

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ РЕАКЦИИ ГУСТАВСОНА — ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА

Б. В. ТРОНОВ, А. М. ПЕТРОВА

Для всех процессов, объединяемых под названием синтеза Густавсона—Фриделя—Крафтса, общим является применение группы катализаторов, известных как весьма активные комплексообразователи электроноакцепторного типа. Сюда относятся AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , BF_3 , HF , H_2SO_4 и др.

Большинство исследователей видит причину действия этих катализаторов в способности давать комплексные соединения или с бензолом, или с действующим на бензол реагентом. Однако по вопросу о том, какие именно комплексы здесь возникают и в каком порядке идут реакции комплексообразования, мнения расходятся.

Главной причиной разногласия надо считать разнообразие охватываемых одним названием процессов.

Основной целью настоящей работы является более точное выяснение механизма некоторых из реакций синтеза Густавсона—Фриделя—Крафтса с выяснением порядка образования комплексов.

Для достижения этой цели мы взяли реагенты с различным направлением действия, именно алкилирующие (хлористый бутил) и ацилирующие (хлористый бензоил и этилнитрат), а также катализаторы разного строения и свойств. Реагирующие смеси нагревались на водяной бане в течение 4 часов [1, 2].

Алкилирующее или ацилирующее средство и бензол брали в молекулярных отношениях 1 к 4.

Результаты опытов сведены в таблицы.

Таблица 1

№ опы- тов	Реагент	Моли реагента на моль C_6H_6	Катали- затор моли на 1 моль C_6H_6	% выхода (расчет на бензоил хлорид)			% выхода (расчет на катализатор)		
				AlCl_3	SbCl_5	FeCl_3	AlCl_3	SbCl_5	FeCl_3
1	Бензоил-хло- рид.	0,250	0,250	92,5	78,9	92,1	92,5	78,9	92,1
2	„ „	0,250	0,125	32,4	53,0	78,2	65,5	106,0	158,0
3	„ „	0,250	0,06	21,7	70,9	38,7	87,6	288,7	156,0
4	„ „	0,250	0,03	6,9	35,1	39,4	42,9	283,0	316,0
5	„ „	0,250	0,015	3,5	9,6	19,4	56,3	157,0	311,0

Таблица 2

№№ опы- тов	Реагент	Моли реагента на 1 моль C ₆ H ₆	Катали- затор моли на 1 моль C ₆ H ₆	% выхода (расчет на этилнитрат)			% выхода (расчет на катализатор)		
				AlCl ₃	SbCl ₅	FeCl ₃	AlCl ₃	SbCl ₅	FeCl ₃
1	Этилнитрат	0,250	0,250	96,7	92,2	90,9	96,7	92,2	90,
2	" "	0,250	0,125	81,0	77,2	57,0	161,8	154,5	114,0
3	" "	0,250	0,06	29,2	42,2	23,6	118,0	171,0	94,8
4	" "	0,250	0,03	13,7	25,9	24,6	110,0	205,0	196,0
5	" "	0,250	0,015	6,04	13,0	10,7	105,0	200,0	183,

Известно, что пятихлористая сурьма энергично хлорирует бензол, давая хлорбензол и треххлористую сурьму [3]. Если взять три компонента, например: бензол, SbCl₅ и хлористый бутил, бензоилхлорид или этилнитрат, то хлорирования не наблюдается. Очевидно, что образуются какие-то комплексы, которые связывают пятихлористую сурьму и не дают возможности ей хлорировать бензол. Чтобы проверить, при каких соотношениях взятых трех компонентов наступает процесс хлорирования, мы поставили следующие опыты (табл. 3)

Таблица 3

№ п п	Реагенты	В грам- мах	Бензол в г	SbCl ₅ в г.	Молярные соотношения реагент: бен- зол: катализа- тор	% вы- хода хлор- бензола
1	Бутил хлористый	30,84	59,6	94,7	1:2:0,95	1,77
2	" "	46,26	89,5	194,41	1:2:1,3	31,2
3	Этилнитрат.	22,76	44,75	71,02	1:2:0,95	—
4	" "	18,21	35,8	77,2	1:2:1,3	43,4
5	Бензоилхлорид	35,1	44,7	71,02	1:2:0,95	—
6	" "	28,11	35,8	77,2	1:2:1,3	29,4

Обсуждение результатов

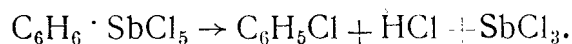
Поставленные нами опыты с бензолом и хлористым бензоилом при разных количествах хлористого алюминия, хлорного железа и пятихлористой сурьмы показали, что при хлористом алюминии выход кетона при расчете на взятый хлористый алюминий всегда был меньше 100 %, но с хлорным железом и пятихлористой сурьмой выход, при таком же расчете, достигал 316,0 и 283 %, т. е. процесс является истинно каталитическим. При молярном соотношении 0,5:2:0,125 активность катализаторов следующая:



При реакции с этилнитратом пятихлористая сурьма также оказалась хорошим катализатором. При этом и с хлористым алюминием выход продуктов реакции получается иногда более 1 моля на моль AlCl_3 .

Реакция бензола с хлористым бензоилом и этилнитратом в присутствии хлорного железа тоже оказалась истинно каталитической, т. е. разница в действии хлоридов алюминия и сурьмы объясняется не тем, что хлористый алюминий димерен, а пятихлористая сурьма мономерна, а другой причиной, вероятнее всего, — различной прочностью комплексов этих хлоридов с продуктами реакции.

В опытах с бутилхлоридом хлорирование бензола в значительной степени прошло только при количестве пятихлористой сурьмы, превышающем одну молекулу на молекулу $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Это указывает на образование комплекса состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$, т. е., вероятно, построенного аналогично комплексам галогенидов алюминия. Такой комплекс вполне может диссоциировать на ионы $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ $(\text{SbCl}_6)^-$. Алкилирование бензола здесь не происходит, так как молекула пятихлористой сурьмы не может активировать бензольное кольцо благодаря быстро наступающему хлорированию.



Замеченные правильности могут быть объяснены на основе представления об активации катализатором бензола и другого реагента (галогеноорганического соединения, галогеноангидрида, простого или сложного эфира и т. д.). Эта двойная активация может быть параллельной или последовательной. В первом случае одна молекула катализатора присоединяется к бензолу, расшатывая связь углерода с водородом, другая молекула присоединяется к галогеноорганическому соединению, эфиру и т. д., расшатывая в нем связь углеводородного радикала с галогеном или кислородом; затем происходит замещение водорода алкилом. Во втором случае катализатор присоединяется только к галогеноангидриду, сложному эфиру и др., а образовавшийся комплекс притягивается уже к углеродному атому бензола. В возникшем тройном соединении комплексная связь переходит в валентную, причем водород выделяется с галогеном или соответствующей группой атомов сложного эфира и т. п.

Выводы

Изучена реакция бензола с хлористым бензоилом и этилнитратом в присутствии хлоридов алюминия, железа и сурьмы при различных количествах катализаторов. Для сравнения исследовано также действие пятихлористой сурьмы на смесь бензола с хлористым бутилом.

2. Сделан вывод о двух основных механизмах синтеза Густавсона — Фриделя — Крафтса — с параллельной активацией реагентов катализатором и с последовательной активацией. Показано, что тип активации легко можно определить с помощью пятихлористой сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В. и Петрова А. М. ЖОХ 23, 1019, 1953.
2. Петрова А. М. ЖОХ 24, 491, 1954.
3. А. Rosenheim. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 34, 3383, 1901.