

НАПРАВЛЕНИЕ И СКОРОСТЬ БРОМИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Л. А. ПЕРШИНА

Направление реакции галогенирования гомологов бензола зависит от тех условий, в которых она проходит.

Новым в этой области является применение катализаторов для введения галогена в алифатическую боковую цепь [2].

В литературе рекомендуется применять при хлорировании боковой цепи этилбензола пиридин и дибензиламин [1]. Хлориды и бромиды фосфора также ускоряют замещение в боковой цепи.

Целью нашей работы было выяснить влияние на направление и скорость реакции бромирования толуола различных добавок, причем одни из них по литературным данным или по предварительным соображениям, должны были способствовать бромированию бензольного ядра, другие — боковой цепи.

В качестве катализаторов, ускоряющих бромирование бензольного кольца, мы использовали следующие: медь магниевая, цинк, кадмий, ртуть, алюминий, олово, свинец, сурьму, висмут, теллур, серу, иод, железо, C_6H_5I , HBr ; в качестве катализаторов бромирования боковой цепи: воду, уксусную кислоту, динитробензол.

Экспериментальная часть

Экспериментальная часть нашей работы состоит из 2 разделов:

1. В первом разделе проведено исследование относительной активности при бромировании толуола 19 катализаторов.
2. Во втором разделе мы изучали продукты реакции бромирования толуола.

Определение относительной активности катализаторов

Во всех опытах бром брался в отношении к толуолу 1:50. Катализаторы брались в количестве 0,01 м на молекулу брома. Опыты проводили при $t = 18-20^\circ$. Скорость реакции контролировали иодометрическим определением непрореагировавшего брома [3]. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Взятые в качестве катализаторов простые вещества, реагировавшие, конечно, в виде бромидов, некоторые органические вещества при бромировании толуола располагаются в порядке убывающей скорости реакции так: железо > цинк > висмут > ртуть > теллур > кадмий > олово > алюминий > иодбензол > бромистый водород > сурьма > свинец > медь > сера > без катализаторов >, динитробензол, вода.

Бромирование толуола в присутствии катализаторов, способствующих замещению в бензольном ядре, проходит по тому же механизму, что и в случае бромирования бензола [3].

Таблица 1

БРОМИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

(в процентах)

№	Продолжи- тельность опытов	Cu	Mg	Zn	Cd	Hg	Al	Sn	Pb	Sb	Bi	Te	S	I ₂	Fe	H ₂ O	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	C ₆ H ₅ I	HBr	Без ката- лиза- тор.
1	30 минут	0 %	0	2,9	1,8	1,7	7,1	0,9	0,6	5,7	0	0	0	0	2,9	0	0	0	0	0
2	1 час	—	2,9	32	5,8	8	—	—	—	—	14,3	1,2	2,3	1,7	32	0	0	0	0	0
3	2 часа	9,2	—	79	—	—	17,7	22,9	13,2	15,5	72	10,9	—	—	—	0	1,8	1,8	18,0	0
4	3 часа	—	—	70,5	—	—	—	—	—	—	90,3	40,6	—	—	90,3	—	—	—	—	—
5	5 часов	26,3	40,3	80,6	46	76,6	27,5	33,8	28	18,9	—	68,6	24,6	42,3	100	8	5,8	8,6	21,2	2,9
6	9 часов	—	—	100	63,8	100	29,2	—	—	—	100	98,9	—	—	—	8	—	9,6	—	—
7	1 день	26,3	61,2	—	89,2	—	42,9	55,5	40	46,3	—	100	45,8	77,2	—	14,8	14,9	25,8	33,2	14,9
8	3 дня	45,8	62,9	—	98,9	—	66,9	94,9	52,3	74,9	—	—	61,2	88	—	25,8	26,9	34	44,5	25,8
9	4 дня	60,6	61,5	—	100	—	86,9	100	57,2	82,9	—	—	67,6	88,8	—	42,9	42,9	61,8	61,8	42,9
10	7 дней	91,5	67,6	—	—	—	97,2	—	84,6	90,3	—	—	81,2	88,8	—	64,6	61,8	98	97,2	61,6
11	10 дней	94,3	91,5	—	—	—	100	—	94,3	96,6	—	—	91,5	88,8	—	87,2	81,8	100	100	82,2
12	11 дней	98,3	100	—	—	—	—	—	100	100	—	—	97,2	88,8	—	88,6	87,2	—	—	84,6
13	12 дней	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	89,2	90,9	—	—	89,2
14	13 дней	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	100

Исследование продуктов реакции

Реакционную смесь подвергали обработке в такой последовательности: водой, 10% щелочью, водой до нейтральной реакции, просушивали хлористым кальцием, затем подвергали перегонке с дефлегматором, собирали следующие фракции:

I фракция $t = 110 - 111^\circ$ — толуол

II фракция $t = 180 - 200^\circ$.

Вторая фракция представляет продукт бромирования толуола: пара и орто-бром-толуолы и бромистый бензил. Так как количества этих продуктов были малыми (~ 2 г), мы не могли их просто разогнать, а определяли химическим путем. Для этого мы пользовались методикой, описанной в руководстве Гаттермана [4].

При фильтровании жидкости с осадком мы пользовались стеклянным фильтром № 3 и 4, на котором и высушивали осадок бромистого серебра при 100° в течение 5 часов. Разделение орто-и пара-изомеров бромтолуолов не производили.

Результаты изучения продуктов бромирования толуола приведены в табл. 2.

Таблица 2

Продукты бромирования толуола

№	Катализатор	Бромтолуолы (в процентах)	Бромистый бензил (в процентах)
1	Цинк	97,0	3,0
2	Железо	95,9	4,1
3	Теллур	97,8	4,2
4	Висмут	95,4	4,6
5	Кадмий	95,0	5
6	Иод	93,4	6,6
7	Олово	86,0	14,0
8	Медь	85,0	15,0
9	Сурьма	84,0	16,0
10	Алюминий	67,0	33,0
11	Свинец	56,4	43,6
12	Ртуть	56,2	43,8
13	Иодбензол	54,4	45,6
14	Бромистый водород	49,0	51,0
15	Без катализатора	44,0	56,0
16	Магний	43,0	57,0
17	Динитробензол	25,0	75,0
18	Вода	Следы	100,0

Обсуждение результатов

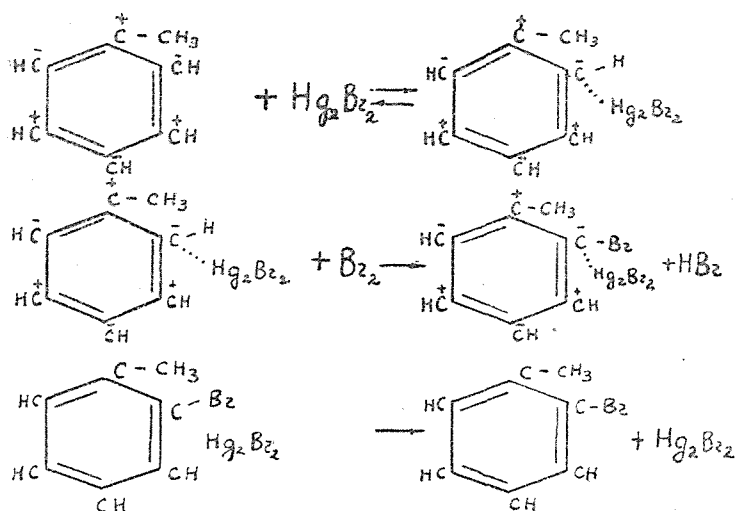
Бромирование в присутствии цинка почти целиком прошло в бензольном ядре. Сильными катализаторами замещения в ядре являются железо, теллур, висмут, кадмий, иод.

Слабее действовали олово, медь, сурьма, свинец, ртуть, т. е. элементы с переменной валентностью. Эти элементы дают бромиды двух типов:

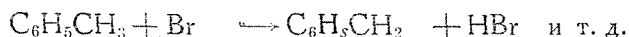
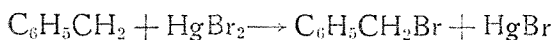
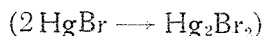
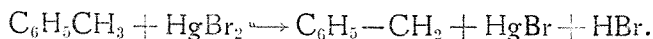


Для примера разберем действие бромидов ртути на реакцию бромирования толуола.

Присутствие Hg_2Br_2 катализирует реакцию замещения водородов бензольного ядра по схеме:



В присутствии HgBr_2 .



Динитробензол и вода способствовали замещению водородов в боковой цепи толуола.

Бромирование толуола без катализаторов дает 56% продукта замещения водородов в боковой цепи.

В присутствии алюминия, иодбензола, бромистого водорода и магния получено значительное количество бромистого бензила.

Нужно отметить, что чем больше избыток бромируемого вещества с боковой цепью в наших опытах с толуолом, тем больше получается продуктов замещения водородов боковой цепи. А так как вышеперечисленные катализаторы являются катализаторами слабыми, то и без их участия может пройти в значительной степени реакция замещения водородов боковой цепи на бром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith, A. P. 2034962, chem. Abst. 30, 2985, 1936.
2. Erdmann, Ann. 272, 150, 1893.
3. Першина Л. А. Бромирование бензола в присутствии различных катализаторов. Изв. ТПИ, том 71, 1952.
4. Гаттерман. Практические работы по органической химии. Госхимиздат, 1948.