  $150-155^\circ\text{C}$  в течение 8 ч в колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником. Верхний конец холодильника посредством резиновой трубки соединяли последовательно со склянкой Дрекселя, заполненной водой, трубкой с ангидроном для поглощения влаги и ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и твердой углекислоты.

Для гидролиза имида и амидов через 8 ч нагревания к смеси добавляли 4 мл воды, выдерживали 4 ч в тех же условиях, охлаждали, органический слой отделяли и фракционировали. Получили 23,1 г (88%)  $\omega, \omega, \omega$ -трихлоргексафторвалериановой кислоты с т. кип.  $215-220^\circ$ , т. пл.  $49-52^\circ\text{C}$ ; т. пл. амида  $139^\circ\text{C}$  (по данным [5], т. пл. амида  $138^\circ\text{C}$ ).

Найдено, %: Cl 32,43; F 34,35.  
 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: Cl 32,57; F 34,86.

В ловушке собирают 10,1 г  $\alpha$ -моногидрогептафторфурана. При взаимодействии его с 7,8 г хлористого алюминия образуется  $\omega, \omega, \omega$ -трихлортetraфтормасляная кислота с 53%-ным выходом (6,8 г).

Б. Раствор 45,02 г (0,07 моля) соединения V, 50 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 г HgSO<sub>4</sub> перемешивали при 180—200° с отгонкой низкокипящих продуктов, охлаждали, добавляли этанол, кипятили, выливали в воду со льдом, органическую часть отделяли и фракционировали. Получили 11,2 г (59%) диэтилового эфира гексафторглютаровой кислоты с т. кип. 74—77°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,3581; т. пл. амида 209°С (по данным [4], т. кип. эфира 76—81°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,3585; т. пл. амида 208°).

Найдено, %: F 47,46; N 11,93.  
 C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: F 47,95; N 11,77.

**Взаимодействие соединения I**

С алюмогидридом лития. К раствору 5,9 г (0,17 моля) LiAlH<sub>4</sub> в 150 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении холодной водой прикапывали 72,0 г (0,17 моля) соединения I в 125 мл абсолютного эфира в течение 1 ч. Затем смесь кипятили 1 ч, охлаждали, избыток LiAlH<sub>4</sub> разлагали влажным эфиром. Эфирный раствор фильтровали, промывали водой, сушили MgSO<sub>4</sub>, эфир удаляли и в остатке получали смолообразный продукт с температурой размягчения 45—50°.

Найдено, %: Cl 10,30; F 65,80; H 0,71.

С пятифтористой сурьмой. Смесь 54,1 г (0,12 моля) соединения I и 48,1 г SbF<sub>5</sub> нагревали 2 ч в никелевой ампуле при 120—140°С. Перегонкой выделили 33,8 г (70%) перфторбутилтетрагидрофурана с т. кип. 98—100°.

Найдено, %: F 73,68.  
 C<sub>6</sub>F<sub>16</sub>O. Вычислено, %: F 73,07.

**Выводы**

1. Изучена реакционная способность атомов хлора в α, α, α'-трихлор-α'-перфторалкилтетрагидрофуранах путем сольволиза, восстановлением алюмогидридом лития и взаимодействием с фторирующими агентами.
2. Взаимодействие ф-иминохлорида V с концентрированной серной кислотой при умеренных температурах приводит к образованию ω,ω,ω-трихлоргексафторвалериановой кислоты, при более жестких условиях гидролиз идет до гексафторглютаровой кислоты.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. И. П. Коленко, Н. А. Рябинин. Статья в наст. сборнике, стр. 60.
2. J. C. Tatlow, D. F. Thomas. Chem. Commun, 1966, 48-49.
3. G. V. D. Tiers. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 4837.
4. A. L. Henne, W. F. Zimmer. Там же, 1951, 73, 1103.
5. G. V. D. Tiers. Там же, 1955, 77, 6704.

**СОДЕРЖАНИЕ**

	Стр.
В. В. Молчанова, М. П. Цветкова, В. Г. Плюснин. К вопросу об ориентации в процессе реакции метилирования метилбензолов в присутствии хлористого алюминия . . . . .	3
В. В. Молчанова, М. П. Цветкова, В. Д. Скобелева, В. А. Валиулина. Диспропорционирование и сопряженное алкилирование полиметилбензолов . . . . .	15
Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, М. И. Качалкова, Н. А. Шевченко. Исследование относительной реакционной способности алкил- и галондбензолов методом конкурентного алкилирования . . . . .	22
Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн. О некоторых закономерностях реакции алкилирования ароматических соединений . . . . .	28
<u>Ю. С. Кропанев</u> , В. Г. Плюснин, Н. И. Плоткина, Л. П. Ульянова. Изомеризация ортоэтилхлорбензола в присутствии хлористого алюминия . . . . .	37
Г. И. Якунина, А. П. Лысенко, В. Г. Плюснин, М. И. Зеленцова, З. М. Музалевская. О кинетике алкилирования бензола и фенола изобутиленом в присутствии фтористого водорода . . . . .	44
А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, М. И. Зеленцова. Изомерный состав бутилфенолов при алкилировании фенола бутенами в присутствии фтористого водорода . . . . .	49
К. А. Чарушников, М. А. Булатов, С. С. Спасский. Совместная поликонденсация хлорметилированных производных дифенилоксида и триарилфосфатов . . . . .	53
И. П. Коленко, Н. А. Рябинин. Галондфураны. IV. Взаимодействие простых перфторэфиров и третичных перфторэфироаминов, содержащих тетрагидрофурановый цикл, с кислотами Льюиса . . . . .	60
И. П. Коленко, Н. А. Рябинин. Галондфураны. V. Реакционная способность атомов хлора в α-хлорпроизводных перфтортетрагидрофуранов . . . . .	66

УДК 547.525.5

**К вопросу об ориентации в процессе реакции метилирования метилбензолов в присутствии хлористого алюминия.** Молчанова В. В., Цветкова М. П., Плюснин В. Г. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

На основании экспериментальных данных показано, что в реакции метилирования толуола и м-ксилола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия имеет место мета-ориентация. С увеличением количества катализатора не изменяется мета-направляющее действие метильных групп, а изомерный состав ди- и триметилбензольных фракций изменяется в сторону увеличения количества м-изомеров.

Таблиц 1. Иллюстраций 5. Библиогр. 33 назв.

УДК 547.5.3

**Диспропорционирование и сопряженное алкилирование полиметилбензолов.** Молчанова В. В., Цветкова М. П., Скобелева В. Д., Валулина В. А. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Описано изучение реакций диспропорционирования тетраметилбензолов и сопряженного алкилирования ди- и триметилбензолов с полиметилбензолами при 100°С в присутствии хлористого алюминия. Межмолекулярные процессы перераспределения метильных групп протекают быстрее, чем изомеризация среди три- и тетраметилбензолов. Межмолекулярное перераспределение метильных групп протекает до равновесного состояния, причем 1,2,4,5-тетраметилбензол получается с выходом до 58% от тетраметилбензольной фракции.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библиогр. 17 назв.

УДК 543.878 : 547.525.1'313 + 547.539'313—44

**Исследование относительной реакционной способности алкил- и галоидбензолов методом конкурентного алкилирования.** Плоткина Н. И., Гейн Н. В., Качалкова М. И., Шевченко Н. А. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Методом конкурирующих реакций определена относительная скорость алкилирования пропиленом и бутиленами бензола, его алкил- и галоидзамещенных. В качестве катализаторов использованы HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Реакционная способность убывает в ряду толуол > этилбензол > изопропилбензол > бромбензол > хлорбензол, а рассчитанные отношения относительных скоростей  $k_T : k_0$  меньше единицы.

Таблиц 4. Библиогр. 23 назв.

УДК 547.539'313—44

**О некоторых закономерностях реакции алкилирования ароматических соединений.** Плоткина Н. И., Гейн Н. В. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Проведено сопоставление количественных результатов изучения реакции взаимодействия хлор- и бромбензолов с олефинами C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> в присутствии HF или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с литературными данными для реакции алкилирования с использованием других катализаторов или алкилируемых соединений. Количество последовательных ступеней замещения атомов водорода алкильными радикалами, скорость реакции и изомерный состав продуктов определяются

природой катализатора, имеющимися в ароматическом кольце заместителями и участвующими в реакции олефинами.

Таблиц 2. Иллюстраций 4. Библиогр. 29 назв.

УДК 542.952.1 : 547.539.211.2'534.1—44

**Изомеризация ортоэтилхлорбензола в присутствии хлористого алюминия.** Кропанев Ю. С., Плюснин В. Г., Плоткина Н. И., Ульянова Л. П. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Реакция изомеризации ортоэтилхлорбензола в присутствии хлористого алюминия протекает до установления равновесия между орто-, мета-, параизомерами, которое в изученных условиях близко к термодинамическому (1:6:3, соответственно). Изомеризация сопровождается диспропорционированием алкильных радикалов с образованием хлорбензола и диэтилхлорбензола, соотношение между количеством продуктов этих реакций мало зависит от измерения условий процесса и находится в интервале 0,43—0,53. Добавка хлорбензола к исходной смеси значительно снижает выход продуктов диспропорционирования, не влияя на процесс изомеризации. Выявлены следующие оптимальные условия превращения ортоэтилхлорбензола в мета- и параизомеры: количество катализатора 0,05—0,1 моля на 1 моль ортоэтилхлорбензола; температура реакции 100—120°С, продолжительность 15—20 мин, молярное отношение ортоэтилхлорбензол : хлорбензол 1 : 1—3.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библиогр. 1 назв.

УДК 547.562'313—44 + 547.53'313—44

**О кинетике алкилирования бензола и фенола изобутиленом в присутствии фтористого водорода.** Якунина Г. И., Лысенко А. П., Плюснин В. Г., Зеленцова М. И., Музалевская З. М. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Определены кинетические характеристики процесса алкилирования фенола изобутиленом в присутствии фтористого водорода.  $k_1$  — константа скорости первой ступени последовательной реакции при 15, 20, 25 и 30°С равна 1,748; 1,957; 2,165 и 2,268 мин<sup>-1</sup>, соответственно. Энергия активации  $E=4,05$  ккал/моль. По найденной величине  $k_1$  методом конкурирующего алкилирования бинарной смеси фенола и бензола изобутиленом в присутствии HF определена константа скорости алкилирования бензола  $k_2$  при 20°С, равная 0,606 мин<sup>-1</sup>. Найденное соотношение констант скоростей процесса алкилирования бензола позволило рассчитать величину эффективных констант скоростей последовательной реакции алкилирования при 20°С.

Иллюстраций 4. Библиогр. 11 назв.

УДК 547.562'313—44

**Изомерный состав бутилфенолов при алкилировании фенола бутиленами в присутствии фтористого водорода.** Лысенко А. П., Якунина Г. И., Зеленцова М. И. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Показано, что при алкилировании фенола бутиленами соотношение орто- и параизомеров моно-трет-бутилфенолов составляет 0,06, для моно-втор-бутилфенолов 1,32. Ди-трет-бутилфенолы представлены в основном 2,4-изомером. Соотношение изомеров ди-втор-бутилфенолов 2,6; 2,4; 2,5 = 25 : 60 : 15. Соотношение изомеров не зависит от исходного молярного соотношения бутен —

фенол. Предложен способ изомеризации орто-втор-бутилфенола в пара-втор-бутилфенол в присутствии фтористого водорода.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 7 назв.

УДК 547.563.4'563.3+547.262.4'118 : 542.953.5

Совместная поликонденсация хлорметилированных производных дифенилоксида и триарилфосфатов. Чарушников К. А., Булатов М. А., Спасский С. С. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Фосфорсодержащие олигомеры получали при совместной поликонденсации хлорметилированного дифенилоксида с трикрезилфосфатом и трифенилфосфатом или их хлорметильными производными, а также с дифенилпентахлорфенилфосфатом в присутствии  $H_3PO_4$  как катализатора процесса. Найдены оптимальные условия проведения синтеза. Приведены методика хлорметилирования триарилфосфатов в присутствии  $SnCl_4$  или  $H_3PO_4$ . Приведены данные по ИК-спектрам фосфорсодержащих олигомеров, подтверждающие их строение.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 7 назв.

УДК 547.722'116

Галондфураны. IV. Взаимодействие простых перфторэфиров и третичных перфторэфироаминов, содержащих тетрагидрофурановый цикл, с кислотами Льюиса. Коленко И. П., Рябинин Н. А. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Изучена реакция некоторых перфторэфиров и третичных перфторэфироаминов с хлористым алюминием (I) и пятифтористой сурьмой (II). Взаимодействие перфтортетрагидрофурфурилалкиловых эфиров с I приводит к образованию хлорангидридов фторированных кислот и фторхлоруглеродов, а реакция третичных перфторэфироаминов с I дает смесь изомерных фториминохлоридов. Реакция  $\alpha$ -перфторалкилтetraгидрофуранов с II идет в направлении образования перфторкетонов. Приведены схемы образования продуктов реакции.

Библиогр. 10 назв.

УДК 547.722'116

Галондфураны. V. Реакционная способность атомов хлора в  $\alpha$ -хлорпроизводных перфтортетрагидрофуранов. Коленко И. П., Рябинин Н. А. «Алкилирование бензола и его производных». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Путем сольволиза олеумом, восстановления алюмогидрохлоридом лития, взаимодействия с фторирующими агентами изучена подвижность атомов хлора в  $\alpha$ -хлорпроизводных перфтортетрагидрофуранов. Продуктами этих реакций являются хлорперфторалкилбутиролактоны, водородсодержащие соединения и перфторалкилтetraгидрофураны соответственно. Приведены схемы реакций.

Библиогр. 5 назв.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Труды Ин-та химии УНЦ АН СССР, вып. 28

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Уральского научного центра АН СССР

Редактор Т. И. Слесарева  
Обложка художника А. А. Лебедева  
Техн. редактор Н. Р. Рабинович  
Корректор Л. Н. Петяенко

РИСО УНЦ № 610—19(74). Сдано в набор 14/VIII 1973 г.  
НС 15095. Подписано в печать 21/V 1974 г. Печ. л. 4,75. Уч.-изд. л. 5,6.  
Формат 60×90/16. Бумага типографская. Заказ 351. Тираж 1000.  
Цена 56 коп.

РИСО УНЦ АН СССР, Свердловск, К-49, Первомайская, 91  
Типография изд-ва «Уральский рабочий»  
г. Свердловск, проспект Ленина, 49

56 к.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР