

БРОМИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Л. А. ПЕРШИНА

Введение

Значение ароматических галогенопроизводных

Ароматические галогенопроизводные принадлежат к важнейшим промежуточным продуктам органической химической промышленности. Их значение особенно возросло в последнее время, когда найдены способы сравнительно лёгкого и дешёвого превращения этих соединений в фенолы и амины, из которых дальше вырабатываются многие краски, лекарства, пластмассы и т.д.

Несмотря на более чем полувековую давность интереса производственной техники к получению галогенопроизводных ароматического ряда, несмотря на еще больший возраст первых исследовательских работ по изучению галогенирования [17], многие даже основные вопросы синтеза галогенозамещённых прямым воздействием галогенов на ароматические углеводороды недостаточно освещены ни с теоретической стороны, ни практически.

Методы галогенирования

Наиболее обыкновенный способ получения галогенопроизводных ароматических углеводородов состоит в непосредственном действии галогенов (хлора и брома) на углеводороды, при этом характер получающихся продуктов весьма сильно зависит от условий реакции.

Так, на солнечном свете и при отсутствии катализаторов наличие в ядре бензола системы сопряженных двойных связей приводит к возможности реакции присоединения; хлор и бром сначала растворяются в бензоле, а затем медленно образуют продукты присоединения: гексахлорциклогексан и гексабромциклогексан.

Н. Н. Ворожцову [1] удалось экспериментально доказать, что бензол без участия катализаторов лишь присоединяет хлор. Реакция имеет цепной характер и сходна с реакцией водорода с хлором.

Галогенирование бензола в присутствии катализаторов приводит к образованию продуктов замещения.

Число катализаторов, предложенных для галогенирования ароматических соединений, очень велико. Так, Бейльштейн [13] указывает, что при длительном действии хлора на бензол в присутствии иода и при повышенной температуре получают 1,2,4 — трихлорбензол, 1,2,4,5 — тетрахлорбензол, пентахлорбензол и гексахлорбензол. При длительном действии хлора на бензол в присутствии хлористого алюминия образуются тетра-пента-гекса-хлорбензол; гексахлорбензол получается также при полном хлорировании бензола в присутствии пятихлористой сурьмы и треххлористого железа; указывается на хлорирование бензола в присутствии

амальгмированного алюминия, хлористого таллия, олова, хлористого молибдена; при нагревании бензола с SO_2Cl_2 получается при 160° хлорбензол. При длительном действии брома на эквимолекулярное количество бензола образуется бромбензол [14].

У Бейльштейна находим указания на то, что бромирование бензола быстрее проходит в присутствии иода, хлористого цинка, хлористого алюминия или амальгмированного алюминия, хлорного железа, бромного железа, бромистого алюминия, трёххлористого фосфора, трёхбромистого фосфора, трёххлористой сурьмы, трёхбромистой сурьмы; при действии бромистой серы и азотной кислоты на бензол получается бромбензол. О влиянии пиридина на бромирование бензола говорят Gross, Cohen [15].

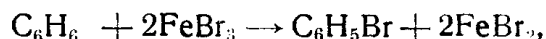
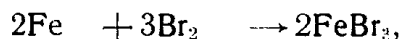
Катализаторами при галогенировании ароматических соединений могут служить металлы: железо [2], алюминий [1] и их окислы [1].

В патентах есть указания на применение в качестве катализаторов галогенирования сурьмы, серы, фосфора, иода.

Занимаясь хлорированием бензола в присутствии различных количеств хлорного железа, Н. Н. Ворожцов и И. С. Травкин [1] установили, что реакция эта является типичной гомогенно-каталитической, что катализ вызывается лишь растворённым в реакционной смеси хлорным железом.

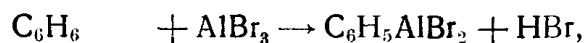
Что касается механизма реакций замещения, то здесь имеется большое число высказываний.

1. По одному мнению, катализатор несёт особую функцию: перенос галогена, благодаря перемене валентности связанного с ним элемента. Галоген в первую очередь фиксируется катализатором, соединяясь с ним в продукт, который может передать свой галоген ароматическому углеводороду. Взаимодействие при этом может быть выражено схемой:



Однако алюминий является одним из лучших катализаторов, хотя всегда бывает трёхвалентным.

2. Некоторым признанием пользуется гипотеза, согласно которой главное значение имеет лёгкость отщепления галогена и процесс замещения идёт через образование металлоорганических соединений



В самом деле, все галогениды, являющиеся катализаторами при реакциях замещения, легко отдают галоген. Но и это объяснение наталкивается на противоречие. Так, четырёххлористый кремний отдаёт хлор ещё легче, чем AlCl_3 или FeCl_3 , но совсем не оказывает каталитического действия (см. ниже).

3. При каталитическом действии может иметь значение способность к комплексообразованию.

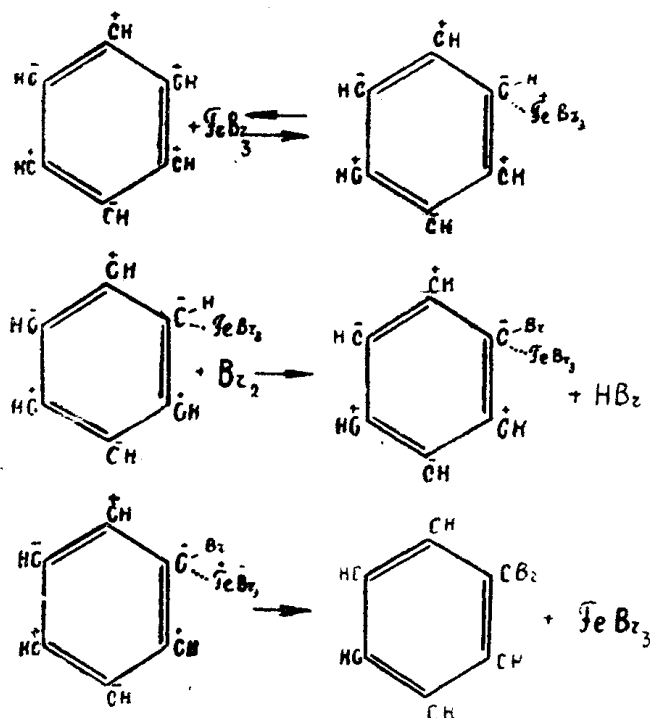
У всех галогенидов, катализирующих реакцию замещения, координационное число центрального атома превышает его валентность. Так, у алюминия координационное число равно шести, в некоторых случаях — четырём. Железо имеет координационное число, равное также шести. Таково же координационное число сурьмы, олова и др.

Четырёххлористый кремний, хотя атом кремния и имеет иногда координационное число шесть, сам комплексов не образует и не является катализатором при реакциях замещения. Отсюда механизм процесса замещения водорода у бензола можно представить так: катализатор притяги-

Вается своим центральным атомом к одному из углеродных атомов бензольного кольца; благодаря этому рыхляется связь углерода с водородом, и последний легко отрывается при действии галогена (фиг. 1).

Экспериментальные данные приводят к заключению, что основным фактором, определяющим каталитическое действие галогенидов, является способность к комплексообразованию.

При этом катализатор должен быть положительным комплексообразователем, акцептором электронов, т. е. действовать положительным атомным ядром, которое притягивается к отрицательному углероду бензоль-



Фиг. 1

ного кольца [7]. Притяжение может быть и недостаточно сильным, чтобы образовать прочный комплекс, который можно было бы выделить. На образование комплексных соединений бромистого алюминия с ароматическими углеводородами указывает Н. Д. Зелинский [4].

Известны соединения бензола с трёххлористой и трёхбромистой сурьмой и т. д.

Целевая установка работы

Цель настоящей работы—исследовать реакцию бромирования бензола в присутствии возможно большего числа различных катализаторов.

Катализ в настоящее время имеет громадное значение во всех отраслях химической промышленности. Между тем подбор катализаторов и условий проведения каталитических процессов до сих пор носит главным образом эмпирический характер. Важнейшей задачей в этой области является разработка общей теории катализа, которая позволяла бы заранее предвидеть, в каком направлении и с какой скоростью пойдет реакция в присутствии того или иного катализатора и при тех или иных внешних условиях. Выяснение общих закономерностей является особенно трудным в органической химии, где почти всегда возможно бывает несколько направлений химического процесса. Здесь необходимо провести

громадную исследовательскую работу, которая несомненно даст большие практические выгоды.

Экспериментальная часть

Подбор катализаторов

В качестве катализаторов нами взяты следующие металлы и неметаллы: серебро, медь, магний, цинк, кадмий, ртуть, алюминий, олово, свинец, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, хром, молибден, вольфрам, сера, селен, теллур, марганец, иод, железо, никель, кобальт.

Из готовых галогенидов взяты следующие: хлористый кальций, четыреххлористый кремний, бромистый водород [6,9,18], бромное железо, бромистый алюминий, иодтрибромид, трёхбромистая сурьма, бромистый мышьяк, бромистый цинк, бромистая сера, пятибромистый фосфор, бромная медь.

Наконец, было интересно изучить действие некоторых производных бензола, в частности нитросоединений, отличающихся большой способностью к комплексообразованию, и иодбензол, у которого иод легко повышает свою валентность. Из нитросоединений нами были взяты нитробензол, динитробензол, пикриновая кислота. Также исследовано каталитическое действие уксусной кислоты, воды и пиридина.

Приготовление и очистка применяемых реактивов

Бензол очищался серной кислотой от тиофена, промывался водой, высушивался хлористым кальцием, натрием и дважды перегонялся. Бром на очистке не подвергали. Бромистый водород получали из Br_2 и воды [3] и насыщали им бензол. Титрованием определяли концентрацию бромистого водорода и разбавляли раствор бензолом до желаемой концентрации.

Из использованных в качестве катализаторов реакции бромирования металлов и неметаллов некоторые подвергались анализу на содержание примесей, мешающих исследованию. Железо испытывалось на содержание мышьяка; цинк—железа; медь—на содержание железа и свинца; висмут—на железо, медь и цинк; алюминий—на содержание цинка [11]. Результаты анализов отрицательные. Все применяемые в качестве катализаторов металлы и неметаллы брались в тонком измельчении.

Экспериментальная часть нашей работы состоит из двух разделов: в первом разделе проведено рекогносцировочное исследование каталитического действия 24 металлов и неметаллов; 4 готовых бромидов и 8 органических соединений. В некоторых случаях исследовались продукты реакции. Во втором разделе мы исследовали действие 9 готовых бромидов.

Бромирование бензола в присутствии простых тел и органических соединений

Во всех опытах бром брался в отношении к бензолу 1 : 50. Катализаторы брались в количестве 0,01 м на молекулу брома.

На большую серию опытов готовилась одна смесь бензола с бромом, которая разливалась по отдельным колбам, куда прибавлялись катализаторы. В каждой серии ставился контрольный опыт (без катализаторов).

Растворы стояли в темноте при комнатной температуре. Через определённые промежутки времени брались пробы по 5 мл, в которых про-

изводилось оттитрование непрореагировавшего брома гипосульфитом (после прибавления KJ) [5].

Нами поставлены четыре серии опытов по бромированию бензола.

1 серия. Бромирование бензола без катализаторов

Смесь 16,9864 г брома и 462,3 мл бензола, помещённую в мерную колбу с притёртой пробкой, поставили в тёмное место на длительное время до окончания реакции. В наших условиях реакция полностью прошла в 22 мес.

Таблица 1
Бромирование бензола на длительное время.

№ опыта	Продолжительность опыта	% израсходованного брома
1	40 дней	4,4
2	5,5 мес.	20,8
3	6 "	24,7
4	6,5 "	29
5	7,5 "	30,5
6	11,5 "	40,6
7	19 "	47,8
8	21 "	47,8
9	22 "	100

2 серия. Бромирование бензола в присутствии бромистого водорода

Мы испытываем действие бромистого водорода в 0,1 N и 0,05 N в концентрациях.

Притёртые пробки мерных колб со смесью брома и бензола, насыщенной бромистым водородом, заливались парафином. Параллельно, для сравнения, поставили бромирование бензола без катализаторов. Результаты определения количества (в %) непрореагировавшего брома в различные промежутки времени приведены в табл. 2.

Таблица 2
Бромирование бензола в присутствии бромистого водорода

№	Продолжительность опыта	(0,1 N) HBr в %	(0,05 N) HBr в %	Без катализаторов в %
1	3 дня	2,7	1,8	2,6
2	8 дней	10,8	5,3	5,7
3	18 "	11,2	8,03	7
4	38 "	18,8	16,7	13,3
5	5 мес.	31	—	25,7
6	13 "	55,3	41,1	28,4
7	15 "	56,6	—	29,8
8	16 "	57,9	42,9	32,5
9	17 "	65,8	—	39,5
10	18 "	100	—	—
11	22 "	—	—	100

3 серия. Бромирование бензола в присутствии уксусной кислоты и воды

Реакция в присутствии уксусной кислоты прошла в 28 мес., воды—30 мес.

Таблица 3

Бромирование бензола в присутствии уксусной кислоты и воды

№	Продолжительность опытов	CH ₃ COOH (0,1 м) в %	H ₂ O (0,1 м) в %	Без катализа- торов в %
1	3 дня	5	4,2	2,6
2	8 дней	7,4	4,6	5,7
3	18 "	8,7	7,4	7
4	38 "	10,1	7,4	13,3
5	5 мес.	15	7,9	25,7
6	13 "	16,3	8,5	28,4
7	15 "	16,3	8,5	29,8
8	16 "	56,8	10,6	32,5
9	17 "	58	12,7	39,5
10	19 "	58	55,8	39,5
11	22 "	—	—	100
12	28 "	100	55,8	—
13	30 "	—	100	—

4 серия. Бромирование бензола в присутствии различных катализаторов

Катализаторы брались в 0,01 м концентрации по отношению к бром. Результаты опытов приведены в табл. 4 и 5.

Как видно из приведенных опытов, хорошим катализатором при бромировании бензола оказался цинк. Мы исследовали действие цинка при разных концентрациях и разных температурах, а также действие готового бромида цинка в количестве 0,01 м по отношению к бром.

Результаты определения количества прореагировавшего брома (в %) приведены в табл. 6 и 7.

Во всех случаях, где реакция прошла до конца, мы исследовали продукты этой реакции.

Обработка бензольного слоя проводилась обычным способом. При промывании реакционной смеси мы пользовались 10% раствором едкой щёлочи. Промывали последовательно водой, щёлочью, водой.

В опытах бромирования бензола без катализаторов, с уксусной кислотой и водой собирали две фракции: первая фракция 80—90°, вторая— всё, что имело температуру кипения выше 90°. Вторую фракцию перегоняли водяным паром. Бромбензол в виде тяжелых капель собирался на дне приёмника. Остаток представляет, по литературным данным, продукт присоединения брома к бензолу — гексабромциклогексан; при нагревании его интенсивно выделялся бромистый водород.

Продуктом реакции бромирования бензола в присутствии катализаторов цинка, железа, висмута, теллура, ртути является бромбензол.

Результаты исследования приведены в табл. 8.

Бромирование бензола в присутствии различных катализаторов
(в %)

Таблица 4

№	Время	CaCl ₂	Пикри- новая кислота	Ni	Co	Mn	W	Te	Mo	Cr	Bi	Sb	As	P	SiCl ₄	Sn	Al	Hg	Cd	Zn	Ag	Без ка- тализа- торов
1	30 мин.	0	0	0	0	0	0	3,7	1	1	5	5,5	5,5	11	0	1,9	4	0	2,3	6,4	0,5	0
2	2 часа	1	—	2,3	3,2	0,5	—	7,8	3,2	1	10	8,1	8,1	11,4	0	—	4	1,8	—	8,2	—	1,8
3	1 день	1,8	1	3,7	3,7	2,8	1	8,1	5,5	1,4	18,2	8,1	8,1	11,4	0,5	10	4	2,7	6,4	19,1	2,7	1,8
4	4 дня	1,8	1,8	3,7	5,5	4	1,9	15	12,7	1,4	38,7	10	10	11,4	0,5	11,4	15,5	20	20,5	53,2	2,7	1,8
5	15 дней	2,3	2,3	8,2	9,6	7,3	4	31,4	40	2,8	81,4	10	10	11,4	2,3	12,3	20,5	50	44,1	94,6	5,5	2,3
6	20 дней	—	—	—	—	—	—	45	—	—	90,9	10	10	—	—	12,8	20,5	69,1	53,2	95,5	—	—
7	25 дней	2,3	3,7	8,2	9,6	8,1	4	46	46,4	2,8	92,8	10	10	11,4	2,3	12,8	21	76,4	54,6	96	5,5	2,3
8	40 дней	—	—	—	—	—	—	61,4	50	—	95,5	—	—	—	—	13,2	21	92,8	65,5	100	—	—
9	50 дней	3,7	3,7	9,6	16	14,6	4	68,7	51,4	2,8	97,8	11	11	12,7	4	13,2	21	94,6	70	—	5,5	2,3
10	3 мес.	8,7	3,7	14,6	31,4	22,8	6	97,8	60	2,8	100	14,6	14,1	14,1	4,6	14,5	21	100	80	—	5,5	5
11	4 „	13,2	3,7	15,5	42,8	25,5	6	100	63,7	2,8	—	20	15	15	4,6	17,8	21	—	82,8	—	5,5	5,5
12	7 „	—	—	19,6	51,9	30,5	7,3	—	71,9	—	—	33,7	15	18,2	5,5	—	23,2	—	86	—	7,3	7,3
13	14 „	37,3	3,7	24,1	59,1	46	13,7	—	80	—	—	49,1	18,7	24,1	6,4	72,3	46,4	—	100	—	8,7	8,7

Таблица 5

Бромирование бензола в присутствии различных катализаторов
(в %)

№ п.п.	Продолжительность опытов	J ₂	S	C ₆ H ₅ NO ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	C ₆ H ₅ J	Se	Mg	Pb	Cu	Zn	Fe	Без катализаторов
1	30 мин.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84,4	84,4	—
2	1 час	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61,1	79,3	85	88,2	—
3	6 часов	—	—	—	—	—	2	39,3	6	58,5	61,1	81,5	85,7	89,5	—
4	1 день	—	—	—	—	—	2,56	39,3	6	58,5	61,1	81,5	89,2	92,1	—
5	4 дня	—	—	—	—	—	2,56	39,3	6	58,5	61,1	82,8	95,6	98,8	—
6	20 дней	10	0,7	0,7	0	0	2,56	40	6	59,4	62,3	83,1	100	100	1,3
7	40 дней	20	3,6	1,3	1,6	1,3	4,4	41	6	59,8	62,7	83,4	—	—	1,3
8	2 мес.	25,9	4,4	1,6	2,3	1,3	4,4	41,9	6	59,8	65,3	83,4	—	—	1,6
9	3 „	35,3	7	4,2	4,5	3,2	6,1	42,9	6,4	60,8	66,2	83,4	—	—	3,2
10	4 „	44,9	9,3	6,4	8,7	6,1	6,8	43,8	7,4	61,7	66,8	84	—	—	6,7
11	5 „	47,7	9,3	6,4	8,7	6,1	6,8	43,8	7,4	61,7	67,1	85	—	—	6,7
12	7 „	53	9,7	6,8	13,8	9,3	6,8	45,7	9	62,7	71,6	85	—	—	9
13	15 „	75,7	21,1	10,9	33	10,3	18,9	50	18,9	71,6	71,6	85,7	—	—	18,9

Таблица 6

Бромирование бензола в присутствии различных количеств цинка

№ п.п.	Продолжительность опытов	0,01 М	0,005 М	0,0025 М	0,02 М	0,04 М	ZnBr ₂ 0,01 М
		количество израсходованного брома в %					
1	30 мин.	3,8	2,1	2,6	2,6	6,7	2,5
2	2 часа	8,0	4,7	3,8	8,8	12,2	3,8
3	6 часов	15,1	10,5	6,3	15,9	19,3	5,5
4	18 часов	28,0	20,6	9,7	28,0	30,0	12,2
5	27 часов	34,3	28,0	13,4	33,9	34,8	18,9
6	2 дня	46,9	43,1	19,3	44,4	44,4	31,0
7	4 дня	67,8	65,3	27,2	59,4	52,3	56,5
8	5 дней	71,8	74,9	31,4	67,0	56,5	67,4
9	6 дней	76,6	78,2	33,9	72,4	59,9	72,3
10	7 дней	82,5	85,0	36,4	77,4	61,0	79,1
11	8 дней	87,0	89,2	39,4	84,6	67,8	85,0
12	9 дней	—	—	—	—	—	—
13	11 дней	95,9	95,9	—	—	—	—
14	12 дней	100	100	—	—	—	—
15	14 дней	—	—	—	—	—	100

Таблица 7

№ п.п.	Продолжительность опытов	t°=24—25°	t°=11—12°	Комнатная температура
		количество израсходованного брома в %		
1	30 мин.	3,8	3,8	3,8
2	2 часа	9,3	6,3	8
3	6 часов	24,7	10,9	15,1
4	18 часов	36,8	17,2	28,0
5	27 часов	42,3	—	34,3
6	2 дня	58,1	30,0	46,9
7	4 дня	75,4	42,3	67,8
8	5 дней	83,2	49,0	71,8
9	6 дней	86,6	54,0	76,6
10	7 дней	92,0	59,0	82,5
11	8 дней	94,0	61,0	87,0
12	9 дней	—	—	—
13	10 дней	100	—	—
14	11 дней	—	—	95,9
15	13 дней	—	62,4	100
16	20 дней	—	—	—

Таблица 8

№	Катализатор	Бромтолуолы в %	Бромистый бензил в %
1	Цинк	97,0	3,0
2	Железо	95,9	4,1
3	Теллур	95,8	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

Применение готовых бромидов при бромировании бензола

В этой части работы мы поставили цель исследовать относительную активность некоторых бромидов, применяемых в качестве катализаторов при реакции бромирования бензола.

В результате ряда предварительно поставленных опытов мы пришли к выводу, что наиболее благоприятными будут следующие условия.

1. Молекулярное отношение брома к бензолу равно 1:2, так как при большем разбавлении будет понижена скорость реакции, а при отношении $C_6H_6:Br_2=1:1$ выход продуктов бромирования понизится вследствие больших потерь брома.

Поставленный опыт бромирования бензола с бромистым цинком при $C_6H_6:Br_2=10:1$, $t^\circ=45^\circ$, количество $ZnBr_2=0,01$ м по отношению к бром; время бромирования — 10 ч. даёт только 0,42 г бромбензола, что составляет $\sim 5\%$.

При молекулярном отношении бензола к бром, равном 1,5:1, в тех же самых условиях ($t^\circ=45^\circ$, время 10 ч. 0,01 м, количество $ZnBr_2$) выход бромбензола 34,7%, а при отношении $C_6H_6:Br_2 \pm 2:1$ — 47,1%.

2. В предыдущих опытах исследовалось действие катализаторов в 0,01 м отношении к бром, что является наиболее благоприятным, по крайней мере для лучшего из катализаторов — цинка, где ($t^\circ=25^\circ$) уменьшение в четыре раза (0,0025 м) резко понизило скорость реакции; при 0,005 количестве скорость реакции такая же, как и при 0,01 м.

Мы выбрали 0,01 м концентрацию катализаторов по отношению к бром, ориентируясь на бромистый цинк, который действует несколько слабее, чем Zn — пыль.

3. Время, в течение которого проводилась реакция, мы выбрали 10 ч. на основании предварительно поставленных опытов. Бромирование бензола в течение 4 ч. $t^\circ=45^\circ$, при молекулярном отношении брома к бензолу 1:2, в присутствии бромистого цинка, взятого в количестве 0,01 м по отношению к бром (0,45 г), даёт 31,3% бромбензола (9,83 г).

Опыт же, поставленный в течение 10 ч. при прочих равных условиях, даёт 47,1%.

В предыдущих опытах мы не соблюдали постоянства температуры. Опыты проводились при температурных колебаниях порядка 12° , что заметно отражалось на скорости реакции. Сглаживает это упущение то, что целые серии опытов ставились в одинаковых условиях, а потому их относительную скорость реакции можно было сравнивать. Кроме того, эти опыты можно считать предварительными, чтобы исследовать большее число катализаторов.

В этом разделе опытов мы приняли постоянную температуру. Температура, при которой проводились все опыты, была равна 45° . Постоянство температуры с точностью до $0,2^\circ$ поддерживалось в термостате с помощью ртутнотолуолового терморегулятора.

Мы изучили бромирование бензола в вышеописанных условиях ($t^\circ = 45^\circ$, время — 10 ч. $C_6H_6:Br_2 = 2:1$, количество катализатора 0,01 м) в присутствии девяти бромидов $AlBr_3$; $FeBr_3$; $ZnBr_2$; $CuBr_2$; S_2Br_2 ; $AsBr_3$; $SbBr_3$; IBr_3 ; PBr_5 .

Из них приготовили только бромистый алюминий по методике Густавсона, описанной в руководстве Корякина [6].

В нагретую до 100° колбу приливали каплями бром. Образующиеся пары брома проходят над стружками алюминия, помещёнными в наклонно расположенной стеклянной трубке. Бромистый алюминий собирали в реторте, из которой перегоняли $AlBr_3$ при $t^\circ = 260^\circ$. Хранили $AlBr_3$ в ампулах. Остальные бромиды были готовые сухие вещества, запаянные в ампулах марки „чистые для анализа“.

Все опыты проводились в колбе с пришлифованным холодильником и ртутным затвором с мешалкой, наполненным бензолом.

Обработка продуктов реакции

По истечении времени (10 ч) реакцию смесь подвергали обработке, рекомендованной руководством Губена: непрореагировавший бром нейтрализовали 10% щелочью. Затем несколько раз промывали дистиллированной водой. Просушенную над хлористым кальцием реакцию смесь подвергали дважды разгонке, второй раз использовали дефлегматор.

На первой перегонке собирали 3 фракции: 1 фракция с $80—83^\circ$; 2 фракция с $83—95^\circ$; 3 фракция $140—160^\circ$.

Вторичной разгонке с дефлегматором подвергали 2 и 3 фракции, в результате чего реакционная смесь была разогнана на 2 фракции: 1 фракция $t^\circ = 80—83^\circ$ (бензол); 2 — $155—157^\circ$ (бромбензол).

Остаток в колбе, во всех опытах не превышающий 1,1 г, представляет смесь о- и р-дибромбензолов. Разделение изомеров производилось с помощью глиняной тарелки. Еще горячая смесь продуктов выливалась на тарелку, жидкий о-дибромбензол впитывался порами тарелки, а кристаллический р-дибромбензол оставался довольно чистым на поверхности. Процент выхода продуктов бромирования рассчитывали по бром.

Полученный из всех опытов бромбензол перегоняли ещё раз с дефлегматором.

Количество бромбензола = 30 мл,

1 фракция до $156^\circ = 2$ мл,

2 фракция $156^\circ = 28$ м,

$C_6H_5Br\% = 96,6$.

В процессе обработки и разгонки реакционной смеси неизбежны потери. Для определения процента потерь при обработке и разгонке мы проделали следующий опыт: смешали 10 мл бензола с t° кип. $80,5^\circ$ и 20 мл бромбензола с t° кип. 156° . Смесь подвергли обработке щелочью (10%) и несколько раз водой. Просушенную над хлористым кальцием смесь дважды

ды разогнали, первый раз просто из колбы Вюрца, второй раз — используя дефлегматор. В результате смесь была разогнана на 2 фракции:

1 фракция 80 — 83° — бензол 7,5 мл,

2 фракция 155 — 157° — бромбензол 18 мл.

В результате обработки и разгонки смеси бензола и бромбензола мы потеряли 2 мл бромбензола из 20 мл взятого, что составляет около 10%.

Опыт 1. Бромирование бензола в присутствии бромистого алюминия.
Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,

брома 10,1 мл,

бромистого алюминия . 0,53 г.

Условия проведения реакции: $t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.

Получено продуктов бромирования:

бромбензола — 18,65 г с t° кип. = 155 — 157°, что составляет 56,2%.

Дибромпроизводных не обнаружено.

Опыт 2. Бромирование бензола в присутствии бромного железа.

Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,

брома 10,1 мл,

бромного железа . . . 0,59 г.

Условия проведения реакции: $t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.

Получено продуктов бромирования:

бромбензола — 23,51 г с t° кип. = 155 — 157°, что составляет 74,88%

о — дибромбензола — 0,73 г или 3,0%,

р — дибромбензола — 0,18 г или 0,76%.

Опыт 3. Бромирование бензола в присутствии трёхбромистой сурьмы.

Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,

брома 10,1 мл,

трёхбромистой сурьмы . . 0,728 г.

Условия: $t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.

Получено продуктов бромирования:

бромбензола — 4,94 г или 15,7%.

Дибромпроизводных не обнаружено.

Опыт 4. Бромирование бензола в присутствии бромистой меди.

Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,

брома 10 мл,

бромистой меди 0,44 г.

Условия: $t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.

Получено продуктов бромирования:

бромбензола — 3,67 г, что составляет 11,6%. Дибромпроизводных не обнаружено.

Опыт 5. Бромирование бензола в присутствии бромистой серы.
Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,
брома 10,1 мл,
бромистой серы 0,45 г.

Условия проведения реакции те же, что и в предыдущих опытах.
Получено продуктов бромирования:

бромбензола — 3,64 г, что составляет 11,5%.

Опыт 6. Бромирование бензола в присутствии трибромиода.
Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,
брома 10,1 мл,
трибромиода 0,73 г.

Условия проведения реакции те же.

Получено продуктов бромирования:

бромбензола 9,29 г или 29,5%. Дибромбензолов не обнаружено.

Опыт 7. Бромирование бензола в присутствии бромистого мышьяка.
Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,
брома 10,1 мл,
бромистого мышьяка . . . 0,63 г.

Реакция проводилась в прежних условиях: $t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.

Получено бромбензола — 3,98 г — 12,6%.

Дибромпроизводных не обнаружено.

Опыт 8. Бромирование бензола в присутствии пятибромистого фосфора.
Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,
брома 10,1 мл,
пятибромистого фосфора 0,86 г.

Реакция проводилась в вышеописанных условиях.

Получено бромбензола 2,2 г или 7,2%.

Продуктов дибромирования не обнаружено.

Опыт 9. Бромирование бензола в присутствии бромистого цинка.
Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,
брома 10,1 мл,
бромистого цинка . . . 0,45 г.

Условия проведения реакции:

$t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.

Получено продуктов бромирования:

бромбензола с t° кип. 155 — 157° — 14,8 г, что составляет 47,1%;

р — дибромбензола с t° пл. = 0,12 г, что составляет 0,5%;
о — дибромбензола 0,53 г или 2,2%.

Опыт 10. Бромирование бензола без катализаторов.
Взято исходных веществ:

бензола 35 мл,
брома 10,1 мл.

Условия: $t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.
Получено бромбензола — 2,27 г или 7,2%.

Обсуждение результатов

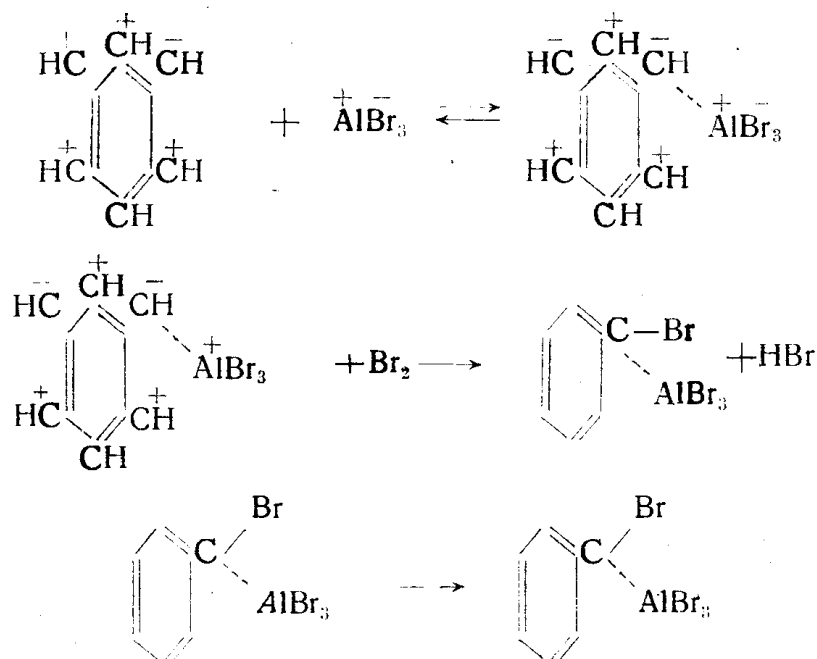
Используемые в качестве катализаторов реакции бромирования бензола готовые бромиды располагаются в порядке убывающей активности так:

$\text{FeBr}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{ZnBr}_2 > \text{IBr}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{CuBr}_2 > \text{S}_2\text{Br}_2 > \text{PBr}_3 >$
без катализатора.

Таблица 9

№ пп.	Применяемый катализатор	% бромбензола	% о — дибром-бензола	% р — дибром-бензола
1	Бромное железо	74,88	3	0,76
2	Бромистый алюминий	56,2	—	—
3	Бромистый цинк	47,1	2,2	0,5
4	Трибромид	29,5	—	—
5	Трёхбромистая сурьма	15,7	—	—
6	Бромистый мышьяк	12,6	—	—
7	Бромистая медь	11,6	—	—
8	Бромистая сера	11,5	—	—
9	Пятибромистый фосфор	7,1	—	—
10	Без катализатора	7,2	—	—

Нами принят механизм реакции замещения водородов бензольного кольца на атомы галогенов, предложенный Б. В. Троновым: катализатор притягивается своим центральным атомом к одному из углеродных атомов бензольного кольца, благодаря этому расшатывается связь углерода с водородом и последний легко отрывается при действии брома.



Вышеописанный механизм применим к реакции, происходящей только в гомогенной среде. Следовательно, применяемые при реакции бромирования бензола бромиды должны растворяться в бензоле.

Хорошо растворяются в бензоле бромное железо, бромистый алюминий, иодтрибромид, трёхбромистая сурьма, бромистый мышьяк, бромистая сера, пятибромистый фосфор.

Не растворяются в бензоле бромиды цинка и меди. Растворимость бромидов цинка и меди проверена опытным путём. Навеска бромистого цинка и бромистой меди тщательно взбалтывалась время от времени в продолжении 12 ч. после чего бензол отгонялся. Бензол отогнан досуха, остатка не обнаружено ни с $ZnBr_2$, ни с $CuBr_2$.

Кроме того, мы пробромировали бензол, который взбалтывался с $ZnBr_2$. Бромирование проводили в прежних условиях: $t^\circ = 45^\circ$; время — 10 ч.; $C_6H_6 : Br_2 = 2 : 1$. Получено 2,2 г бромбензола, что составляет 70%.

Выход бромбензола такой же, как и при бромировании бензола без катализатора.

Следовательно, в случае применения бромидов цинка и меди, как катализаторов бромирования, имеет место гетерогенный катализ. Этим, очевидно, следует объяснить и некоторое несоответствие в рядах относительной активности простых тел и готовых бромидов.

Относительная активность простых тел при бромировании бензола такова:

железо > цинк > висмут > ртуть > теллур > медь > кадмий > свинец > магний > молибден > иод > иодбензол > кобальт > марганец > алюминий > сурьма > олово > никель > мышьяк > фосфор > сера > селен > вольфрам > хлористый кальций > без катализаторов, серебро, хром, четыреххлористый кремний > уксусная кислота > нитробензол > вода > динитробензол > пикриновая кислота.

Готовые же бромиды располагаются в порядке убывающей активности так:



Бромистый цинк менее активен, чем цинк; бромная медь значительно слабее, чем медь.

Имеет значение и различная скорость образования бромидов в случае применения в качестве катализаторов простых тел. Алюминий, цинк, марганец, сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, магний, ртуть, кадмий, медь довольно легко соединяются с бромом при обыкновенной температуре. Труднее реагируют с бромом железо, кобальт, никель. Молибден и хром взаимодействуют с бромом лишь при нагревании. Вольфрам не реагирует с бромом по одним литературным источникам и реагирует при нагревании по другим.

В литературе имеются указания на гетерогенный катализ при бромировании ароматических соединений. Так, Gay Duceller и др. [16] рекомендуют использовать при бромировании бензола мелкий порошок марганца, но не его бромид.

Ворожцов Н. Н. рекомендует окись алюминия как катализатор при хлорировании бензола. Катализ происходит не в растворе, а в гетерогенной системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ворожцов Н. Н. Проблема получения хлоропроизводных ароматического ряда, Жур. „Промышленность органической химии“, 1, 667, 1937.
2. Ворожцов Н. Н. Хлорирование бензола, Жур. Прикладной Химии, 8, 872, 1935.
3. Верховский В. Н. Техника и методика химического эксперимента, 1940.
4. Зелинский Н. Д. Избранные труды, т. 1, стр. 273 — 274, 1941.

5. Красовский Н. П. Аналитическая химия, 1940.
 6. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1947.
 7. Тронов Б. В. О механизме нитрования и др. реакций замещения в ароматическом ряду, Изв. Сиб. Химико-Технологич. ин-та, № 2, 1931.
 8. Тронов Б. В., Григорьева А. П. Применение кислот в качестве катализаторов при реакции Фриделя-Крафтса, Труды ТГУ, 86, 138 — 141, 1934.
 9. Тронов Б. В. и Оранский Н. Н. Каталитическое действие галогеноводородов при реакции замещения в ароматическом ряду, Учёные записки ТГУ № 6, стр. 85 — 86, 1947.
 10. Шапиро С. А. Количественный анализ, 1948.
 11. Губен И. Методы органической химии, т. III.
 12. Ортнер и Рейхль. Практикум по органической химии, стр. 33 — 34, 1931.
 13. Belsteins. Handbuch der organischen chemie, 5 т. стр. 186 — 187, 1922.
 14. Bruner. Dinamische Beobachtungen über die Bromierung des Benzols, chemisches central-blatt, 257, 2, 1900.
 15. Gross, Cohen — central - blatt, 2 стр., 153, 1908.
 16. Gay, Duceller, Raynud, с. г. 158, 1804.
 17. Mitscherlich — Ueber chlor benzin und chlor benzid, cent-blatt, 599, 1835.
 18. Perlson and I. H. Simons, jor. of the Am. ch. soc 3, 1945.
-