

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

**УДК 665.6.03.541.43**

**САЙДАЛИХЎЖАЕВ БУРХОН ХАСАНОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СМЕСИ О-,П-  
ХЛОРМЕТИЛЭТИЛБЕНЗОЛОВ, 4,4'-(ДИХЛОРМЕТИЛ)- БИФЕНИЛА  
И  $\alpha$ -ХЛОРМЕТИЛНАФТАЛИНА**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

Специальность: 5А320402 – Химическая технология органических веществ

Научный руководитель  
к.т.н., доцент

А.З. Садиков

Ташкент - 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА I. Хлорметилирование ароматических соединений (Литературный обзор)</b>	
1.1. Галоидбензолы, ароматические амины, фенолы, нитробензолы и их замещённые.....	13
1.2. Хлорметилирование в ароматическое кольцо.....	16
1.3. Хлорметилирование в боковую цепь.....	18
1.4. Конденсированные и неконденсированные ароматические системы.....	19
1.5. Хлорметилирование гетероциклических соединений.....	20
1.6. Влияние природы катализатора на процесс хлорметилирования .	26
<b>Глава II. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	
2.1 Характеристика исходного сырья и полупродуктов.....	29
2.2. Хлорметилирование нафталина.....	30
2.3. Хлорметилирование этилбензола.....	31
2.4. Хлорметилирование бифенила.....	37
<b>Глава III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	
3.1. Хлорметилирование нафталина.....	38
3.2. Оптимизация процесса хлорметилирования нафталина.....	40
3.3. Методы анализа.....	44
<b>ВЫВОДЫ</b>	70
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	71

## ВВЕДЕНИЕ

*Можно с уверенностью заявить сегодня, что достигнутые нами за последние годы достижения в этой области - это прежде всего результат' начатой в свое время в стране глубоко продуманной, рассчитанной на длительную перспективу работы по кардинальному изменению структуры и диверсификации экономики, формированию в короткие сроки абсолютно для нас новых, играющих роль локомотивов отраслей, осуществление программы модернизации, технического и технологического обновления производства, строительства современной рыночной инфраструктуры.*

*В своем произведении «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» И.А. Каримов указывает на. дальнейшее интенсивное проведение реконструкции, модернизации, технические перевооружение промышленных предприятий, широко внедрение инновационных технологий, прежде всего, относится к отрасли экономики экспорта ориентированных и локализуемых производств [1].*

**Актуальность проблемы.** В настоящее время синтез промежуточных соединений, разработка технологических схем получения является проблемой весьма актуальной, поскольку планирование многотоннажного производства препаратов для сельского хозяйства, текстильной, фармацевтической, химической промышленности тесно связано с решением этого вопроса. В этом аспекте интересным является изучение реакции хлорметилирования ароматических соединений, в частности нафталина, этилбензола, бифенила. Хотя эта реакция открыта давно, но не потеряла свою актуальность, так как от них можно перейти к другим классам органических соединений: кислотам, кетонам, аминам и т.д. В то же время они являются, как уже отмечалось выше, промежуточными продуктами для синтеза полезных препаратов для народного хозяйства. Так,  $\alpha$ -хлорметилнафталин

служит исходным веществом для получения регулятора роста растений -  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты, смесь о-, п-хлорметилэтилбензолов - для синтеза препаратов с бактерицидными свойствами, 4,4'-(дихлорметил)-бифенил - оптических отбеливателей, полимеров с определёнными свойствами.

#### **Цель и задачи исследования:**

Исследование реакции хлорметилирования нафталина, этилбензола и бифенила.

Оптимизация процессов получения  $\alpha$ -хлорметилнафталина, смеси хлорметилэтилбензолов, 4,4'-(дихлорметил)-бифенила.

Разработка принципиальных технологических схем получения вышеуказанных соединений.

#### **Научная новизна работы:**

Впервые проведено целенаправленное систематическое исследование реакции хлорметилирования нафталина, этилбензола, бифенила. Предложена новая схема синтеза смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов и усовершенствованы способы получения  $\alpha$ -нафталина, 4,4'-(дихлорметил)-бифенила. Методом систематического планирования эксперимента подобраны оптимальные условия для каждого процесса. Впервые разработаны технологии  $\alpha$ -хлорметилнафталина, смеси о-хлорметилэтилбензолов, 4,4'-(дихлорметил)-бифенила, заключающиеся в хлорметилировании нафталина, этилбензола, бифенила параформальдегида в концентрированной соляной кислоте, или пропуском хлористого водорода в реакционную массу.

Разработаны технологические методы выделения целевых продуктов. Установлено, что хлорметилирование этилбензола можно провести без применения катализаторов. Найдены условия синтеза смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов, заключающиеся в хлорметилировании этилбензола нагреванием реакционной массы в соляной кислоте без пропуска хлористого водорода.

Впервые показана возможность нуклеофильного замещения атома хлора  $\alpha$ -хлорметилнафталина цианид-ионом, генерируемым из циангидрина.

**Практическое значение работы.** Разработаны технологические схемы получения  $\alpha$ -метилнафталина, смеси п-, о-хлорметилэтилбензолов, 4,4'-дихлорметил)-бифенила.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования доложены и обсуждены на республиканской научно-технической конференции:

**Опубликованность результатов.** По теме магистерской диссертации опубликованы тезисов докладов на различных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, указателя литературы из наименований и приложения.

## ГЛАВА I. Хлорметилирование ароматических соединений

### (Литературный обзор)

Прямое введение хлорметильной группы в ароматическое либо гетероциклическое кольцо путем непосредственной замены атома водорода бензольного кольца называется реакцией хлорметилирования. Впервые она была осуществлена в 1898 г. Грасси и Мазелли [1], ими был синтезирован хлористый бензил из бензола, хлористого водорода, параформальдегида в присутствии хлористого цинка. Позже п-хлорметилирование формальдегидом и хлористым водородом было широко разработано Бланом [2], за что по праву эта реакция была названа его именем, хотя условия процесса мало отличаются от таковых в работах Гресси и Мазелли. Несомненная практическая значимость этих реакций заключается в том, что активированная ароматическим циклом хлорметилная группа может быть превращена в  $-CH_2OH$ ,  $-CHO$ ,  $-CH_2CN$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2NH_2$  и другие функциональные группы. С другой стороны, моно- и бисхлорметильные производные ароматических соединений имеют важное промышленное значение. Они используются для синтеза терефталевой кислоты, фталевой и бензолполикарбонатовых кислот [3], как сырье для получения ценного синтетического волокна терилена, перомеллитового диангидрида, используемого для получения термостойких пластмасс, эффективных пластификаторов, в качестве отвердителей в лакокрасочной промышленности [4], красителей, в качестве агентов вулканизации [5], поверхностно-активных веществ [5] и др.

Синтезу хлорметильных производных посвящено много работ. Известны также и обзоры [6-8]. Обзор [6] Фьюзена и Мак-Кивера в основном рассматривает внедрение хлорметильной группы в ароматические соединения, описывая при этом лабораторные методы получения их и пределы использования этой реакции, сведя все данные в таблицу.

Обзор Шрайбера [7] посвящен хлорметилированию ароматических а также гетероциклических соединений. Здесь кратко обсуждаются методы

получения их и в редких случаях приводится изомерный состав продуктов реакции. Для тридцати пяти ароматических соединений литературные ссылки сведены в таблицу. Кратко описаны примеры хлорметилирования примерно для двадцати гетероциклических соединений.

Опубликован обзор Л.И. Беленького с соавторами [8], где представлены новые данные о реакции хлорметилирования ароматических и гетероциклических соединений. В нем приводятся довольно кратко основные методы получения хлорметильных производных, возможности применения их и механизмы реакций. В литературе не имеются более поздние обзоры, а имеются лишь отдельные работы, касающиеся тех же задач.

В данном обзоре мы решили остановиться более подробно на известных в литературе данных с охватом работ последних лет. При этом обсуждаются факторы (природа заместителей и длина цепи его, растворителя, катализатора и др), влияющие на скорость реакции хлорметилирования ароматических соединений, на направление реакции.

Как отмечают авторы работы [9] весьма противоречивые результаты были получены при исследовании направления реакции, т. е. образование соответствующих изомеров и их количественного соотношения. Стефен изучавший дихлорметилирование толуола с дихлорметилловым эфиром, показал, что введение хлорметильной группы идет исключительно в п-положение. Бланом при хлорметилирование толуола действием параформа и хлористого водорода был также получен п-изомер.

В работах более поздних лет [9-11] было установлено, что при хлорметилировании толуола образуется смесь о- и п-изомеров. Так, П.П. Шорыгин с сотр. [10] изучили хлорметилирование толуола взаимодействием с  $\text{CH}_2\text{O}$  и соляной кислотой в присутствии безводного хлористого цинка и пятикратного избытка бензина при пропускании сильного тока хлористого водорода. Реакция проходила экзотермически с повышением температуры реакционной смеси до 32 °С. Затем смесь нагревалась до 85 °С и поддерживалась при этой температуре в течении 5- 6 ч. Выход не указан. По

результатам окисления до терефталевой кислоты авторы пришли к выводу о наличии двух изомеров. Хлорметилирование толуола проводилось с целью получения ценного фенилэтилового спирта.

Однако следует отметить, что только в одной из трех указанных И.Н. Назаровым работ [9] проводилось доказательство количественного соотношения о-, п-изомеров. Хилл установил, что при хлорметилировании толуола методом Стефена содержание о-изомера составило 53,2 %, по методу Блана 41,7 %. При хлорметилировании толуола в уксусной кислоте [11] была получена смесь, содержащая 64 % пара-, 34,7 % орто- и 1,3 % мета-изомеров. Хлорметилированием толуола в среде концентрированной соляной кислоты без катализатора удается повысить содержание п-изомера до 80 %. В работе [12] сообщалось, что авторам удалось при хлорметилировании толуола получить смесь орто- и пара-изомеров в равных количествах. Японским ученым Хасимото [13], было проведено хлорметилирование толуола по Блану (параформ, хлористый цинк, пропускание HCl при нагревании). Показано, что независимо от времени (0,5-5 ч.) и температуры (50-80 °C) хлорметилирование приводит к образованию смеси -55 % п-хлорметилтолуола, -45 % о-изомера, м-изомер в этих условиях не образуется. Последний получается в количестве 0,2-3 % при температуре 60-80 °C. Структура также доказана методом окисления.

И.Н. Назаров и А.В. Семеновский [9] для изучения направления реакции хлорметилирования толуола использовали два метода: 1) с помощью параформа и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка в избытке углеводорода как растворителя; 2) с помощью параформа (или формалина) без хлористого цинка в среде конц. соляной кислоты. Данные опытов показали, что максимальный выход 1 (71,5%) получается при соотношении углеводород:  $CH_2O : ZnCl_2$ ; 2,5 : 0,5 : 0,062.

Те же авторы [14] показали, что в случае других гомологов бензола, таких как этилбензол, кумол, трет-бутилбензол существует строгая закономерность в отношении образующихся количеств орто- и пара-

изомеров. Причём происходит резкое уменьшение количества орто-хлорметильного производного при переходе от толуола к трет-галбензолу, что, очевидно связано с пространственными факторами.

Условия опыта были аналогичны как в [9], т.е. как в присутствии оористого цинка в неполярных растворителях (в избытке углеводорода и четырёххлористого углерода), так и без хлористого цинка в среде конц. водяной кислоты. При этом соотношение изомеров практически не менялось (данные сведены в таблицу 1).

Таблица 1

Изомерный состав хлорметильных производных при хлорметилировании гомологов бензола пропусканием HCl-газа

Хлорметилирующий агент	Состав хлорметильных производных			
	В избытке углеводорода в присутствии хлористого цинка		В среде концентрированной соляной кислоты	
	I путь		II путь	
	Пара-изомер	Орто-изомер	Пара-изомер	Орто-изомер
Толуол	48,3	51,7		
Этилбензол	70,0	30,0	77,0	23,0
Кумол	85,0	15,0	87,0	13,0
Трет-бутилбензол	100,0	0,0	100,0	0,0

Для установления соотношения образующихся изомеров использовался метод окисления хромовым ангидридом в уксусной кислоте [9,14] путём сравнения выходов терефталевой кислоты с таковым этой кислоты, получающейся при окислении чистого пара-изомера или продукта хлорметилирования толуола, изомерный состав которого был строго установлен [9]. Этот метод идентификации основан на известном факте окисления хромовым ангидридом только мета- и пара-изомеров до соответствующих фталевых кислот, орто-изомеры в этих условиях

окисляется нацело с расщеплением ароматического кольца, поэтому этот процесс осуществляется действием разб. азотной кислоты при 200 °С.

В продолжение исследований по изучению влияния строения заместителя (алкильного радикала) в ароматическом кольце на направление реакции хлорметилирования были подвергнуты ароматические соединения, имеющие заместители нормального и изо-строения [15] с более удалёнными от бензольного кольца разветвлением, а также циклоалкановые кольца. Для этого в строго аналогичных условиях изучено хлорметилирование н-пропил-, н-бутил-, изо-бутил- и циклобутилбензолов. Данные экспериментов [9,14,15] сведены в таблицу

Таблица 2

Выход и изомерный состав продуктов хлорметилирования гомологов бензола

Хлорметилируемое вещество	Выход хлорметилпроизводных в %	Состав хлорметилных производных, %	
		Орто-изомер	Пара-изомер
$C_6H_5-CH_3$	70,5	51,7	48,3
$C_6H_5-C_2H_5$	60,0	30,0	70,0
$C_6H_5-C_3H_7-n$	74,0	21,5	78,5
$C_6H_5-C_4H_9-n$	76,0	16,0	84,0
$C_6H_5-C_6H_{11-n}$	72,0	16,0	84,0
$C_6H_5-C_3H_7-изо$	50,0	15,0	85,0
$C_6H_5-C_4H_9-изо$	65,0	16,0	84,0
$C_6H_5-C_4H_9-трет$	35,0	0,0	100,0

Из таблицы видно, что с увеличением длины цепи нормального строения возрастает влияние стерических факторов в о-положении при переходе от толуола к н-пропилбензолу. Дальнейшее увеличение длины цепи алкильного радикала не оказывает экранирующего действия на орто-положение бензольного кольца. Следует отметить, что выход хлорметилных производных вышеуказанных углеводородов были несколько отличными.

Аналогичные результаты были получены японскими учёными в 1981 г. [16]. Хлорметилные производные алкилбензолов ( $R=C_4-C_{14}$ ) были получены

хлорметилированием  $HCl$  в присутствии параформа,  $ZnCl_2$  и уксусной кислоты в течение 6-7 ч. при температуре 70-75 °С с выходом 60 – 75 %. Содержание пара- изомеров возрастает от 73 % до 83 % с увеличением длины цепи, а орто-изомеров уменьшается от 24 % до 15 %. Содержание мета-изомеров было низкое (2,8-1,9 %) и уменьшается с увеличением длины цепи. В работе поздних лет [17] исследована реакция хлорметилирования  $C_6H_5R$  (1a-d), где а)  $R-CH_3$ , б)  $R-C_2H_5$ , в)  $R$  - изо- $C_3H_7$ , д)  $R$ -трет- $C_4H_9$  действием хлорметилового эфира в соотношении 3:1 (углеводород : хлорметилирующий агент) в присутствии каталитических количеств  $SnCl_4$  методом ЯМР-спектроскопии. Во всех случаях образуются  $2-ClCH_2C_6H_4R$  (2) и  $4-ClCH_2C_6H_4R$  (3) с преобладанием последнего. Приводятся соотношения (2) : (3) (общий выход 10-20 %): а) 26,5 : 73,5 б) 16,8 : 82,2 в) 5,5 : 94,5 д) 2,5 : 97,5.

При хлорметилировании линейных стиролов образуется смесь орто- и пара-монозамещённых производных с преобладанием пара-изомера до 95 %.

В обзоре Фьюзена и Мак-Кивера [6] описано хлорметилирование трех изомерных ксилолов. Выходы пара-хлорметильных производных для орто-, пара-, мета-ксилолов примерно одного порядка (69, 62, 69 соответственно), в случае орто-ксилола выход 1,2-диметил-3-хлорметилбензола составил 9 %, что связано со стерическим фактором.

В работе [18] авторы описывают хлорметилирование искусственно приготовленной смеси  $C_8$ -ароматических углеводородов, включая орто-, пара-, мета-ксилолы и этилбензол. Задача исследований сводилась к выявлению закономерностей хлорметилирования с целью разделения компонентов смеси. Результаты опытов представлены в таблице 3.

Анализ смесей изомерных ксилолов и этилбензола производили на хроматографе ХЛ-6, длина колонки 7 м, температура 135°С, скорость газ-носителя  $H_2$ -50 мл/мин, сила тока детектора-140 А, наполнитель колонки 90 % сферохром-1 (ТНД-ТС-М)+10% бентон 245+вазелиновое масло в соотношении 1 : 1 .

Таблица 3

## Результаты хлорметилирования смеси изомерных ксилолов и этилбензолов

Опыт	Условия опыта							Изомерный состав смеси C <sub>8</sub> -ароматических углеводородов					
	Угле водо род, моль	CH <sub>2</sub> O моль	ZnCl <sub>2</sub> , мол	CH <sub>3</sub> COOH, мол	HCl, мол	T, °C	Время, час	Исходное соединение	%	гр	Продукт реакции	%	гр
1	1	0,6	0,5	3	3	50	2,5	М-ксилол	50	53	М-ксилол	100	38
2	1	0,6	0,5	3	4	50	4,0	П-ксилол	50	53	П-ксилол	100	26,2
3	1	0,6	0,5	3	3	60	2,5	О-ксилол	20	21,2	О-ксилол	100	31
4	1	0,6	0,5	3	4	60	4,0	П-ксилол	80	84,8	П-ксилол	100	46,1
5	1	0,6	0,5	3	3	60	2,5	М-ксилол	50	53	М-ксилол	100	25,1
								Этилбензол	50	53	Этилбензол	22,2	11,6
								О-ксилол	20	21,2	О-ксилол	34,8	18,1
								Этилбензол	80	84,8	Этилбензол	43,0	22,4
								М-ксилол	50	53	М-ксилол		
								О-ксилол	50	53	О-ксилол		
								М-ксилол	25	26,5	М-ксилол		
								О-ксилол	25	26,5	О-ксилол		
								Этилбензол	25	26,5	Этилбензол		
								П-ксилол	25	26,5	П-ксилол		

По скорости хлорметилирования C<sub>8</sub>-алкилбензолы были расположены в следующий ряд: *мета-ксилол* > *орто-ксилол* > *этилбензол* >> *пара-ксилол*. Хлорметилирование изомерной смеси ксилолов и этилбензола показало, что хлорметируются только мета- и орто-ксилолы, пара-ксилол и этилбензол не вступает в реакцию.

В связи с большой разницей в температуре кипения ксилолов и их хлорметилных производных для разделения была использована обычная перегонка. Поскольку данный способ позволяет разделить бинарные, тройные, а также четырёхкомпонентные системы, этот метод может быть применен как препаративный для разделения смеси изомерных ксилолов и этилбензолов.

Ш.Л. Шейн с авторами исследовали хлорметилирование смеси изомерных ксилолов и псевдокумола [3]. Полученные хлорметильные производные использовали для синтеза бензолполикарбоновых кислот.

Хлорметилирование проводили раствором параформальдегида в соляной кислоте без катализатора. Как отмечают авторы это наиболее приемлемый способ для промышленного синтеза. Соотношение *углеводород : HCl : CH<sub>2</sub>O* составляет 1,07-1,15 : 1 : 4,43-4,56, температура 80-90 °С, продолжительность реакции 1-1,5 ч., выход 98 %. Для мезителена выход хлорметильного производного составляет 86 %.

### 1.1. Галоидбензолы, ароматические амины, фенолы, нитробензолы и их замещённые

При переходе к замещённым алкилбензолам, содержащим атом галоида в ароматическом кольце реакция хлорметилирования затруднена и поэтому выходы были низкие.

В свете этих исследований интересна работа И.Н. Назарова и А.В.Семеновского [14]. Несмотря на существующее мнение о трудности хлорметилирования галоидбензолов был разработан способ получения хлорметилных производных с выходом 62-75 %. Показано, что во всех случаях образуется смесь пара- и орто-изомеров (таблице 4).

Таблица 4

Выход и изомерный состав хлорметилирования галоидбензолов

Хлорметилирующий агент	Общий выход хлорметильных производных, %	Состав хлорметильных производных, %	
		Пара-изомер	Орто-изомер
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – F	78,0	89,0	11,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – Cl	62,0	63,7	36,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – Br	76,2	56,9	43,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – J	76,0	52,4	47,6

Изомерный состав определялся, как и ранее, методом окисления хромовым ангидридом и разб. азотной кислотой при 200 °С.

На основании полученных результатов можно заключить, что в случае хлорметилирования галоидбензолов имеет место закономерность в изменении соотношения орто- и пара-изомеров, заключающаяся в постепенном уменьшении количества пара-изомера и увеличении орто-изомера.

Этот факт находится в прямом соответствии с изменением дипольного момента галоидбензолов, которые указывают, что оттягивание электронов от ароматического кольца изменяется в порядке:  $F > Cl > Br > J$ .

Японскими учёными было показано, что при хлорметилировании 3-хлортолуола и 3-хлорэтилбензола хлорметильная группа в согласии с ориентирующим влиянием заместителей вступает в 4- и 6-положение. Хлорметилирование проводят в присутствии безв.  $ZnCl_2$  в растворе ледяной уксусной кислоты, насыщенного хлористым водородом.

Ароматические амины достаточно легко хлорметилируются [6], но выделить их хлорметильные производные не удаётся. Причина заключается в том, что вступившая очень реакционноспособная хлорметильная группа далее реагирует с аминогруппой ароматического соединения.

Фенолы также легко подвергаются хлорметилированию, настолько что процесс идёт дальше с образованием полимерных продуктов [6]. Однако присутствие эфирной группы в фенолах позволяет осуществить этот процесс и выделить хлорметильные производные. Для осуществления этого процесса используют простые эфиры фенолов. И.А. Ромадан с сотр. [19] исследовали хлорметилирование простых эфиров фенолов - пара-изопропил, пара-вторбутил и пара-третбутилфенолы. Установлено, что реакция хлорметилирования эфиров с более объёмистыми радикалами протекает в относительно жёстких условиях. Выходы продуктов реакции составляет 36-43 %. В данной реакции получены также монохлорпроизводные с хлорметильной группой в орто- положении к алкоксигруппе, однако его содержание составляло всего от 1 до 4 %. Было установлено, что основным продуктом реакции является 2-алкокси-5-алкилбензилхлорид (96-99 %).

Положение хлорметильных групп установлено окислением до соответствующих алкоксиизофталевых кислот, которые были получены также встречным синтезом.

Т.Л. Чернявская с сотр. [20] расширили количество хлорметилируемых веществ, а также изменили условия проведения реакции. Хлорметилюрование проводили без растворителя при температуре от 35-45 °С, а продолжительность реакции были увеличена от 1 до 6,5 ч. В результате удалось повысить выходы продуктов с 36-47 % до 47.65 %. Данные экспериментов сведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты хлорметилювания п-алкоксифенолов

R	R'	Выход хлорметильных производных, %
$CH_3$	$CH_3$	65
$CH_3$	$n-C_4H_9$	49
$(CH_3)_2CH$	$CH_3$	63
$(CH_3)_2CH$	$n-C_3H_7$	47
$CH_3CH_2(CH_3)CH$	$CH_3$	60
$CH_3CH_2(CH_3)CH$	$C_4H_9$	47
$(CH_3)_3C$	$CH_3$	65
$(CH_3)_3C$	$n-C_4H_9$	48
$CH_3CH_2(CH_3)_2C$	$CH_3$	57
$CH_3CH_2(CH_3)_2C$	$изо-C_4H_9$	47

Из данных таблицы также прослеживается влияние длины алкоксирадикала на выход хлорметильных производных.

Хлорметилюрование ароматических соединений, имеющих дезактивирующую электроноакцепторную группу (нитро) проводят в жестких условиях с помощью сильных хлорметилюющих агентов, таких как бисхлорметиловый эфир (БХМЭ), монохлорметиловый эфир (МХМЭ) в

присутствии сильных минеральных кислот. Хлорметилированием нитробензола БХМЭ в 96 %-ной серной кислоте при температуре 45-50 °С в течение недели был получен мета-нитробензилхлорид с выходом 35 % [21]. При проведении реакции хлорметилирования пара-нитротолуола в хлорсульфоновой кислоте или в 5 %-ном олеуме при температуре не выше 10°С выход монохлорметилзамещённого был почти количественным, факт объясняется согласованной ориентацией обоих заместителей. При избытке хлорсульфоновой кислоты или в присутствии 20-40 %-ного олеума и повышении температуры до 40-50 °С можно ввести сразу две хлорметильные группы.

В патентах [6,8,22] описано хлорметилирование нитрофенолов. Выход хлорметильных производных в случае мета- и пара-нитрофенолов составляет 15 % и 69 % соответственно. Японскими учёными [22] было показано, что при хлорметилировании 3-нитроанизола, 3-нитротолуола и 3-нитроэтилбензола хлорметильная группа согласно ориентирующего влияния заместителей вступает в положение 4 и 6.

## **1.2. Хлорметилирование в ароматическое кольцо**

Изучено хлорметилирование бензойной кислоты. Однако в приведённом патенте [23] выходы моно-хлорметилзамещённых были не высоки и в них изомерный состав не приведён. М.М.Дашевский с соавторами [24] проводили хлорметилирование бензойной кислоты при различных концентрациях серной кислоты в присутствии  $ZnCl_2$  или в отсутствие его при температуре 20-50 °С, продолжительности опыта 3-96 час. Был использован 18 % - ный олеум, конц. серная кислота и моногидрат. Выходы составляют от 57,9 % до 98,5 %. Максимальный выход получен в растворе моногидрата. Продуктами реакции является смесь трёх изомеров с преобладанием мета-изомера. Изомерный состав определён методом экстракции (метод анализа смеси фталевых кислот с помощью дровя

изомеров) [25]. Соотношение полученных изомеров орто-: пара-, составляет 9 : 85 : 6.

Хлорметирирование толуиловых кислот проводилось в растворе конц. серной кислоты при 20 °С при мольном соотношении реагентов пириловая кислота : параформальдегид : хлористый цинк = 1-1,5 : 4 : 1, продолжительность опыта 17-72 ч. Выходы продуктов реакции 86-100 %. Авторы отмечают, что пара-толуиловая кислота хлорметирируется несколько легче, чем орто-изомер.

Было исследовано влияние различных факторов (концентрация кислоты, продолжительность опыта, мольное соотношение реагентов) на хлорметирирование. Найдены условия, при которых выходы продуктов хлорметирирования были почти количественными. Для бензойной кислоты оптимальным условием было соотношение 1,65 : 1 БХМЭ : бензойная кислота) в 20 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 96 ч., при температуре 50 °С. Для пара-толуиловой кислоты мольное соотношение НМЭ : п-толуиловая кислота составляет 4,5 : 1, продолжительность 24 ч., температура 20 °С.

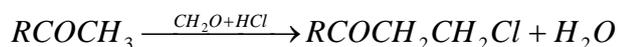
Продукты реакции были окислены до фталевых кислот азотной кислотной или перманганатом калия. Возможность хлорметирирования в ароматическое кольцо алкиларилкетонов была показана Фьюстеном и Мак-Кивером [6]. Достаточно хорошо идёт хлорметирирование диметил-дриметил-, тетраметилацетофенона, 2,4,6-триметилпропиофенона с помощью щраформальдегида и конц. соляной кислоты даже без катализатора. Выходы продуктов реакции хлорметирирования в ядро составили 58,77 %, 75,88 % соответственно.

Я.Л. Гольфарб с сотр. [26] отметили, что хлорметирирование в ароматическое кольцо жирноароматических кетонов возможно лишь в случае наличия в ароматическом ядре не менее 2-х алкильных групп. Однако авторам удалось, изменив условия реакции по сравнению с авторами [9] и, используя, в качестве катализатора 2,5 моля AlCl<sub>3</sub>, хлорметирировать даже ацетофенон действием МХМЭ. Реакция идёт в присутствии

растворителя и образуется м-хлорметилацетофенон с выходом 23%. Строение его было доказано окислением до изофталевой кислоты.

### 1.3. Хлорметилирование в боковую цепь

В 1936 г. появилось сообщение об успешном хлорметилировании алифатических кетонов.



При осуществлении такого процесса можно было в результате отщепления хлористого водорода от образующего продукта легко получать алкилвинилкетоны. Авторами [27] была сделана попытка провести хлорметилирование арилалкилкетонов. Однако она не увенчалась успехом, т.к. хлорметильная группа становилась в ядро, а не в боковую цепь, а в случае ацетофенона (пропиофенона) реакция вообще не протекала. Используя же в качестве катализатора эфират трёхфтористого бора  $(C_2H_5)_2OBF_3$  и хлорметилирующего агента МХМЭ авторам удалось внести в боковую цепь хлорметильную группу. Реакция идёт при нагревании реакционной смеси в течение 36 ч. при температуре 65 °С, 1 ч. 80 °С. Выход продуктов хлорметилирования составил 23 % на взятый кетон.

Однако в появившемся сообщении Я.Л.Гольдфарба [26] высказывались сомнения в вопросе хлорметилирования ацетофенона в боковую цепь, т.к. температура плавления выделенного соединения была на 11°С ниже, чем было указано в литературе для β-хлорпропиофенона. Позже [28] была показана принципиальная возможность введения метильной группы в боковую цепь ацетофенона. Авторы нашли, что при действии на ацетофенон параформом, конц. соляной кислотой, ледяной уксусной кислотой в присутствии 85 % фосфорной кислоты в течении 6 ч., при температуре 100 °С был получен продукт хлорметилирования в боковую цепь. Выход составлял 53 % на взятый ацетофенон. Описано [29] хлорметилирование ацетофенона, 4-метил-,4-хлор-3,4-диметилацетофенонов. Показано, что хлорметилирование как в условиях [28] ацетофенона и его алкилпроизводных идёт полностью в боковую цепь. Продукты получены с

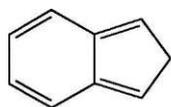
хорошими выходами при взаимодействии вышеуказанных хлорметилируемых веществ с параформом и соляной кислотой в присутствии катализатора ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Известно, что атом галоида в ядре затрудняет реакцию хлорметилирования. Однако в выбранных авторами [29] условиях хлорметилирование в боковую цепь идёт достаточно легко. Строение продуктов доказано окислением до 4-хлорбензойных кислот.

Известна работа С.Д.Мехтеева с сотр. [30], в которой исследуется хлорметилирование ацетофенона также с помощью параформальдегида и соляной кислоты без катализатора и растворителя, выход  $\beta$ -хлорэтилфенилкетона составил 50 % на взятый ацетофенон.

#### 1.4. Конденсированные и неконденсированные ароматические системы

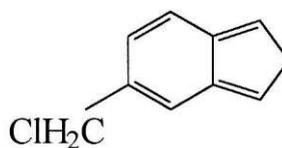
Хлорметилирование индана (6) [31] проводят нагреванием его с параформальдегидом, ледяной уксусной кислотой, фосфорной и конц. соляной кислотой в течении 16 ч. при температуре 60 °С; при этом образуется смесь 4-хлорметилиндана (7) и 5-хлорметилиндана (8) в соотношении 1:3. Следует отметить, что продукты хлорметилирования циклопентанового кольца не обнаружены.



(6)



(7)



(8)

Реакциям хлорметилирования нафталина и его замещённых было посвящено достаточно работ [6,32,33]. По Блану выход смеси  $\alpha$ -,  $\beta$ -хлорметилнафталинов составил 30 % при использовании в качестве растворителя петролейного эфира. Позже многие учёные занимались исследованием реакции хлорметилирования и нашли более удобные условия, применяя в качестве растворителя ледяную уксусную кислоту. Смесь 2,25

моля нафталина, 3 моля параформальдегида в 250 г ледяной уксусной кислоты и 135 мл сиропообразной фосфорной кислоты, нагревали в течение 4,5 ч. при температуре 98-100 °С. Выход в этих условиях составил 56,5 % в расчёте на нафталин. Некоторые авторы предлагают проводить хлорметилирование в водной среде в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

Позже латвийскими учёными [32] было изучено хлорметилирование нафталина и 2-метилнафталина. В случае хлорметилирования последнего был использован также параформ в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии 85 % фосфорной кислоты при температуре 85 – 90 в течение 3-4 ч. Выход 2-метил-1-хлорметилнафталина составлял 84 %.

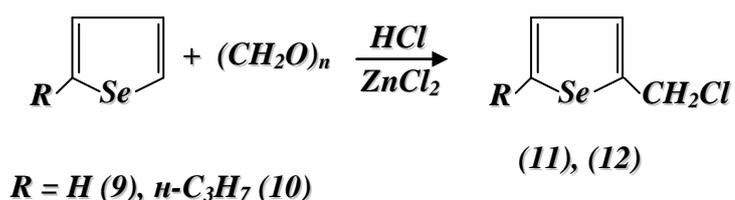
Хлорметилирование дифенила [34,35,36], дифенилметана и их замещенных описано в обзорах [6,7] и в некоторых патентах [33]. Из 4.4'-, 2,2',5,5'-, 2,2',6,6'-R<sub>4</sub>-дифенила (везде R<sub>t</sub>-OMe) в растворе параформа (4 моля CH<sub>2</sub>O на 1 моль замещённого дифенила) в ледяной серной кислоте при температуре 20 °С получены соответствующие хлорметильные производные: 5,5'-R'-2,2', 4,4'-R<sub>4</sub>-дифенила; 4,4'-R'-12'3,5'-R<sub>4</sub>-Дифенила; 3.3'R<sub>2</sub>2,2,6,6'-R<sub>4</sub>-дифенила, где R'<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl выходы составляют 56, 78, 67 % соответственно).

### 1.5. Хлорметилирование гетероциклических соединений

Имеется не так много сообщений по хлорметилированию гетероциклических соединений. Изучено хлорметилирование фурана [33], ацетилпроизводного [7]. Хлорметилирование идёт в α-положение фуранного цикла. Хлорметилирование 2-метоксикорбонилфурана [37] проведено с помощью параформальдегида (1,5 моль) в присутствии водного ZnCl<sub>2</sub> (0,25 моль) в растворе хлороформа в течение 4 ч. При температуре 20 °С. Выход 2-метоксикорбонил-5-хлорметилфурана составляет 71 %. Хлорметилирование тиофена проведено при 0 °С [38] в растворе конц. соляной кислоты при непрерывном пропускании быстрого тока хлористого водорода с последующим добавлением в эту смесь 37 % формалина с такой скоростью,

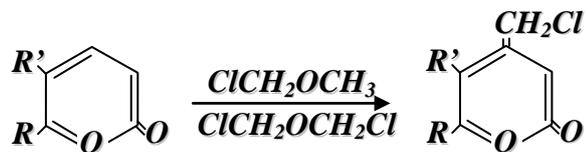
чтобы температура реакционной смеси была ниже 5 °С. Продолжительность опыта 4 ч. Выход 2-хлорметилтиофена составил 40-41 %. Описано также хлорметилирование 2-винил-, 2,5-диметил-, 2-этил-, 2,5-дихлортиофенов. Известна [39] хлорметилирования ацетилтиофена, метилового эфира тиофенкарбоновой кислоты и винилтиофена. Показано, что хлорметильная группа в случае первых двух соединений вступает в положение 5 тиофенного ядра, а в случае винилтиофена в положение 5 и в боковую цепь. Хлорметильные производные получены 2-мя способам: 1) насыщением хлористым водородом смеси 2-ацетилтиофена, параформальдегида и  $ZnCl_2$  в растворе хлороформа в течение 3 ч. Из 12,61 г исходного вещества получено 1 г 5-хлорметил-2-ацетилтиофена; при этом возвращается 10 г 2-ацетилтиофена 37 % соляной кислоты при нагревании смеси до 50-60 °С течение 2-х ч. получено 32 г исходного 2-ацетилтиофена и 3,6 г хлорметильного производного. По способу 1 из 8 г метилового эфира тиофенкарбоновой кислоты получено 2 г хлорметилзамещенное.

Изучению хлорметилирования селенофена (9) и пропиоселенофена (10) посвящена работа [40]. Для реакции был взят 3-х кратный избыток конц. соляной кислоты. Она проводилась пропусканием быстрого тока хлористого водорода в дихлорэтане при 50-60 °С в течение 5 ч. Были получены хлорметильные производные с замещением атом водорода в положении 5 селенофенового цикла. Выходы соединения (11) и (12) были 74 % и 36 %, соответственно.

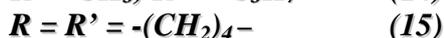


Хлорметилирование пиранов-2 [41] действием смеси параформальдегида и конц. соляной кислоты, а также параформальдегидом и  $ZnCl_2$  в растворе дихлорэтана, насыщенного хлористым водородом, привело к осмолению реакционной смеси. Однако алкилзамещенные пираны-2 (13-

15) довольно легко хлорметируются с помощью смеси МХМЭ и БХМЭ, а также действием формалина, насыщенного хлористым водородом при температуре 92-95 °С. Выходы соответствующих хлорметильных производных (16-18) составляют 35-41 %.



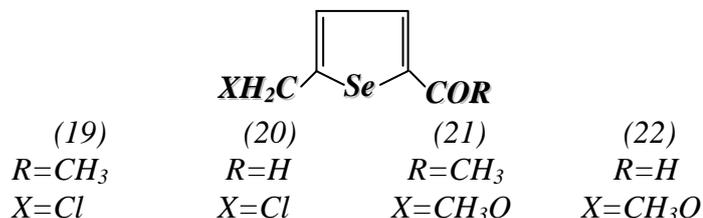
(16) – (18)



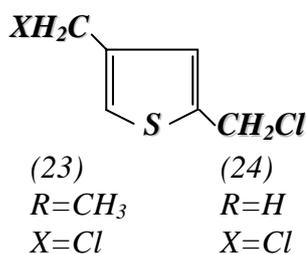
Описано хлорметилирование 6-арилпиранов-2 [42] таких как 6-фенилпиран-2 и 6-метил-4-фенилпиран-2 действием смеси МХМЭ и БХМЭ в уксусной кислоте при 92-93 °С или в серной кислоте при 40-45 °С. Хлорметильная группа вступает только в α-положение пиранового цикла в присутствии уксусной кислоты. В случае использования серной кислоты можно ввести сразу две хлорметильные группы. Выходы составляют 24 %.

В отличие от хлорметилирования ароматических веществ для гетероциклических соединений имеется очень мало данных о влиянии различных факторов на направление реакции. В этом аспекте считается интересным рассмотреть результаты исследований по изучению природы хлорметилирующего агента, соотношения реагентов изучение смешения реагентов на направление реакции хлорметилирования ацетофенона и 2-тиофенальдегида [43]. Наряду с МХМЭ в качестве хлорметилирующего агента был применён БХМЭ. Полученные результаты показали, что в случае МХМЭ использование хлороформа в качестве растворителя при мольном соотношении  $\text{AlCl}_3$  к карбонильному производному 2,2 : 1 способствует снижению скорости реакции по сравнению с таковой без растворителя, но оказывает малозаметное влияние: на направление реакции. Авторы предположили, что с повышением количества  $\text{AlCl}_3$ , карбонильное соединение будет вступать в реакцию не в виде комплекса. Поэтому

появляется возможность для электрофильного замещения в 5-ом положении тиофенового цикла. На самом деле при применении соотношения карбонильное соединение :  $AlCl_3$  1 : 1,3, образуется смесь 5-хлорметилзамещённых (19) и (20) с выходом до 80%.



При применении же менее 1 моля  $AlCl_3$  содержание 5-хлорметилзамещённого составило 90%. Следует заметить, что образующиеся продукты при недостаточном количестве  $AlCl_3$  содержат до 20 % 5-метоксиметилзамещённых. В связи с тем, что БХМЭ является более слабым основанием, чем МХМЭ, то при этом происходит изменение направления реакции в сторону образования 4-хлорметилпроизводного. При мольном соотношении  $AlCl_3$  к карбонильному соединению 1,3 : 2 ( $AlCl_3$  : 2-ацетотиенон (2-тиофенальдегид)) при действии БХМЭ карбонильные соединения вступают в реакцию в виде комплекса и содержание 4-хлорметилзамещённых составляет не менее 97 %.

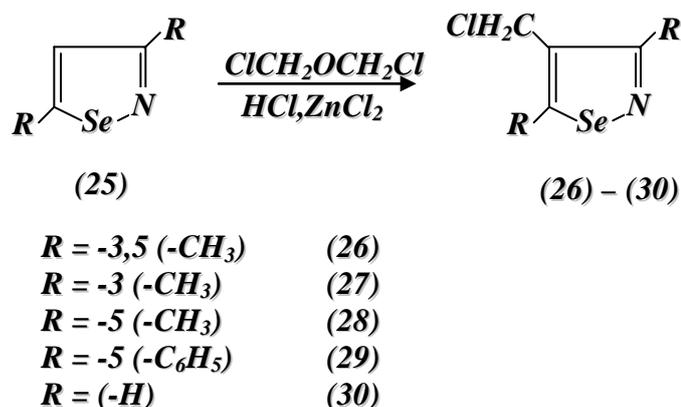


При мольном соотношении 2,2 : 1 продукт реакции в случае 2-ацетотиенона не был выделен, для 2-тиофенальдегида выход составляет всего 6 %, остальное количество было смолообразное вещество. При цельном соотношении 1 : 1 при прибавлении БХМЭ к раствору карбонильного соединения и  $AlCl_3$  в хлороформе, реакция также не прошла. Причиной этого факта является то, что БХМЭ имеет слабо основной характер и неспособен разрушить комплекс  $AlCl_3$  с карбонильным

соединением состава 1 : 1. Поэтому в этом случае отсутствует свободный катализатор и реакция не идёт.

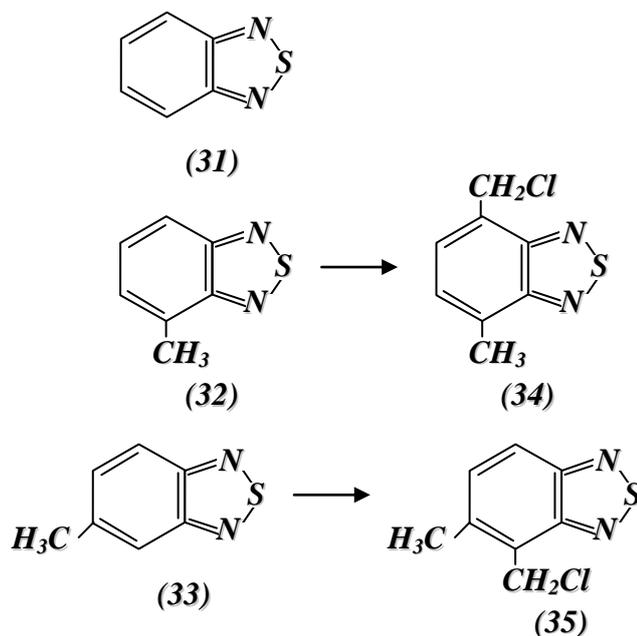
Таким образом, можно заключить, что в случае МХМЭ при использовании 1 моль  $AlCl_3$  и менее 1 моль 2-ацетотиенона и 2-тиофенальдегида электрофильная атака идёт преимущественно в 5-ое положение тиофенового цикла. В случае БХМЭ при мольном «звотношении» 1 : 1 хлорметилирование 2-ацетотиенона и 2-тиофенальдегида осуществить не удалось.

Изучено хлорметилирование изоксазолов [44]. Лучше всего реакции идут при использовании параформальдегида и соляной кислоты в присутствии  $ZnCl_2$  в дихлорэтане или при нагревании с избытком БХМЭ в присутствии  $ZnCl_2$ . С увеличением количества метильных групп (как у алкилбензолов) в молекуле изоксазола протекание реакции облегчается, т.е. возникает возможность для электрофильной атаки в положение 4 (если оно не замещено). Другие изомеры не образуются.



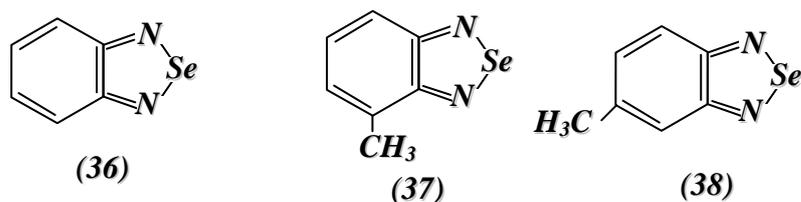
Выходы на вступивший (25), для (26) - 48 %, (27) - 19,5 %, (28) - 39 %, (29) - 37%, (30) - 1,8%.

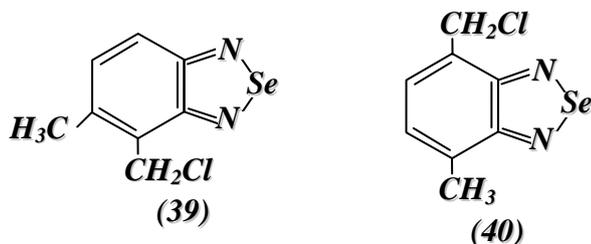
Известны работы по хлорметилированию конденсированных с бензольным кольцом 2,1,3-тиа- и селенадиазолов [45] таких как бенз-2,1,3-тиадиазол (31) и его 4(32)- и 5-метилзамещённых (33). При нагревании с БХМЭ в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$  и хлорсульфоновой кислотой был чей 5-метил-4-хлорметилбенз-2,1,3-тиадиазол (35) с выходом 50 %.



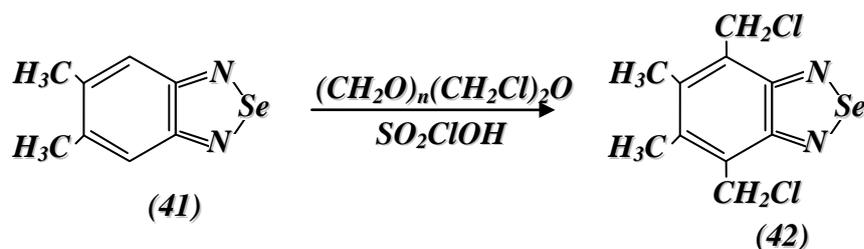
При нагревании (32) с БХМЭ в присутствии хлорсульфоновой кислоты изучен 4-метил-7-хлорметилбенз-2,1,3-тиадиазол (34) с выходом 65 %. В присутствии  $ZnCl_2$  реакция не идёт.

Описано хлорметилование бенз-2,1,3-селенадиазола (36) и его 5- и 4-метилзамещённых ((37), (38)) [46]. В условиях, аналогичных для тиоаналога, они трудно вступают в реакцию. При длительном нагревании их при температуре 70-75 °С с БХМЭ в присутствии хлорсульфоновой кислоты был выделен исходный (36) и наблюдалось выделение Se. При проведении реакции при температуре 100 °С в течение 4-х ч. в присутствии  $AlCl_3$  удалось выделить 4-хлорметилбенз-2,1,3-селенадиазол. При нагревании в течение 6-8 ч., действием БХМЭ в присутствии хлорсульфоновой кислоты были получены 5- и 4-хлорметилпроизводные и 4-хлорметилбенз-2,1,3-селенадиазол (39) и 4-метил-7- этилбенз-2,1,3-селенадиазол (40).





Хлорметилирование 5,6-диметилбенз-2,1,3-тиадиазола (41) [47] в присутствии параформа даёт 4,7-(дихлорметил)-5,6-диметилбенз-2,1,3-тиадиазол (42). При хлорметилировании БХМЭ в присутствии хлорсульфоновой кислоты и  $AlCl_3$  при нагревании при температуре 70-75 °С в течение 6 ч. выход дихлорметильного производного составил 75 %.



### 1.6. Влияние природы катализатора на процесс хлорметилирования

Реакции хлорметилирования проводят в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ , а также протонных кислот:  $HCl$  (при её избытке она служит также реагентом),  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $ClSO_3H$ ,  $CH_3COOH$ . Для увеличения активности катализатора его часто сплавляют с небольшим количеством хлористого алюминия. Использование  $AlCl_3$  в качестве затора приводит к образованию диарилметанов - побочных продуктов В процессе хлорметилирования. Поэтому его применяют в тех случаях, когда хлорметируют ароматические соединения, имеющие дезактивирующие заместители. При использовании галогенидов металлов для связывания выделяющейся воды, которая гидролизует катализатор, добавляют иногда хлорангидриды неорганических кислот, например тионилхлорид. Реакцию хлорметилирования проводят как в гетерогенной, так в гомогенной среде. В качестве растворителей широко применяют  $CH_3COOH$ ,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CS_2$  избыток хлорметилового эфира.

В большинстве случаев при хлорметилировании используют  $ZnCl_2$ . С этой точки зрения представляет интерес работа М.М. Лютина с авторами [48], которые исследовали влияние добавок  $ZnCl_2$  на скорость реакции хлорметилирования мезитилена в растворе уксусной кислоты. Следует отметить, что при высокой концентрации кислоты в реакционной среде добавление  $ZnCl_2$  оказывают не существенное влияние на константу скорости реакции. В случае уменьшения концентрации константа скорости хлорметилирования в отсутствие и присутствии катализатора резко различаются.

Таблица 6

Влияние добавок  $ZnCl_2$  на скорость хлорметилирования при 60°C

Начальная концентрация, моль	Время контакта, сек	$K_1 \cdot 10$ л/моль*сек
Мезитилен 0.200	8840	3.42
$CH_2O$ 0.230		
HCl 0.125	10775	3.56
Мезитилен		
$CH_2O$	3005	12.80
HCl		
$ZnCl_2$	4505	13.00

Таким образом, в присутствии  $ZnCl_2$  реакция хлорметилирования ускоряется. Известно, что хлористый цинк и хлорное олово, как протонной кислоты дают с уксусной кислотой сильные комплексные кислоты  $[H_2ZnCl_2(OCOCH_3)_2]$  и  $H_2[SnCl_4(OCOCH_3)_2]$  [8], не уступающие по своей силе минеральным кислотам. Следовательно, повышение кислотности среды в присутствии  $ZnCl_2$  приводит к увеличению концентрации ионов  $^+CH_2OH$ . Поскольку образование его является лимитирующей стадией электрофильной атаки мезитилена, то этим обуславливается ускорение реакции хлорметилирования в присутствии  $ZnCl_2$ . Ш.Ш. Лютин с соавторами [49] по

скорости реакции хлорметилирования мезитилена определяли ряд активности хлоридов металлов:  $ZnCl_2 > SnCl_4 > GeCl_4 > SbCl_3$ .

Таким образом, реакция хлорметилирования является частным случае реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду и подчиняется всем закономерностям, присущим для реакций электрофильного ароматического замещения. Следует отметить, что наряду с образованием монохлорметилзамещённых могут образоваться в виде примесей и бисхлорметилпроизводные. Изменяя соотношение реагентов реакцию можно направить в сторону образования биспроизводных [значительно большей избыток параформа (4-6 молей) и соляной кислоты (8-9 молей) по сравнению со стехиометрическим количеством].

## Глава II. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика исходного сырья и полупродуктов

**Нафталин** -  $C_{10}H_8$  твердое кристаллическое вещество с характерным запахом. В воде не растворяется, но хорошо растворим в бензоле, эфире, спирте, хлороформе. Плотность  $1,14 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $80,26 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипения  $217,7 \text{ }^\circ\text{C}$ , растворимость в воде примерно  $30 \text{ мг/л}$ , температура вспышки  $79-87 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура самовоспламенения  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ , молярная масса  $128,17052 \text{ г/моль}$ .

**Этилбензол**  $C_6H_5CH_2CH_3$  - бесцветная, прозрачная, горючая жидкость с запахом, напоминающим запах бензола. Смешивается с бензолом, толуолом, гексаном, петролейным эфиром, хлороформом, четыреххлористым углеродом и многими другими органическими растворителями. Практически не растворим в воде ( $0.014\%$  по массе при  $15^\circ\text{C}$ ).

**Дифенил** - органическое соединение, углеводород, сдвоенный фенильный радикал.

Температура плавления:  $69,2^\circ\text{C}$

Формула:  $C_{12}H_{10}$

Молярная масса:  $154,21 \text{ г/моль}$

Плотность:  $1,04 \text{ г/см}^3$

Температура кипения:  $255^\circ\text{C}$

Растворимость: Вода

**Формалин** - водный раствор формальдегида (метиленгликоль), стабилизированный метанолом. Формалин технический марка ФМ ГОСТ 1625-89 - водометанольный раствор формальдегида - бесцветная прозрачная жидкость. При хранении допускается образование мути или белого осадка, растворимого при температуре не выше  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Используется в производстве: синтетических смол, синтетического каучука, поверхностно-активных веществ, многоатомных спиртов, формалей и других метиленовых производных.

**Цинк хлористый** - химическая формула:  $ZnCl_2$  (цинк дихлорид, цинк хлорид)

Международное название: ZINC CHLORIDE CAS No: 7646-85-7

Внешний вид: белые кристаллы

Растворимость в воде 432 г в 100 г воды при 25°C; 614 г при 100°C

Температура кипения 732°C

Плотность 2,91 г/см<sup>3</sup> (25°C)

Температура плавления 283°C

Содержание основного вещества ( $ZnCl_2$ ), %, не менее 98,06

## 2.2. Хлорметилирование нафталина

*Опыт 1.* В 1 литровую 3-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником и механической мешалкой помещали 128 г (1 моль) нафталина, 60 г (2 моль) параформальдегида, 130 мл ледяной уксусной кислоты, 82,5 мл 85 % фосфорной кислоты и 200 мл 35 % соляной кислоты, нагревали на водяной бане при температуре 80-85 °С в течение 6 часов при перемешивании. Охлаждали до 15 °С, промывали водой, экстрагировали хлороформом, проводили разделение. Органический слой промывали 10 % раствором  $K_2CO_3$  (250 мл), затем 250 мл воды, сушили над безводным  $K_2CO_3$ , фильтровали, перегоняли. Получили при 168-178 °С/ 37 mm Hg - 24,3 г нафталина, 178-182 °С/ 37 mm Hg - 121,3 г  $\alpha$ -хлорметилнафталина, что составляет 68,7 % (на прореагировавший нафталин - 84,4 %). Содержание после перегонки  $\alpha$ -ХМН - 93 %,  $\beta$ -ХМН-6,6%.

*Опыт 2.* В аналогичных условиях с тем же количеством реагентов, но при температуре 70 °С в течении 24 часов получили при 145-170 °С/ 32 mm Hg - 16,1 г нафталина, 178-180 °С /32 mm Hg - 128,8 г продукта реакции, что составляет выход 73 %, а на прореагировавший нафталин 83,5 %. Содержание  $\alpha$ -ХМН - 91,7 %,  $\beta$ -ХМН-8,2 %.

*Опыт 3.* В вышеуказанных условиях, но при температуре 105 °С в течение 3 часов получили при 178-180 °С/ 32 mm Hg - 132,4 г продукта

реакции, что составляет выход 75 %. Содержание  $\alpha$ -ХМН - 87,1 %,  $\beta$ -ХМН- 12,9 %.

*Опыт 4.* В 1 литровую 4-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником, трубкой для пропускания HCl-газа и механической мешалкой помещали такое же количество реагентов, нагревали до 70 °С и пропускали HCl-газ в течение 6 часов. Обработывали аналогичным способом. Выделили 125,1 г (178-188 °С/ 35 mm Hg) продукта реакции. Выход 70,9 %. Содержание  $\alpha$ -ХМН - 92,6 %,  $\beta$ - ХМН- 4,95 %.

### 2.3. Хлорметилирование этилбензола

*Синтез хлорметилпроизводных этилбензола пропусканием HCl-газа в реакционную смесь*

*Опыт 7.* В 4-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником с хлоркальцевой трубкой, трубкой для пропускания HCl-газа и механической мешалкой, помещали 447 г (4,22 м) этилбензола, 186 г (6,2 м) параформальдегида, 50 г (0,36 м) хлористого цинка , 3 мл 35 % соляной кислоты Реакционную смесь нагревали до 70-75 °С и пропускали HCl-газ в реакционную смесь в течении 7 ч. Затем охлаждали, промывали водой (300 мл), 350 мл 6 % раствором соды, ещё раз водой (300 мл), органический слой сушили над безводным сульфатом натрия (50 г), фильтровали, перегоняли. Выделили: 102 г этилбензола (45-118 °С/34 мм рт. ст.), 423 г смеси хлорметилэтилбензолов (118-120 °С/34 мм рт. ст.), что составляет 84,12 % на вступивший этилбензол. Соотношение пара- орто изомеров: 65,4 : 34,6.

*Опыт 8.* В 4-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником с хлоркальцевой трубкой, трубкой для пропускания HCl-газа и механической мешалкой, помещали 1000 г (9,4 м) этилбензола, 425 г (14,6 м) параформальдегида, 128 г (0,9 м) хлористого цинка. Реакционную смесь нагревали до 60 °С и пропускали в реакционную смесь HCl-газ в течении 8 ч. Затем охлаждали, отделяли органический слой и перегоняли. Выделили: 279,9 г этилбензола (80-118 °С/35 мм рт. ст.), 1040 г смеси

хлорметилэтилбензолов (118-120 °С/35 мм рт. ст.), что составляет 99,1 % на вступивший этилбензол. Соотношение пара-орто изомеров: 75,36 : 24,64.

*Синтез хлорметилпроизводных этилбензола в присутствии хлористого цинка, катализатора межфазного переноса (ТБАБ) и гидрохинона*

*Опыт 9.* В 3-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником и механической мешалкой, помещали 1500 г (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м) параформальдегида, 75 г (5 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 15 г (1 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты. Реакционную смесь нагревали поэтапно: 1 ч. при 40 °С, 1 ч. при 50 °С, 1 ч. при 60 °С и 15 ч. при 70 °С. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течение 12 ч, проводили разделение, органический слой промывали водой (1,5 л), раствором хлорида натрия (60 г в 1,5 л воды) и опять водой (1,5 л), сушили над безводным хлоридом кальция (50 г) в течении 24 ч. Затем перегоняли: при 40-110 °С/25 мм рт. ст. отогнали 1025 г этилбензола, при 110-111 °С/25 мм рт. ст. - 297 г смеси хлорметилэтилбензолов, остаток - 5 г. Получили 297 г смеси хлорметилэтилбензолов, что составляет 43 % на вступивший в реакцию этилбензол. Соотношение пара-орто изомеров: 69,30 : 29,70.

*Опыт 10.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра-хлористого цинка из 1500 г. (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м) параформальдегида, 112,5 г, (7,5 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 15 г (1 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты, выделено: 1020 г этилбензола, продукта реакции 342 г (выход 48,8 %), остаток 10 г. Соотношение пара-орто изомеров: 73,66 : 26,33.

*Опыт 11.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - количества хлористого цинка из 1500 г (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м)

параформальдегида, 150 г, (10 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 15 г (1 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты выделено: 900 г этилбензола, продукта реакции 480 г (выход 54,9 %), остаток 8 г. Соотношение пара-орто изомеров: 72,24 : 27,76.

*Опыт 12.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - доли хлористого цинка из 1500 г (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м) параформальдегида, 187,5 г (12,5 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 15 г (1 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты выделено: 970 г этилбензола, продукта реакции 402 г (выход 52,1 %), остаток 9 г. Соотношение пара-орто изомеров: 75,60 : 24,40.

*Получение хлорметилпроизводных этилбензола в присутствии хлористого цинка (10% от вес. количества этилбензола), гидрохинона (0,5% от вес. количества этилбензола) и межфазного катализатора (ТБАБ).*

*Опыт 13.* В 3-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником и механической мешалкой, помещали 1500 г (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м) параформальдегида, 150 г (10 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты. Реакционную смесь нагревали поэтапно: 1ч при 40 °С, 1 ч при 50 °С, 1 ч при 60 °С и 15 ч при 70°С. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течении 12 ч, проводили разделение, органический слой промывали водой (1,5 л), раствором хлорида натрия (60 г в 1,5 л воды) и снова водой (1,5 л), сушили над безводным хлоридом кальция (50 г) в течении 24 ч. Затем перегоняли: при 40-110 °С/25 мм рт. ст. отогнали 990 г этилбензола, при 110-111 °С / 25 мм рт.ст. -395 г смеси хлорметилэтилбензо-

лов, остаток - 7 г. Получили 395 г смеси хлорметилэтилбензолов, что составляет 53,1 % на вступивший в реакцию этилбензол. Соотношение пара-орто изомеров: 72,90 : 29,10.

*Опыт 14.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра-межфазного катализатора (ТБАБ) из 1500 г (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м) параформальдегида, 150 г (10 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 15 г (1 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты, выделено: 900 г этилбензола, продукта реакции 480 г (выход 54,9 %), остаток 8 г. Соотношение пара-орто изомеров: 72,24 : 27,76.

*Опыт 15.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - доли межфазного катализатора из 1500 г (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м) параформальдегида, 150 г (10 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 22,5 г (1,5 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты, выделено: 940 г этилбензола, продукта реакции 442 г (выход 54,1 %), остаток 5 г. Соотношение пара-орто изомеров: 71,20 : 28,9.

*Опыт 16.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - также количества межфазного катализатора из 1500 г (14,15 м) этилбензола, 256 г (8,5 м) параформальдегида, 150 г (10 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 30 г (2 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 7,5 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 2900 мл (32,4 м) 35 % соляной кислоты, выделено: 954 г этилбензола, продукта реакции 417 г (выход 52,4 %), остаток 6 г. Соотношение пара-орто изомеров: 70,20 : 29,80.

*Синтез смеси хлорметилэтилбензолов в отсутствие хлористого цинка и в присутствии катализатора межфазного переноса (ТБАБ) и гидрохинона*

*Опыт 17.* В 3-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником и механической мешалкой, помещали 308 г (2,9 м) этилбензола, 60 г (2 м) параформальдегида, 3,08 г (1% от веса количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 1,54 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 600 мл (6,7 м) 35 % соляной кислоты. Реакционную смесь нагревали поэтапно: 2 ч при 50 °С и 18 ч при 70 °С. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течении 12 ч, проводили разделение, органический слой промывали водой три раза по 300 мл, сушили над безводным хлоридом кальция (10 г) в течении 24 ч. Затем перегоняли: при 40-110 °С/25 мм рт. ст. отогнали 166 г этилбензола, при 110-111 °С/25мм рт. ст. получили 88 г смеси хлорметилэтилбензолов, что составляет 42,5 % на вступивший в реакцию этилбензол, остаток - 1 г. Соотношение пара-орто изомеров: 77,80:22,20.

*Опыт 18.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - количества межфазного катализатора (ТБАБ) из 308 г (2,9 м) этилбензола, 60 г (2 м) параформальдегида, 6,16 г (2 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 1,54 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 600 мл (6,7 м) 35 % соляной кислоты, выделено: 173 г этилбензола, продукта реакции 79,8 г (выход 40,5 %), остаток 1 г Соотношение пара-орто изомеров: 73,46 :26,54.

*Опыт 19.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - доли межфазного катализатора (ТБАБ) из 308 г (2,9 м) этилбензола, 60 г (2 м) параформальдегида, 9,24 г (3 % от вес. количества этилбензола) межфазного катализатора (ТБАБ), 1,54 г (0,5 % от вес. количества этилбензола) гидрохинона, 600 мл (6,7 м) 35 % соляной кислоты, выделено: 184 г этилбензола, продукта реакции 70,7 г (выход 39,1 %), остаток 2 г. Соотношение пара-орто изомеров: 77,60 : 22,60.

*Получение смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов в присутствии хлористого цинка*

*Опыт 20.* В 3-х горлую колбу, снабжённую термометром, холодильником и механической мешалкой, помещали 440 г (4,15 м) этилбензола, 75 г (2,5 м) параформальдегида, 22 г (5 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 1000 мл (11,17 м) 35 % соляной кислоты. Реакционную смесь нагревали поэтапно: 1 ч при 40 °С, 1 ч при 50 °С, 1 ч при 60 °С и 18 ч при 70 °С. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течении 12 ч, проводили разделение, органический слой промывали водой два раза по 500 мл, сушили над безводным хлоридом кальция (30 г) в течении 24 ч. Затем перегоняли: при 40 – 100 °С/20 мм рт. ст. отогнали 298 г этилбензола, при 104-106 °С/20 мм рт. ст. получили 197,2 г смеси хлорметилэтилбензолов, что составляет 95,3 % на вступивший в реакцию этилбензол, остаток - 1 г. Соотношение пара-орто изомеров: 76,10 : 23,90.

*Опыт 21.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - доли хлористого цинка из 440 г (4,15 м) этилбензола, 75 г (2,5 м) параформальдегида, 33 г (7,5 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 1000 мл (11,17 м) 35 % соляной кислоты выделено: 305 г этилбензола, продукта реакции 187,1 г (выход 95,1 %), остаток 2 г. Соотношение пара-орто изомеров: 75,30 : 24,70.

*Опыт 22.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - количества хлористого цинка из 440 г (4,15 м) этилбензола, 75 г (2,5 м) параформальдегида, 44 г (10 % от вес. количества этилбензола) безводного хлористого цинка, 1000 мл (11,17 м) 35 % соляной кислоты выделено: 315 г этилбензола, продукта реакции 173,1 г (выход 95,0 %), остаток 1 г. Соотношение пара-орто изомеров: 73,79 : 26,21.

*Опыт 23.* В аналогичных условиях при изменении только одного параметра - доли хлористого цинка из 440 г (4,15 м) этилбензола, 75 г (2,5 м) параформальдегида, 55 г (12,5 % от вес. количества этилбензола) безводного

хлористого цинка, 1000 мл (11,17 м) 35 % соляной кислоты выделено: 317 г этилбензола, продукта реакции 165,5 г (выход 92,3 %), остаток 1 г. Соотношение пара-орто изомеров: 76,80 :23,20.

## 2.4. Хлорметилирование бифенила

### *Получение 4-хлорметилбифенила*

*Опыт 29.* В реакционную колбу помещали 23,1 г (0,15 м) бифенила, 30 г (1,0 м) параформальдегида, 400 мл 35 % соляной кислоты и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 48 ч при температуре 90 °С. Содержание монохлорметибибифенила составлял 92,86%, а 4,4'-(дихлорметил)-бифенила-4,85%. Охладили реакционную смесь до 50 °С, добавили 100 мл циклогексана, нагревали до 70 °С, разделили органическую часть, выпавшие кристаллы отфильтровали, сушили, получили 29,8 г продукта (98 %). По пересчёту в соответствии с содержанием по данным хроматографического анализа следующее: 4-хлорметилбифенила 27,7 г (90,8%), а 4,4'-(дихлорметил)-бифенила 2,12 г (5%).

*Синтез 4,4'-(дихлорметил)-бифенила нагреванием в соляной и муравьиной кислоте*

*Опыт 30.* В реакционную колбу помещали 50 г (0,325 м) бифенила, 60г (2 м) параформальдегида, 500 мл 35% соляной кислоты, 600 мл муравьиной кислоты (96 %) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 72 ч при температуре 70 °С. Охладили реакционную смесь до 50 °С, добавили 350 мл циклогексана, нагревали до 70 °С, разделили органическую часть, выпавшие кристаллы отфильтровали, сушили, получили 38 г (46,9 %) ДХМБ с чистотой 95,9 %.

### Глава III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

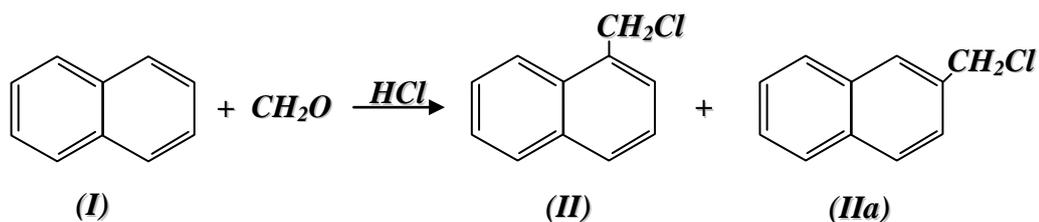
Приведённый анализ литературного обзора показывает, что реакция хлорметилирования известна давно. Однако в литературе не является данных по разработке технологии получения хлорметильных производных ароматических соединений. В связи с этим и учитывая что, хлорметилнафталин, -этилбензол и -бифенил являются промежуточными продуктами для получения важных соединений было интересно изучить реакции хлорметилирования нафталина, этилбензола и бифенила, провести оптимизацию процессов и разработать принципиальные технологические схемы их получения.

#### 3.1. Хлорметилирование нафталина

Известно, что  $\alpha$ -хлорметилнафталин ( $\alpha$ -ХМН) является ценным соединением, используемый для получения стимулятора роста растений - нафтилуксусной кислоты [56,57]. В незначительных количествах она вызывает удлинение клеток и усиленное корнеобразование, способствует прорастанию семян и укоренению черенков. Поэтому исследование процесса хлорметилирования нафталина и разработка технологической схемы получения его представляет определенный практический интерес, тем более отдел органического синтеза института химии растительных веществ АН РУз занимается поиском стимуляторов роста растений в ряду разных классов органических соединений. Созданные в нём регуляторы роста хлопчатника и других культур Тетранил, Розалин рекомендованы Госхимкомиссией при КМ РУз к применению. Препараты Юлдузча, Учкун, Пахтаой проходят широкие полевые испытания как стимуляторы поста на хлопчатнике, пшенице, кукурузе, огурцах и других сельхозкультурах. Однако в отличие от  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты ни один из них не способствует ускорению корнеобразования при черенковании.

Из литературы известно [58], что хлорметилирование нафталина (I) параформальдегидом при использовании мольного соотношения нафталин - параформальдегид 1 : 1,8 в присутствии ледяной уксусной, 85 фосфорной и

35 % соляной кислот при температуре 80-85 °С и продолжительности 6 часов даёт α-хлорметилнафталин (II) с выходом 55-57 %.



Нами проведена реакция хлорметилирования нафталина при соотношении реагентов нафталин - параформальдегид 1 : 2 в аналогичных условиях, описанных в литературе, но с использованием хлороформа вместо эфира в качестве экстрагента на стадии обработки, позволяет получить конечный продукт с выходом 68.7 %.

С целью исследования влияния температуры реакции на выход α-хлорметилнафталина мы осуществили хлорметилирование его при том же соотношении реагентов, но при разных температурах. Проведение реакции при температуре 70 °С увеличило продолжительность реагирования до 24 часов, при этом содержание непрореагировавшего нафталина в реакционной смеси оставалось в пределах 6-9 % и реакцию заканчивали в связи с появлением β-хлорметилнафталина ((IIa), (β-ХМН)). Выход α-хлорметилпроизводного составил 73 %. Увеличение температуры реакции до 105 °С позволило закончить её за 3 часа. Выход продукта реакции был 75 %.

Так как традиционный метод хлорметилирования заключается в пропускании хлористого водорода в реакционную смесь мы исследовали хлорметилирование нафталина этим методом.

Осуществление реакции при том же соотношении реагентов, но с пропусканием хлористого водорода в течении 6 часов при температуре 70-75 °С приводит к образованию продукта реакции с выходом 70.9 %.

Во всех опытах реакция заканчивалась либо до полного вступления в реакцию нафталина (опыты 1,3,4), либо по появлению β-ХМН. Необходимо отметить, что независимо от различных условий опыта после перегонки продукта реакции наблюдалось присутствие в пределах 4-10 % (3-изомера и

следов нафталина. По-видимому, высокая температура, необходимая для перегонки (более 140 °С) приводит к частичному разложению  $\alpha$ -хлорметилнафталина до нафталина, а также кристаллизации его в  $\beta$ -хлорметилпроизводное.

Из всего вышесказанного можно заключить, что хлорметилирование нафталина при использовании мольного соотношения нафталин-параформальдегид 1 : 2 в присутствии ледяной уксусной, фосфорной и соляной кислот, температуре реакции 105 °С и продолжительности 3 часа являются оптимальными для данного процесса, что ниже подтверждено оптимизацией его процесса.

Таким образом, нами [59] разработаны оптимальные условия получения  $\alpha$ -хлорметилнафталина отличающиеся от литературных данных. Реакция осуществлена при более высокой температуре, меньшей продолжительности реакции и в качестве экстрагента вместо эфира предложен хлороформ.

### **3.2. Оптимизация процесса хлорметилирования нафталина**

С целью увеличения выхода  $\alpha$ -хлорметилнафталина мы проводили оптимизацию процесса его синтеза методом математического планирования эксперимента по Боксу-Уилсону [60]. Предварительно были проведены однофакторные эксперименты для определения выхода продукта реакции от мольного соотношения нафталин - параформальдегид, температуры и продолжительности реакции.

Осуществление реакции при температуре 85 °С и продолжительности 6 часов с изменением мольного соотношения нафталин -параформальдегид от 1 : 1,4 до 1 : 2,2 показало увеличение выхода  $\alpha$ -хлорметилнафталина при мольном соотношении указанных реагентов от 1 : 1,4 до 1 : 2 (рис. 1).

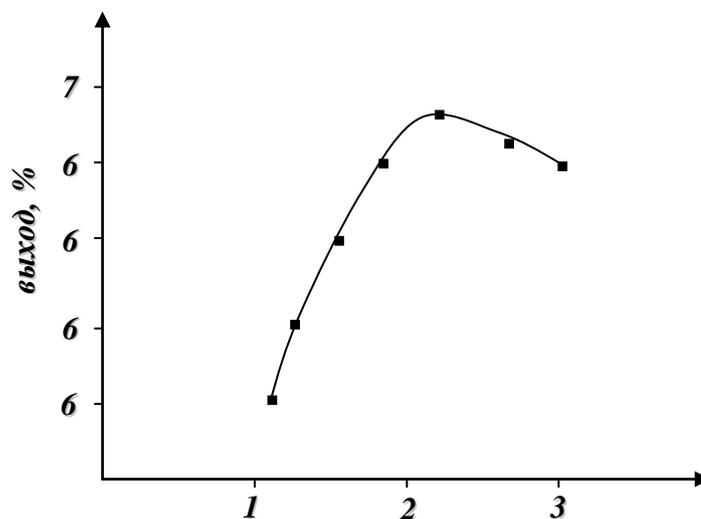


Рис. 1. Зависимость выхода  $\alpha$ -хлорметилнафталина от мольного соотношения нафталин-параформальдегид.

Из рис. 1 видно, что при мольном соотношении нафталин-параформальдегид 1 : 2 выход продукта реакции достиг 68,7 %. Увеличение мольного соотношения нафталин-параформальдегид более 2 приводит к изменению направления реакции в сторону образования  $\beta$ -изомера (IIa). При проведении же реакции при том же мольном соотношении, но с увеличением температуры до 105 °С и продолжительности 3 часа, выход  $\alpha$ -хлорметилнафталина составил 75 %. Увеличение времени реагирования до 6 часов приводил к снижению выхода продукта реакции (Рис. 2).

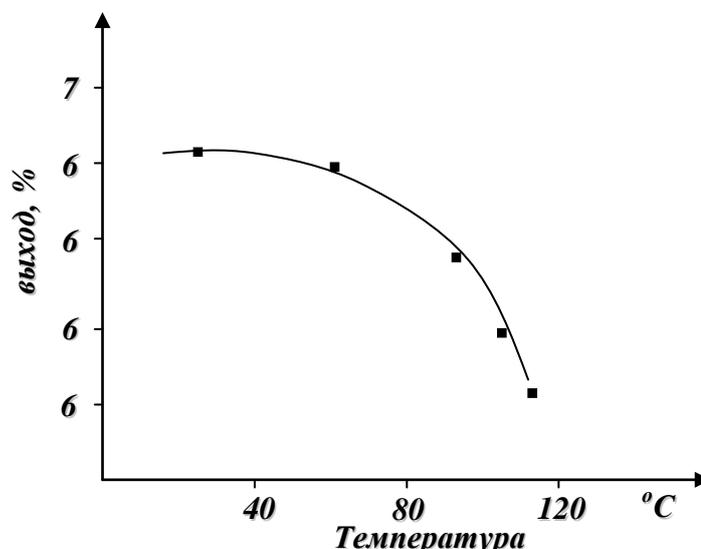


Рис. 2. Зависимость выхода  $\alpha$ -хлорметилнафталина от температуры

Постепенное уменьшение выхода  $\alpha$ -хлорметилнафталина наблюдается при температурах 85, 90, 95, 100, 105 °С при фиксированной продолжительности (6 часов).

Для исследования влияния продолжительности реакции на выход  $\alpha$ -хлорметилнафталина мы проводили хлорметилование нафталина при мольном соотношении нафталин-параформальдегид 1 : 2, температуре 85°С и выделяли конечный продукт через 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24 часа (Рис.3).

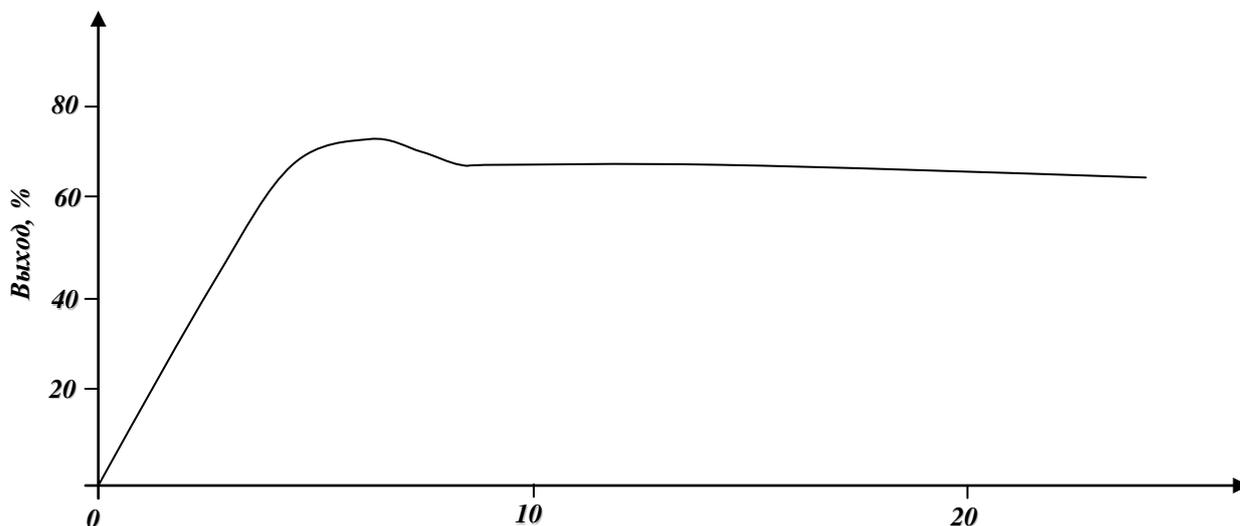


Рис. 3. Зависимость выхода  $\alpha$ -хлорметилнафталина от продолжительности реакции

Из рисунка 3 видно, что при продолжительности реакции 6 часов наблюдается наибольший выход  $\alpha$ -хлорметилнафталина. На основании результатов предварительных опытов было выявлено, что основными факторами, влияющими на процесс хлорметилирования нафталина являются:  $x_1$ -мольное соотношение нафталин-параформальдегид,  $x_2$ -температура реакции (°С),  $x_3$ - продолжительность (ч) (см. табл 1).

Таблица 7. Факторы и интервалы варьирования.

Факторы	Уровни варьирования			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
$x_1$	1,4	1,7	2,0	0,3
$x_2$	85	95	105	10
$x_3$	3	4,5	6	1,5

Для оптимизации использовали полный факторный эксперимент 2 с расширенной матрицей планирования. Порядок проведения опытов согласно матрицы планирования и полученные результаты приведены в на табл. 2.

Таблица 8

Матрица планирования и результаты эксперимента

№	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y	S <sup>2</sup>	ŷ	(y-y) <sup>2</sup>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	46,0	47,4	46,7	0,98	46,6	0,01
2	+	+	-	-	-	-	+	+	50,0	51,6	50,8	1,28	52,2	1,96
3	+	-	+	-	-	+	-	+	63,3	63,1	63,2	0,02	64,6	1,96
4	+	+	+	-	+	-	-	-	73,0	77,0	75,0	8,00	74,8	0,01
5	+	-	-	+	+	-	-	+	60,8	62,2	61,5	0,98	61,6	0,005
6	+	+	-	+	-	+	-	-	67,8	70,1	68,7	3,92	67,2	2,25
7	+	-	+	-	-	-	+	-	50,1	52,3	51,2	2,42	49,7	2,102
8	+	+	+	+	+	+	+	+	58,9	61,1	60,0	2,42	60,0	0,001

Расчет статистического анализа ( $G_{0,95}(1,8)=0,6798$ ,  $G_{экс}=0,3996$ ;  $S^2_{восп}=2,5$ ;  $S^2_{кд}=5,53$ ;  $t_{0,05}(8)=2,31$ ;  $F_{0,95}(5,8)=3,7$ ;  $F_{экс}=2,21$ ) показал адекватность модели, т. к.  $F_{экс} < F_{табл}$ . Из полученных результатов (табл. 2) по известной методике получили уравнение регрессии первого порядка.

$$y=59.64+3.98x_1 +2.71x_2+0.71x_3+1.16x_{12}+0.0125x_{13} - 7.46x_{23}-0.76x_{123} \quad (1)$$

Оценив значимость коэффициентов уравнения (1) по критерию Стьюдента получили математическую модель процесса (2).

$$y=59.64+3.98x_1+2.71x_2-1.16x_{12}- 7.46x_{23} \quad (2)$$

С целью увеличения выхода  $\alpha$ -хлорметилнафталина, мы использовали полученное уравнение для крутого восхождения по поверхности отклика.

При проведении крутого восхождения изменяли мольное соотношение нафталин-параформальдегид ( $x_1$ ) и температуру реакции ( $x_2$ ). В качестве шагов взяты величины в 5 раз меньше произведения  $b_j \times \Delta x_j$  получили:

$$h \times \Delta x_1 = 3,98 \times 0,3 = 1,194 \quad шаг = 0,238 = 0,25$$

$$h_1 \times \Delta x_2 = 2,71 \times 10 = 27,1 \quad \text{шаг} = 5,42 = 5,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Таблица 9

## Результаты экспериментов крутого восхождения

№	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y
9	1,70	95,0	58,9	60,9	59,9
10	1,95	100,0	69,1	7,05	69,8
11	2,20	105,0	73,9	74,3	74,1
12	2,45	110,0	67,5	68,9	68,2

Из табл. 3 видно, что крутое восхождение не дало повышения выхода продукта реакции и лучший результат получен в опыте 4.

Вероятно, повышение температуры реакции более чем 105 °С ведёт к повышению активности (3-положения нафталина, в связи с чем снижается выход α-хлорметилнафталина. Наиболее вероятным является изомеризация хлорметильной группы из положения 1 в положение 2, т. е. образования β-ХМН из α-ХМН.

На основании полученных данных можно заключить, что оптимальными условиями для синтеза α-хлорметилнафтана являются:

- мольное соотношение нафталин-параформальдегид 1 : 2
- температура реакции - 105 °С
- продолжительность реакции 3 часа.

### 3.3. Методы анализа

Идентификацию продуктов реакции проводили в сравнении с модельными соединениями. Ход реакции контролировали качественно тонкослойной хроматографией (ТСХ).

система растворителей н-гексан - этилацетат 9 : 1

Silufol

$$R_f \text{ нафталин} = 0,72$$

$$R_{f\alpha\text{-ХМН}} = 0,57$$

Для аналитического и количественного контроля исходных и конечных продуктов синтеза  $\alpha$ -хлорметилнафталина был выбран ВЭЖХ методом анализа, который проводили на жидкостном хроматографе «Милихорм – 1» ПО «Научприбор» г. Орёл.

Колонка для ВЭЖХ 62 x 2 мм, наполненная Serapon SGX C-18, 5 мм. Эталонном служила смесь вода - ацетонитрил 50 : 50 (скорость 100 мкл мин.). УФ - детектирование осуществляли на длине волны 270 нм.

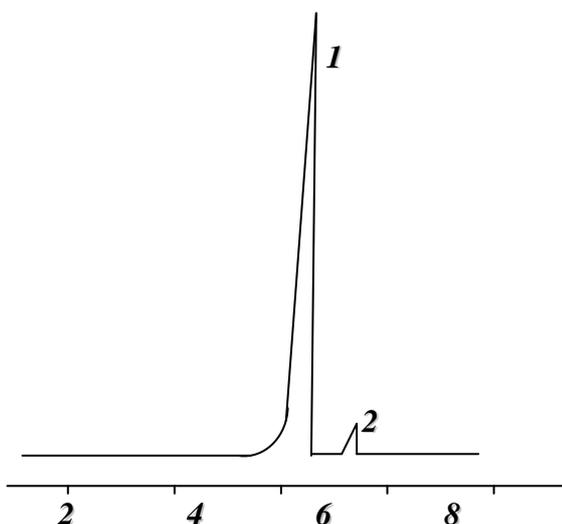


Рис. 4. Хроматограмма ВЭЖХ анализа  $\alpha$ -хлорметилнафталина  
 $\alpha$ -хлорметилнафталина;  $\beta$ -хлорметилнафталина.

Время удерживания: нафталин - 5.7 мин,  $\alpha$ -хлорметилнафталина - 6.5 мин,  $\beta$ -хлорметилнафталина - 7.2 мин.

#### **3.4. Описание принципиальной технологической схемы получения $\alpha$ -хлорметилнафталина**

Из ёмкостей Е-1, Е-2, Е-3 (рис. 5) через мерники М-1, М-2, М-3 в реактор Р-1 (160 л) наливали 12,8 л ортофосфорной (85 %), 31,3 л соляной (35 %) и 20,3 л уксусной (96 %) кислот соответственно. Одновременно через бункеры Б-1 и Б-2 загружали 20 кг нафталина и 9,4 кг параформальдегида. В рубашку реактора подавали пар и реакционную массу нагревали до 105 °С. Перемешивали 3 часа. Затем отключали нагрев и охлаждали до 25 °С, подавая холодную воду в рубашку реактора Р-1.

В реактор Р-2 (1200 л) заливали 150 л воды. Охлаждённую реакционную массу из реактора Р-1 переносили в реактор Р-2. Постоянно подавая в рубашку реактора Р-2 холодную воду для охлаждения реакционной массы. После охлаждения из ёмкости Е-4 через мерник М-4 вливали 50 л хлороформа. Включали перемешивание и проводили экстракцию целевого продукта. Затем отключали перемешивание, давали отстояться (1 час) и проводили разделение на органическую и водно-кислотную фазы, контролируя через смотровое окно (СО-1). Органический слой собирали в сборник С-1, а водно-кислотный отправляли на переработку. Из сборника С-1 снова переносили органическую фазу в реактор Р-2 одновременно заливали 36 л воды и через бункер Б-3 загружали 4 кг  $K_2CO_3$ , перемешивали в течение 1 часа, давали отстояться, (проводили разделение органический слой собирали в сборнике С-2, а новый слой отправляли на очистку. Из сборника С-2 реакционную массу подавали на отгонку экстрагента в вакуумно-циркуляционный аппарат емкостью 50 л (ВЦ-1). Отгонку хлороформа осуществляли при атмосферном давлении. Получили 40 л экстрагента, который возвращали в процесс. При 32 мм рт. ст. и температуре 178-180 °С получили 20,7 кг, что вставляет выход продукта 75 %, которые собирали в ёмкость Е-3.

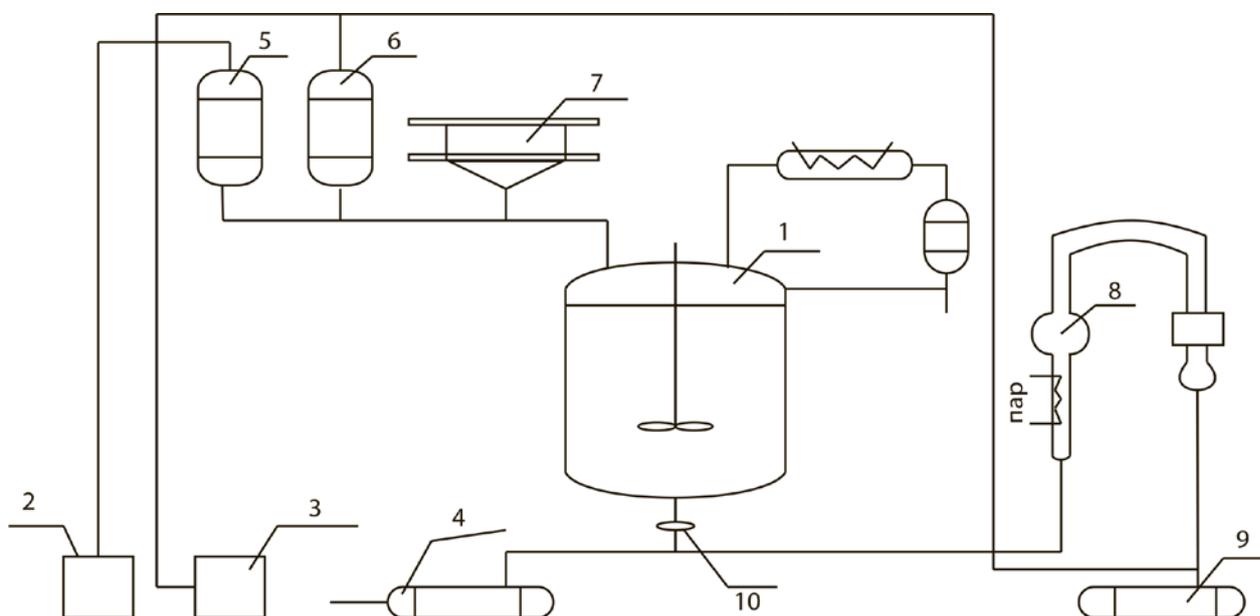


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения  $\alpha$ -хлорметилнафталина.

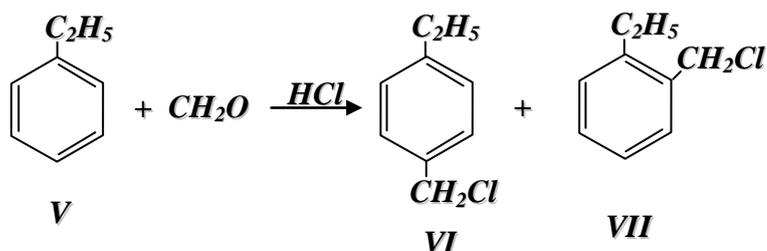
1,2 -Реакторы (P-1,P-2); 10,11,13 - Бункера (Б-1,Б-2,Б-3); 18 - Смотровое окно (СО-1); 3,4,5,6 -Ёмкости (Е-1,Е-2,Е-3,Е-4); 14 - Перегонный аппарат (ВЦ-1); 7,8,9,13 - Мерники (М-1,М-4,М-2,М-3,М-4); 15,16,17- Сборники (С-1,С-2,С-3)

### 3.5. Хлорметилование этилбензола

Смесь *o*-,*p*-хлорметилэтилбензолов является важным промежуточным продуктом для получения соединений, применяемых в народном хозяйстве. Она используется для синтеза соединений, обладающих бактерицидными свойствами, полимеров для придания им термостойких свойств [64,65], огнестойких пропиток для шерстяных и хлопчатобумажных тканей [66], а также для придания полимерам образивностойких свойств [67], в производстве фотографических плёнок. Поэтому исследование реакции хлорметилования этилбензола, оптимизация процесса получения и разработка принципиальной технологической схемы синтеза смеси *o*-,*p*-хлорметилбензолов представляет определённый практический интерес.

### 3.6. Исследование реакции с пропуском хлористого водорода

Известно [14], что хлорметилование этилбензола (V) параформальдегидом с пропуском хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка и без него, в среде концентрированной соляной кислоты дало смесь *o*-,*p*-хлорметилэтилбензолов (VI, VII) с выходом 51,8 % и 60 % соответственно на вступивший в реакцию этилбензол.



С целью увеличения выхода *o*-,*p*-хлорметилэтилбензолов мы исследовали реакцию хлорметилования этилбензола. Проведение реакции по сравнению с литературными данными с увеличением количества этилбензола по отношению к параформальдегиду на 31-38 %, с уменьшением количества безводного

хлористого цинка по отношению к этилбензолу на 28-44 % и повышением температуры реакции до 60-70 °С в зависимости от метода обработки позволило получать продукт с выходом 14-99 % на вступивший в реакцию этилбензол с соотношением о-,п-изомеров 25-35 : 75-65 %. При использовании традиционного метода обработки с промыванием органического слоя водой и раствором соды выход суммарного продукта составляет 84,4 %. Выделение смеси продуктов хлорметилирования без указанной обработки даёт выход 99,1 %, но при этом часто наблюдалось осмоление реакционной смеси даже при незначительном изменении температурного режима во время перегонки.

Таким образом, вышеописанный процесс хлорметилирования этилбензола неудобен из-за пропуска хлористого водорода в реакционную смесь, поскольку он полностью не поглощается и поэтому вызывает коррозию трубопроводов и разрушает резинотехнические изделия. С другой стороны, необходимо использовать дополнительное оборудование (для получения хлористого водорода, монтаж основного, где проходит синтез) для подачи хлористого водорода в реакционную смесь. Также наблюдается плохое разделение органического и водного слоёв и осмоление при перегонке продукта реакции.

### **3.7. Изучение реакции без пропуска хлористого водорода**

#### **Исследование роли катализатора на реакцию хлорметилирования**

Так как хлорметилирование этилбензола традиционным методом технологически сложен и неудобен из-за пропуска хлористого водорода в реакционную массу и метода выделения продукта реакции, мы решили найти метод без пропуска его. Для этой цели мы выбрали способ с нагреванием реакционной массы в присутствии концентрированной соляной кислоты.

Осуществление реакций при соотношении этилбензол-параформальдегид, 1,7 : 1 нагреванием в концентрированной соляной кислоте в присутствии катализатора межфазного переноса (ТБАБ, 1 %), гидрохинона (0,5 % весовых количеств по отношению к этилбензолу) с изменением количества

хлористого цинка от 5 % до 12,5 % по отношению к этилбензолу дали выходы от 42,8 % до 54,9 % на вступивший этилбензол II (табл. 4).

Таблица 10

Синтез хлорметилпроизводных этилбензола в присутствии хлористого цинка, межфазного катализатора (ТБАБ) и гидрохинона

№	ЭБ	ПФ	ZnCl <sub>2</sub> , %	ТБАБ, %	ГХ, %	HCl, мл	Соот. ЭБ/ПФ	Прод., ч	Пара-	Орто-	Разд.	Вых, %
9	1500	256	5	1	0,5	2900	1,7:1	19	69.30	29.70	Плох	42,8
10	1500	256	7,5	1	0,5	2900	1,7:1	19	73.66	26.33	Плох	48,8
11	1500	256	10	1	0,5	2900	1,7:1	19	72.24	27.76	Плох	54,9
12	1500	256	12,5	1	0,5	2900	1,7:1	19	75.60	24.40	Плох	52,1

Как видно из таблицы 4 при 10 % весовом количестве хлористого ка по отношению к этилбензолу получен наибольший выход продукта ши (54,9 %).

Поэтому с целью повышения выхода продукта реакции в технологичных условиях, т. е. при соотношении этилбензол : параформальдегид 1,7 : 1 и фиксированном количестве хлористого цинка 1 %) и гидрохинона (0,5 % весовых количеств по отношению к этилбензолу), изучена зависимость выхода смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов от изменения количества катализатора межфазного переноса (ТБАБ) (табл. 5).

Таблица 11

Выходы и изомерное соотношение хлорметилпроизводных этилбензола, полученных в присутствии хлористого цинка, гидрохинона и ТБАБ

№	ЭБ	ПФ	ZnCl <sub>2</sub> , %	ТБАБ, %	ГХ, %	HCl, мл	Соот. ЭБ/ПФ	Прод,ч	Состав изомеров, %		Раздел.	Выход, %
									Пара-	Орто-		
13	1500	256	10	0,5	0,5	2900	1,7:1	19	72,90	29,10	Плох	53,1
14	1500	256	10	1,0	0,5	2900	1,7:1	19	72,24	27,74	Плох	54,9
15	1500	256	10	1,5	0,5	2900	1,7:1	19	71,20	28,80	Плох	54,1
16	1500	256	10	2,0	0,5	2900	1,7:1	19	70,20	29,80	Плох	52,4

Как видно из таблицы 5 изменение количества ТБАБ от 0,5 до 2 % существенного изменения на выход продукта реакции не даёт.

С целью уменьшения количества не прореагировавшего этилбензола и выявления влияния катализаторов на выход хлорметильных разводных, мы провели хлорметилирование этилбензола при соотношении этилбензол-параформальдегид 1,45 : 1 в отсутствие серистого цинка и в присутствии катализатора межфазного переноса (ТБАБ) и гидрохинона (табл.6).

Таблица 12

Изомерный состав о-,п-хлорметилэтилбензолов, образующиеся при реакции в отсутствие хлористого цинка и в присутствии межфазного катализатора (ТБАБ) и гидрохинона.

№	ЭБ	ПФ	ТБА Б, %	гх, %	НС1, мл	Соотн., ЭБ/ПФ	Прод., ч	Состав изомеров, %		Раздел.	Выход, %
								Пара-	Орто-		
17	308	60	1,0	0,5	600	1,45:1	20	77,80	22,20	Плох	42,5
18	308	60	2,0	0,5	600	1,45:1	20	73,46	26,53	Плох	40,5
19	308	60	3,0	0,5	600	1,45:1	20	77,60	22,40	Плох	39,1

Как видно из данных, приведённых в таблице 6 в зависимости от увеличения количества катализатора межфазного переноса выход существенно не меняется и остаётся в пределах 39-42 %. В следующей серии опытов мы проводили реакции при соотношении реагентов этилбензол-параформальдегид, 1,66 : 1 и исследовали зависимость выхода хлорметильных производных от изменения количества хлористого цинка в присутствии катализатора межфазного переноса (ТБАБ) (табл 7).

Таблица 13.

Выходы и изомерный состав о-,п-хлорметилэтилбензолов в присутствии хлористого цинка

Ив.	ЭБ	ПФ	ZnCl <sub>2</sub> , %	НС1,мл	Соотн. ЭБ/ПФ	Прод.,ч	Состав изомеров, %		Раздел.	Выход, %
							Пара-	Орто-		

20	440	75	5.0	1000	1.66:1	22	76.10	23.90	Плох	95,3
21	440	75	7.5	1000	1.66:1	22	75.30	24.70	Плох	95,1
22	440	75	10.0	1000	1.66:1	22	73.79	26.21	Плох	95,0
23	440	75	12.5	1000	1.66:1	22	76.80	23.20	Плох	92,3

Из приведённых данных видно, что, применяя только хлористый цинк от 5 % до 12,5 % весовых количеств по отношению к этилбензолу можно резко увеличить выход продукта реакции (с 50 % до 92-95 %) по сравнению с предыдущими опытами.

### **3.8. Выявление оптимального соотношения реагентов реакции хлорметилирования этилбензола**

Во всех проведённых исследованиях имеется общий недостаток - это плохое разделение реакционной массы. С другой стороны, изучая влияние катализатора межфазного переноса (ТБАБ) и хлористого цинка мы пришли к выводу, что применение их не дало ожидаемых результатов, т.е. в этих случаях существенного изменения выхода продуктов реакции не наблюдалось.

В связи с этим мы исследовали хлорметилирование этилбензола в присутствии катализаторов. Для нахождения оптимальных условий мы меняли соотношение этилбензол-параформальдегид (табл 8).

Таблица 14

#### **Выходы и изомерный состав смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов**

№	ЭБ	ПФ	НС1,мл	Соотн. ЭБ/ПФ	Прод.,ч	Состав изомеров, %		Раздел.	Выход, %
						Пара-	Орто-		
24	440	149	1000	0,83:1	20	74.90	25.10	Хор	90,0
25	440	105	1000	1,20:1	20	75.50	24.50	Хор	95,4
26	440	90	1000	1,40:1	20	74.50	25.50	Хор	97,8
27	440	75	1000	1.66:1	20	71.31	28.69	Хор	98,1
28	1200	205	2730	1,66:1	20	74.54	25.45	Хор	98,4

\* Реакция проведена при нагревании в присутствии соляной кислоты.

Полученные результаты показали, что с увеличением мольного соотношения этилбензол-параформальдегид выход хлорметильного производного увеличивается и лучший результат был получен при соотношении 1,66:1. При этом во всех опытах этой серии наблюдалась чёткая граница разделения реакционной смеси на органическую и водную части без промежуточного слоя. Следовательно, проведение реакции в присутствии хлористого цинка при нагревании в концентрированной соляной кислоте при соотношении этилбензол-параформальдегид 1,66 : 1 даёт высокий выход смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов (до 98 %) и упрощает обработку реакционной смеси. Эти данные показывают, что они цинка образуют комплексы с исходными реагентами или конечными продуктами, что затрудняет разделение реакционной смеси. Вполне возможно, что это связано также амфотерным характером двуокиси цинка.

Таким образом, нами [69] впервые разработан простой, технологичный метод получения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов.

### **3.9. Оптимизация процесса хлорметилирования этилбензола**

Как уже отмечалось нами разработан простой, удобный способ изучения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов, где в отличие от метода, описанного в литературе [14] мы исключили пропускание хлористого водорода в реакционную смесь и проводили хлорметилирование этилбензола кипячением в концентрированной соляной кислоте [69] в присутствии катализаторов.

С целью повышения выхода смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов мы проводили оптимизацию процесса его синтеза [70] методом математического планирования эксперимента по Боксу-Уилсону [60]. Предварительно были проведены однофакторные эксперименты, при этом было определено, что оптимальное соотношение реагентов составляет этилбензол : параформальдегид 1,66 : 1.

Нам необходимо было провести оптимизацию процесса хлорметилирования в зависимости от продолжительности реакции и температуры.

При осуществлении реакций в оптимальном соотношении реагентов и температурах 50(а), 70(б), 90(в) °С мы выделяли продукт хлорметилирования через определённые интервалы времени: 10, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 часов (рис.6).

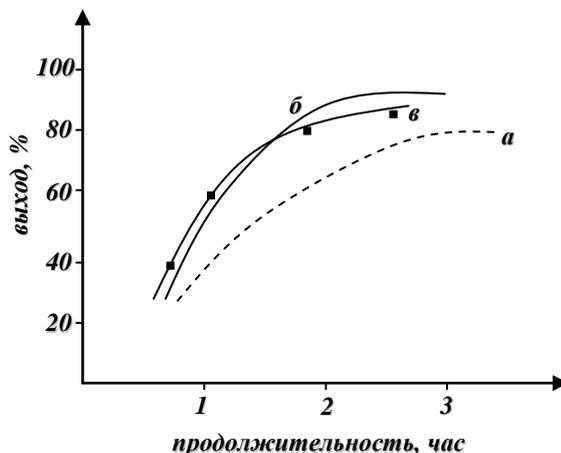


Рис. 6. Зависимости выходов смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов от продолжительности реакции при разных температурах

Из рисунка 6 видно, что увеличение продолжительности реакции более чем 29 (а), 20 (б), 23 (в)-х часов соответственно не приводит к изменению выхода продуктов реакции.

Для исследования влияния температуры реакции на выход хлорметильных производных мы проводили хлорметилирование этилбензола при том же соотношении реагентов, но при разных температурах: 50, 70, 90 °С (Рис. 7). При этом с целью сравнения разных мытов выход продукта реакции (Q) определялся по формуле (3):

$$Q = \frac{M_{i,j}}{M} \cdot 100$$

где  $M_{i,j}$  - масса продукта реакции при температуре -  $i$  и продолжительности -  $j$ ,  $M$  - теоретический выход продукта реакции при 70°С и продолжительности 20 ч.

По результатам предварительных опытов в качестве основных факторов, влияющих на процесс выбрали:  $x_1$  - температура реакции ( $^{\circ}\text{C}$ ), - продолжительность реакции (час),  $x_3$  - соотношение этилбензол-параформальдегид (моль/моль) (табл.4).

Факторы и интервалы варьирования

Таблица 15

Факторы	Уровни варьирования			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
$x_1$	50	60	70	10
$x_2$	16	20	24	4
$x_3$	1:1	1,33:1	1,66:1	0,33

Для оптимизации использовали полный факторный эксперимент 23 с расширенной матрицей планирования. Порядок проведения опытов согласно матрицы планирования и полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 16

Матрица планирования и результаты эксперимента

№	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	$y_1$	$y_2$	$y$	$S^2$	$\hat{y}$	$(y-y)^2$
1	-	-	-	-	+	+	+	-	74.0	75.2	74.6	0.72	73.86	0.55
2	-	+	-	-	-	-	+	+	84.1	86.9	85.5	0.02	85.48	0.0004
3	-	-	+	-	-	+	-	+	84.9	86.3	85.6	0.08	85.68	0.0064
4	-	+	+	-	+	-	-	-	91.4	92.6	92.0	0.74	92.74	0.55
5	-	-	-	+	+	-	-	+	79.0	77.0	78.0	0.76	78.76	0.58
6	-	+	-	+	-	+	-	-	92.1	93.9	93.0	0.06	93.06	0.0036
7	-	-	-	+	-	-	+	-	93	93.8	93.4	0.1	93.30	0.01

Расчёт статического анализа ( $G_{0,95}(1,8)=0,6798$ ;  $G_{экс}=0,4279$ ;  $S_{ад}^2 = 2,28$ ;  $S_{ад}^2 = 2,28$ ;  $t_{0,05}(8)=2,31$ ;  $F_{0,95}(5,8)=3,7$ ;  $F_{экс}=2,21$ ) показал адекватность модели, т.к.  $F_{экс} < F_{табл}$ . Из полученных результатов (табл.2) по известной методике получили уравнение регрессии первого порядка.

$$y=87.56+4.66x_1+4.78x_2+3.13x_3-1.81x_1x_2-0.33x_1x_3+0.46x_2x_3-0.68 x_1x_2x_3$$

Оценив значимость коэффициентов уравнения (4) по критерию Стьюдента получили математическую модель процесса (5).

$$y=87.56+4.66x_1+4.78x_2+3.13x_3-1.81x_1x_2-0.68 x_1x_2x_3$$

Наибольший выход смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов (98,4 %) получен в условиях опыта 8, т. е. при соотношении этилбензол-параформальдегид 1,66 : 1, температуре 70 °С и продолжительности 20 часов. Так как получен достаточно высокий выход продукта реакции программу крутого восхождения не проводили.

Таким образом, на основании проведённой оптимизации синтеза смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов установлено, что на процесс хлорметилирования в равной степени влияет как соотношение реагентов, так и температура и продолжительность реакции.

Из всего вышеописанного можно заключить, что оптимальными условиями проведения хлорметилирования этилбензола являются:

- мольное соотношение этилбензол-параформальдегид 1,66 : 1
- температура реакции 70 °С
- продолжительность 20 часов.

### 3.10. Методы анализа

Идентификацию продуктов реакции проводили сравнением с модельными соединениями.

Для аналитического и количественного контроля исходных и конечных продуктов реакции хлорметилирования этилбензола был выбран ГЖХ метод анализа, который проводили на газовом хроматографе «Вариан 3400 СХ». При этом использована: капиллярная колонка 2500 х 0,25 мм, ДВ-1, инжектор 280 °С, детектор 300 °С, градиент температуры 6 °С/мин, начальная температура 140 °С, начальное время 1 мин, конечная температура 260 °С, конечное время 5 мин, полное время 26 мин. Время удерживания: этилбензол - 6.2 мин, орто-хлорметилэтилбензол - 11.4 мин, пара-хлорметилэтилбензол - 11.6 мин.

### **3.11. Описание принципиальной технологической схемы получения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов**

На основании исследований хлорметилирования этилбензола и проведённой оптимизации его синтеза нами была разработана принципиальная технологическая схема получения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов (рис. 9). Она состоит из 2-х основных процессов: 1. Хлорметилирование этилбензола нагреванием в концентрированной соляной кислоте.

2. Выделение смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов вакуумной перегонкой.

### **3.12. Принципиальная технологическая схема синтеза смеси о-,п-хлорметилэтилбензола**

*Хлорметилирование этилбензола нагреванием в концентрированной соляной кислоте.*

Из ёмкостей Е-1 и Е-2 через мерники М-1 и М-2 наливали в реактор Р-1 87 л соляной кислоты (35 %) и 44,3 л (38,4 кг) этилбензола, соответственно. Одновременно в реактор Р-1 через бункер Б-1 загружали 15 кг параформальдегида. Реакционную смесь нагревали до 50 °С и перемешивали 2 часа. Затем поднимали температуру процесса до 70 °С и продолжали перемешивание при этой температуре ещё 18 часов. После того отключили нагревание и продолжали перемешивать в течение 6 часов при естественном охлаждении. Затем отключили перемешивание и давали отстояться в течение 30 мин и затем проводили разделение на органическую и водную части. Разделение проводили визуально через смотровое окно (СО-1).

Использованную соляную кислоту сливали в ёмкость Е-3, из которой она поступала для дальнейшего обогащения хлористым водородом и последующего применения в процессе. Органическую часть переносили в вакуумно-циркуляционный аппарат ВЦ-1 для выделения целевого продукта.

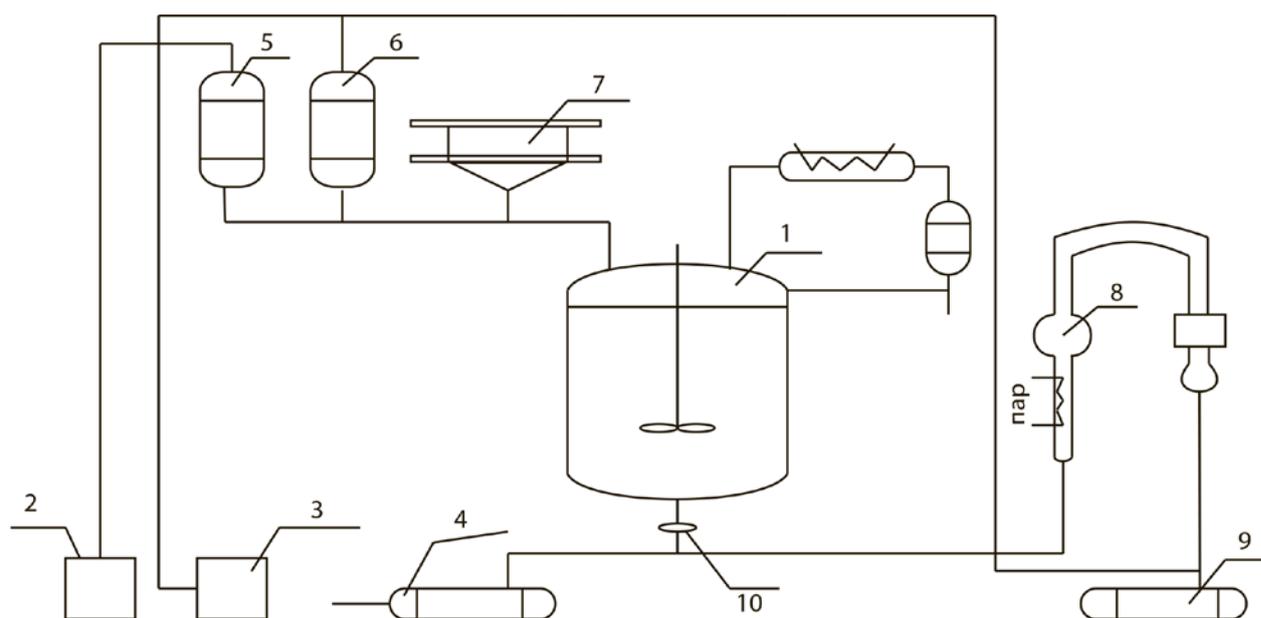
*Выделение смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов вакуумной перегонкой.*

В вакуумно-циркуляционный аппарат ВЦ-1 ёмкостью 25 л порционно добавляли органическую фазу. При 25 мм рт. ст. и в интервале температур 40-

100 °С отогнали 31,3 л (27,13 кг) этилбензола, который подавали в мерник М-2 для следующего процесса. При 25 мм рт. ст. и температуре 110-111 °С получили 15,4 л (16,13 кг) смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов, что составляет выход 98 % на прореагировавший этилбензол. Целевой продукт собирали в сборник С-1.

Таким образом, нами впервые предложен технологичный мсомышленный метод получения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов без использования катализаторов нагреванием реакционной смеси.

Рис. 7. Принципиальная технологическая схема получения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов



1 - реактор (Р-1); 2,3,4 - ёмкости (Е-1 ,Е-2,Е-3); 5,6- мерники (М-1 ,М-2); 7 - бункер (Б-1); 8 - вакуум перегонный аппарат (ВЦ-1); 9 - сборник (С-1); 10 - смотровое окно (СО-1)

### 3.17. Хлорметилирование бифенила

4,4'-(Дихлорметил)-бифенил является промежуточным продуктом а производстве оптических отбеливателей [71,72], мировая потребность которых составляет 60-80 тыс. т/год [73], моющих средств [74], термостойких и химически стойких полимеров [75]. Поэтому исследование, оптимизация и разработка технологической схемы его синтеза представляет практический интерес.

### 3.18. Осуществление реакции без пропуска хлористого водорода методом нагревания

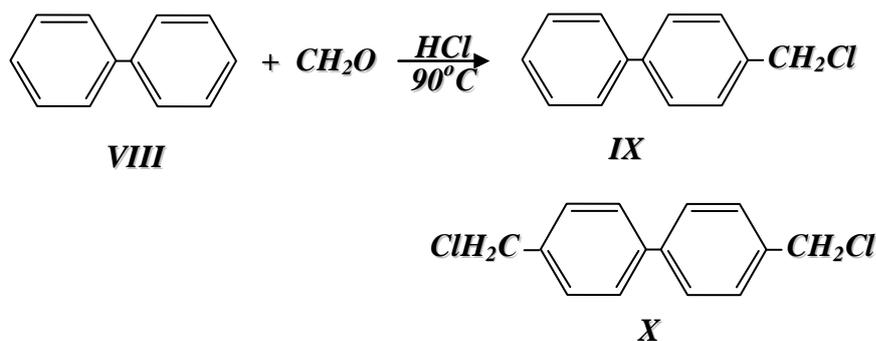
Используя предыдущий опыт получения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов методом нагревания в концентрированной соляной кислоте [69] мы попытались осуществить синтез 4,4'-(дихлорметил)-дафенила (ДХМБ) аналогичным способом. Так, при соотношении 1 : 13,33 бифенила (VIII), параформальдегида и нагреванием в соляной кислоте 35 % и температуре 90°C в течение 48 ч., мы получили смесь с удержанием монопродукта 92,8 % (IX) и 4,4'-(дихлорметил)-бифенила 4L9 % (VIII). Выход 4-хлорметилбифенила (X) составил 90,8 % (опыт 29, ос. эксп. часть).

Дальнейшее увеличение количества как параформальдегида, так и соляной кислоты, а также варьирование температуры в пределах 70-90 °C и истечении времени реакции давало смесь моно- и ди- продуктов без существенного преобладания 4,4'-(дихлорметил)-бифенила. Поэтому мы исследовали возможность синтеза ди-продукта добавлением муравьиной кислоты. Мы провели реакцию в соотношении бифенил, параформальдегид, соляная кислота (35%) 1 : 6,15 : 14,7 с добавлением муравьиной кислоты в интервале температур 70-90 °C. Установили, что в присутствии муравьиной кислоты (96%) и соотношении реагентов 1 : 6,15 : 14,7 : 12,5, температуре 70 °C в течение 72 ч. образуется 4,4'-(дихлорметил)-бифенил (ДХМБ) с выходом 46,9 % и чистотой 95,9 % (опыт 30, см. эксп. часть). Во всех остальных случаях образуется смесь моно- и ди-продуктов.

Таким образом, метод нагревания без пропуска хлористого водорода не дал приемлемого метода синтеза ДХМБ с удовлетворительным выходом.

### 3.19. Исследование реакции с пропуском хлористого водорода методом нагревания

Так как способ без пропуска хлористого водорода не приводит к образованию хорошего выхода ДХМБ мы остановились на традиционном методе хлорметилирования с пропуском его.



Используя соотношение реагентов бифенил (VIII), параформальдегид и безводный хлористый цинк 1,5 : 3,3 : 1 при температуре 50 °С в течение 14 ч., мы получили ДХМБ с выходом 68,9 % и чистотой 90,0 %. В этом опыте возникла трудность выделения продукта реакции из-за сложности фильтрования. Поэтому мы использовали не дующий метод обработки. После окончания реакции добавляли циклогексан и воду (или водный раствор соды), нагревали до 70-75 °С и проводили горячее разделение. При такой обработке после охлаждения и кристаллизации органического слоя, фильтрование продукта реакции проходит хорошо. Так, осуществляя реакцию с использованием данной обработки, мы получили 4,4'-(дихлорметил)- бифенил с выходом 67,7 % и чистотой 95,6 %. В опыте 32 (рис.10., кривая 2) реакция прошла за 18 ч., поэтому мы исследовали зависимость пропуска хлористого водорода на длительность реакции хлорметилирования. При соотношении реагентов 1,5 : 3,3 : 1 (моль) бифенил, параформальдегид, безводный хлористый цинк при температуре 50 °С и

нагреванием соляной, реакция прошла за 9 ч. и выход ДХМБ составил 91,3 % с чистотой 95,8 %.

Нагревание соляной кислоты в соответствии данными опытов имеет более высокую скорость повышения температуры по отношению к кривой 2 и соответственно более высокую концентрацию хлористого водорода, поступающую в реакционную смесь и приводит к уменьшению продолжительности реакции с 18 ч. до 9 ч.

С целью выяснения возможности повторного использования безводного хлористого цинка мы провели серию опытов с частичным добавлением его в реакционную смесь. Так, при соотношении реагентов 1,5 : 3,3 : 1, температуре 50 °С после окончания реакции (8 ч.), добавляли циклогексан, нагревали до 70-75 °С и проводили горячую декантацию. Получили 81,7 % ДХМБ с чистотой 97 %. В эту же колбу (опыт 35, см. эксп. часть) после горячей декантации с остатками хлористого цинка помещали первоначальные количества бифенила, параформальдегида и 50 % от исходного количества безводного серистого цинка. В результате реакция прошла за 10 ч. и после добавления циклогексана, горячей декантации и соответствующей обработки получили ДХМБ с выходом 79,8 % с чистотой 93,6 %. Добавляя в эту же реакционную колбу (опыт 36, см. эксп. часть) бифенила, параформальдегида и 25 % от исходного количества безводного пористого цинка после 9 ч. пропускания хлористого водорода в аналогичных условиях реакционная масса содержала: монопродукта - 40,5 и ДХМБ - 52 %. Поэтому мы добавили ещё 25 % (от исходного количества  $ZnCl_2$ ) и пропускали хлористый водород ещё в течение 8 ч., после обработки, получили 80,3 % ДХМБ с чистотой 93,55 %.

Таким образом, добавление 50 % от исходного количества безводного хлористого цинка на каждую последующую реакцию обеспечивает выход продукта реакции в пределах 80 %.

Полученные результаты опытов синтеза 4,4'-(дихлорметил)- бифенила дали метод обработки готового продукта, режим пропускания хлористого

водорода и кратность использования безводного хлористого цинка. Но так как процесс декантации технологически сложен в осуществлении на производстве, мы решили отказаться от этого метода. Следующие вопросы, которые необходимо было решить – это использование циклогексанового фильтрата и уменьшение промежуточного слоя, который образуется между водной и органической фазой. С целью исследования возможности повторного применения фильтрата, уменьшения количества воды, промежуточного слоя, а также до использования, мы проводили реакцию хлорметилирования бифенила при соотношении реагентов бифенил, парафармальдегид, безводный хлористый цинк 1,5 : 3,3 : 1, температуре 50 °С пропуская хлористого водорода в течение 9 ч. Для промывания органического слоя использовали 9,5 % раствор соды, доводили pH до нейтральной среды, одновременно увеличивая растворимость в водной фазе. В результате происходило уменьшение промежуточного слоя, что дало возможность использовать на 50 % меньше количества воды. При этом выход продукта реакции составил 90,3 %, а чистота его была 96,7 %. Собранный циклогексановый фильтрат содержал : монохлорметилбифенила - 44,86 % и ДХМБ - 39,11 %. Далее при том же соотношении реагентов в реакционную колбу вместо чистого циклогексана помещали в том же количестве фильтрат и 50 % собранного промежуточного слоя. После пропускания хлористого водорода в течение 9-ти часов и соответствующей обработки выход 4,4'-(дихлорметил)-бифенила составил 92 % с чистотой 91,9 %.

Таким образом, проведённые исследования показали возможность более эффективного использования каждого из реагентов при разработке принципиальной технологической схемы получения 4,4'-(дихлорметил)-бифенила.

### **3.20. Оптимизация процесса хлорметилирования бифенила**

Для оптимизации процесса синтеза 4,4'-(дихлорметил)-бифенила мы использовали метод математического планирования эксперимента по Боксу-Уилсону. Предварительно были проведены однофакторные эксперименты,

где исследованы зависимости выхода 4,4'-(дихлорметил)-бифенила от температуры, продолжительности реакции и количества безводного хлористого цинка.

Осуществили реакцию хлорметилирования бифенила при постоянном мольном соотношении бифенил-параформальдегид- $ZnCl_2$  1,5 : 33 : 1 и продолжительности 9 часов, но при разных температурах (40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 °С). При 40 и 45 °С реакция не протекает до конца и в реакционной массе содержалось до 6 % монохлорметилбифенила; при температуре 50 °С она идёт до конца и максимальный выход составлял 90,3 %, чистота продукта реакции была 95 %. Дальнейшее увеличение температуры приводило к снижению выхода 4,4'-(дихлорметил)-бифенила, что связано с образованием побочных продуктов (до 15 %). Поэтому далее мы исследовали зависимость выхода дихлорметильного производного при температуре 50 °С и продолжительности 9 часов с изменением доли безводного хлористого цинка (20, 25, 30, 40, 50 % от исходного количества). При этом установлено, что увеличение количества безводного хлористого цинка ведёт к снижению выхода продукта реакции. В случае же доведения хлорметилирования бифенила с уменьшением доли  $ZnCl_2$  только на 50 % от исходного количества его реакция не идёт.

Зависимость выхода продукта реакции (ДХМБ, (в)) хлорметилирования бифенила от продолжительности реакции при мольном соотношении бифенил-параформальдегид  $ZnCl_2$  1,5 : 3,3 : 1 и температуре 50 °С представлен на рисунке 14, где также показано изменение содержания бифенила (а) и 4-хлорметилбифенила (б).

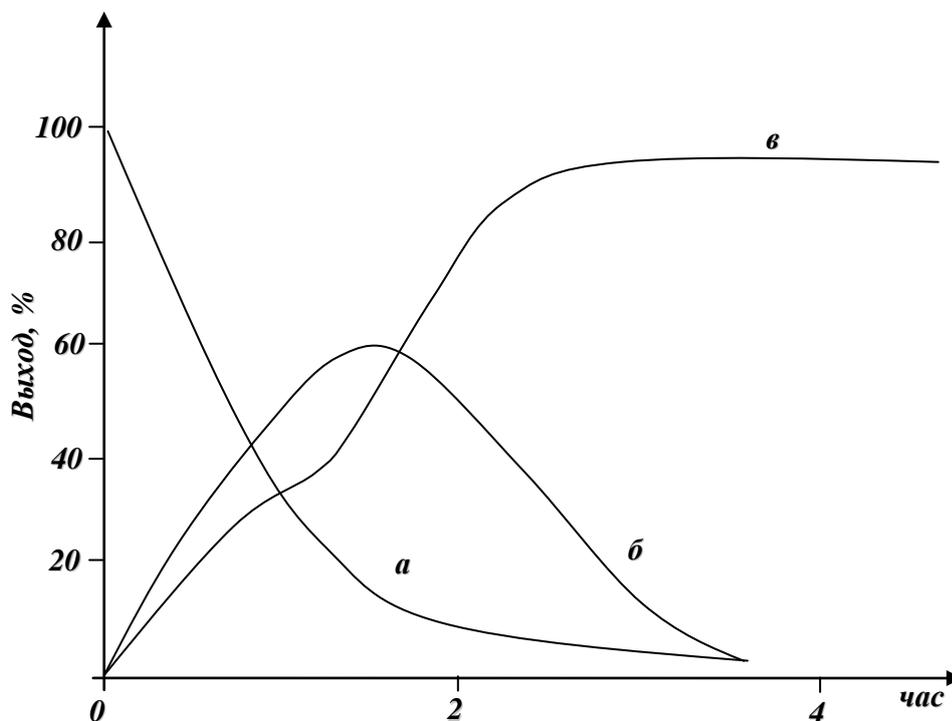


Рис. 8. Зависимость выхода 4,4'-(дихлорметил)-бифенила (в) от продолжительности реакции.

Из данных, приведённых на рисунке 14 видно, что пропускание хлористого водорода в реакцию смесь в течении более 9 часов не ведет к увеличению выхода 4,4'-(дихлорметил)-бифенила. Аналогичная зависимость наблюдается при средних скоростях пропускания хлористого водорода (14, 18 часов соответственно).

На основании результатов предварительных опытов в качестве основных факторов, влияющих на процесс хлорметилирования бифенила были выбраны:  $x_1$ - температура реакции ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2$ - продолжительность (ч),  $x_3$ - соотношение количество безводного хлористого цинка к исходному (табл. 6).

Факторы и интервалы варьирования

Таблица 17

Факторы	Уровни варьирования			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
$x_1$	50	60	70	10
$x_2$	9	13.5	18	4.5
$x_3$	1	1,25	1,5	0,25

Для оптимизации использовали полный факторный эксперимент  $2^3$  с расширенной матрицей планирования. Порядок проведения опытов согласно матрицы планирования и полученные результаты приведены в табл. 7.

Таблица 18

Матрица планирования и результаты эксперимента

№	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	$y_1$	$y_2$	$y$	$S^2$	$\hat{y}$	$(y-y)^2$
1	+	-	-	-	+	+	+	-	90,1	90,5	90,3	0,08	88,68	2,62
2	+	+	-	-	-	-	+	+	79,0	79,2	79,1	0,02	79,28	0,03
3	+	-	+	-	-	+	-	+	66,9	68,5	67,7	1,28	69,30	2,56
4	+	+	+	-	+	-	-	-	61,2	59,0	60,1	2,42	59,90	2,56
5	+	-	-	+	+	-	-	+	68,9	73,5	71,2	10,5	72,18	0,96
6	+	-	+	+	-	-	+	-	61,1	55,3	58,2	8,41	57,76	0,96
7	+	+	+	+	+	+	+	+	55,0	52,6	53,8	2,88	52,80	1,00

Расчет статистического анализа ( $G_{0,95}(1,8)=0,6798$ ,  $G_{экс}=0,3789$ ;  $S^2_{восп}=3,49$ ;  $S^2_{ад}=5,07$ ;  $t_{0,05}(8)=2,31$ ;  $F_{0,95}(5,8)=3,7$ ;  $F_{экс}=1,45$ ) показал адекватность модели, т. к.  $F_{экс} < F_{табл}$ . Из полученных результатов (табл. 7) по известной методике получили уравнение регрессии первого порядка (6).

$$y=69.63-3.59x_1-9.69x_2-4.66x_3+0.58x_{12}+1.11x_{13}+0.71x_{23}-0.31x_{123} \quad (6)$$

Оценив значимость коэффициентов уравнения (6) по критерию Стьюдента получили математическую модель процесса (7).

$$y=69.63-3.59x_1-9.69x_2-4.66x_3$$

Полученное уравнение было использовано для крутого восхождения по поверхности отклика с целью увеличения выхода 4,4'-(дихлорметил)-бифенила.

При крутом восхождении изменяли температуру, продолжительность и количество используемого безводного хлористого цинка. В качестве шагов взяты величины в 20 раз меньшие произведения  $b_j \times \Delta x_i$ , при этом получили:

$$b_1 \times \Delta x_1 = 3,59 \times 10 = 35,9 \quad \text{шаг} = 1,795 \cong 2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$b_2 \times \Delta x_2 = 9,69 \times 4 = 38,76$$

$$\text{шаг} = 1,938 \approx 2 \text{ ч.}$$

$$b_3 \times \Delta x_3 = 4,66 \times 0,25 = 1,165$$

$$\text{шаг} = 0,058 \approx 0,06 \%$$

## Результаты опытов крутого восхождения

Таблица 19

N	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y
9	60	13,5	1,25	86,8	89,4	88,1
10	58	11,5	1,19	88,6	89,8	89,2
11	56	9,5	1,13	90,1	89,9	90,0
12	54	7,5	1,07	87,6	89,4	88,5

Таким образом, лучший результат получен в опыте 1, где реакция была проведена при мольном соотношении бифенил-параформальдегид-безводный хлористый цинк 1,5 : 3,3 : 1, температуре реакции 50 °С и продолжительности 9 часов. Проведённое крутое восхождение по поверхности отклика не дало повышения выхода продукта реакции. Вероятно, это связано с тем, что уменьшение продолжительности реакции ведёт к повышению средней скорости поступления хлористого водорода в реакционную смесь, а увеличение её приводит к частичной отгонке растворителя. В результате снижается растворимость реагентов в начальном этапе реакции и, следовательно, выход 4,4'-(дихлорметил)-5-бифенила снижается. С другой стороны, при увеличении количества безводного хлористого цинка расслаивание промежуточного слоя затрудняется ещё больше, что сказывается при выделении продукта реакции и соответственно на уменьшении его выхода.

Из всего вышеописанного можно заключить, что оптимальными условиями для данного процесса являются:

- мольное соотношение бифенил-параформальдегид:ZnCl<sub>2</sub> 1,5 : 3,3 : 1
- температура - 50 °С
- продолжительность 9 часов.

### 3.21. Методы анализа

Идентификацию продуктов реакции проводили сравнением с модельными соединениями. Ход реакции контролировали качественно тонкослойной хроматографией (ТСХ).

система растворителей н-гексан - этилацетат 9 : 1

Silufol

$R_{f\text{ДХМВ}} = 0.48$

$R_{f\text{МОНО}} = 0.70$

$R_{f\text{Бифенил}} = 0.83$

Для аналитического и количественного контроля исходных, промежуточных и конечных продуктов синтеза 4,4'-(дихлорметил)-бифенила был выбран ВЭЖХ метод анализа, который проводили на жидкостном хроматографе "Миличорм - 1" ПО "Научприбор" г. Орёл. Колонка для ВЭЖХ 62 x 2 мм, наполненная Separon SGX C-18, 5 мм. Элюентом служила смесь вода - ацетонитрил 50 : 50. Скорость подачи элюэнта была 100 мкл/мин. УФ - детектирование осуществляли на длине волны 270 нм, время удерживания: бифенил - 4.5 мин, 4- хлорметилбифенил - 4.9 мин, 4,4'-(дихлорметил)-бифенила - 5.1 мин.

Для определения чистоты целевого продукта и идентификации образующихся изомеров проводили также ГЖХ анализ на газовом хроматографе "Вариан 3400 СХ".

Для анализа использовали: капиллярную колонку 2500 x 0,25 мм, ДВ-1, инжектор 280 °С, детектор 300 °С, градиент температуры 6 °С/мин, начальная температура 140 °С, начальное время 1 мин, конечная температура 260 °С, конечное время 15 мин, полное время 36 мин. Время удерживания: бифенил - 5.3 мин, 4-хлорметилбифенил - 9.2 мин, 4,4'-(дихлорметил)-бифенила - 13.8 мин.

### 3.22. Описание принципиальной технологической схемы получения

#### 4,4'- (дихлорметил)-бифенила

Из ёмкости (Рис. 17.) Е-1 для соляной кислоты через мерник М-1 наливали в реактор Р-1 (160 л) 125 л соляной кислоты и нагревали при температуре от 50 до 95 °С в течение 9 часов. Одновременно из ёмкости Е-2 через мерник М-2 наливали в Р-2 (160 л) 80 л циклогексана. Из бункеров Б-1, Б-2 и Б-3 загружали в реактор 25,9 кг бифенила, 11 кг параформальдегида и 15 кг хлористого цинка соответственно. Перемешивали и нагревали до 50 °С, затем пропускали хлористый водород из реактора Р-1. Через 4,5 часов заменяли соляную кислоту в реакторе Р-1 на новую и продолжали процесс. Отработанную соляную кислоту отправляли на обогащение хлористым водородом. После 9 часов пропускания хлористого водорода при температуре 50 °С реакцию заканчивали и не охлаждая переносили реакционную массу в реактор Р-3.

В реактор Р-3 через мерник М-3 доливали 300 л циклогексана и нагревали реакционную смесь до 70-75 °С, давали отстояться и переносили нерастворимый осадок в реактор Р-2. В реакторе Р-3 к органическому слою добавляли 115 л воды и из бункера Б-4 11,8 кг соды, нагревали до 70-75 °С, перемешивали в течение 1 часа, проводили разделение и сливали водный слой.

Органическую массу перемешивали при охлаждении до полной кристаллизации продукта реакции. Получившуюся массу в виде суспензии переносили на вакуумный фильтр Ф-1(400 л). После фильтрации продукт реакции промывали циклогексаном (30 л), сушили и получили 38 кг 4,4'- (дихлорметил)-бифенила, что составляет выход 90 %. Чистота продукта была 95 %.

Циклогексановый фильтрат собирали в сборник С-1, откуда 80 л переносили в мерник М-2 для следующего процесса, а оставшуюся часть подавали для перегонки в циркуляционно-вакуумный аппарат ЦВ-1.

Дистиллят собирали в ёмкость для циклогексана Е-2, а кубовый остаток 3 -5 % от ёмкости выпарного аппарата переносили в мерник М-2.

С целью экономии реагентов каждый второй процесс проводили с таким же количеством бифенила и параформальдегида, но с добавлением дополнительного 50 % количества хлористого цинка от исходного реагента и с применением циклогексанового фильтрата. Процесс проводили аналогичным способом.

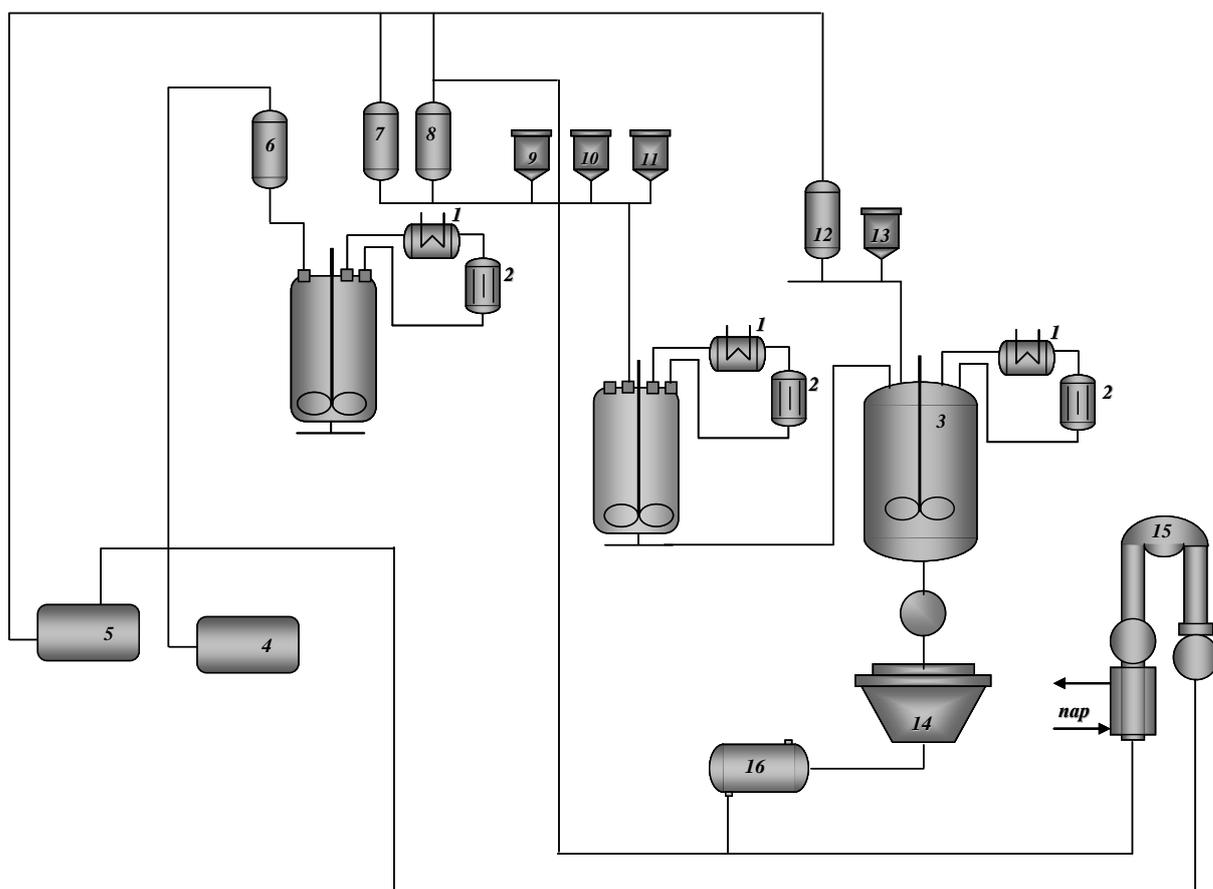


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения 4,4'-  
(дихлорметил)-бифенила

1,2,3 -Реакторы (Р-1,Р-2,Р-3); 4,5 - Ёмкости (Е-1 ,Е-2); 6,7,8,12 - Мерники (М-1,М-4,М-2,М-3); 9,10,11,13 - Бункера (Б-1,Б-2,Б-3,Б-4); 14 - Вакуумный фильтр (Ф-1); 15 - Перегонный аппарат (ВЦ-1); 16 - Сборник (С-1).

При обработке реакции в реактор Р-3 переносили реакцию массу о реактора Р-2, наливали 300 л циклогексана из мерника М-3, 11,8 кг соды 13 бункера Б-4 и 115 л воды, нагревали до 70-75 °С и проводили выделение

продукта реакции аналогично вышеописанному. Промежуточный слой собирали в мерник М-4, откуда 50 % от него добавляли в каждый последующий процесс.

Таким образом, нами разработана принципиальная технологическая схема получения 4,4'-(дихлорметил)-бифенила, заключающаяся в хлорметилировании бифенила параформальдегидом и пропусканием хлористого водорода в реакционную массу в присутствии  $ZnCl_2$  при соотношении указанных реагентов 1,5 : 3,3 : 1. Продолжительность процесса 9 часов, температура - 50 °С.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено целенаправленное систематическое изучение реакции хлорметилирования нафталина, этилбензола, бифенила и разработаны принципиальные технологические схемы получения  $\alpha$ -хлорметилнафталина, смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов и 4,4'-(дихлорметил)-бифенила.

2. Найдены оптимальные условия процесса получения  $\alpha$ -хлорметилнафталина (соотношение нафталин-параформальдегид, 1 : 2, температура 105 °С, продолжительность 3 часа); подобран новый экстрагент (хлороформ) для выделения  $\alpha$ -хлорметилнафталина из реакционной смеси.

3. Разработан способ получения  $\alpha$ -цианметилнафталина исходя из малотоксичного ацетонциангидрина и разработана принципиальная схема получения стимулятора роста растений -  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты с использованием в качестве исходного соединения -  $\alpha$ - хлорметилнафталин.

4. Разработан новый упрощённый способ получения смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов методом нагревания в конц. соляной кислоте (35 %) без использования катализаторов.

5. Проведена оптимизация процесса синтеза смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов и определены оптимальные условия хлорметилирования этилбензола (соотношение этилбензол-параформальдегид, 1,66 : 1, температура 70 °С, продолжительность 20 часов). Найдено, что в результате хлорметилирования бифенила нагреванием в конц. соляной кислоте (35 %) образуется 4-хлорметилбифенил с высоким выходом (90 %).

6. Разработана новая схема выделения 4,4'-(дихлорметил)-бифенила из реакционной смеси. Разработаны методы контроля производств получения  $\alpha$ -хлорметилнафталина, смеси о-,п-хлорметилэтилбензолов, 4,4'-(дихлорметил)-бифенила, их исходных и промежуточных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grassi G., Maselli C. Uber einige chlorierte Dirivate des Trioxymethylens. / Zbl. -1998. -V.1. -P.412.
2. Справочник по органическим реакциям. Именные реакции в органической химии. Сб. Серрей А. Реакции Блана. -М. -1992.-С.37-40.
3. Шеин В.Д., Миронов Г.С., Фарберов М.И. Хлорметилованне кумолов и псевдокумолов. // Журнал практ. химии. -1997. -Т.40. -С.2006-2014.
4. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Павелко Н.В., Шеин В.Д., Бондаренко А.В., Будний И.В., Козлова О.С. Технический синтез пиромеллитового диангидрида на основе хлорметилирования ксилолов. // Химическая промышленность. С.563-566.
5. Гершенович Я.И., Стефанович В.В. Получение и применение поверхностноактивных веществ на основе алкилбензолов. // Химическая промышленность. С.416-418.
6. Органические реакции. Сб. 1. Фьюзен Р.К., Мак-Кивер К.Г. Хлорметилованне ароматических соединений. С.84-114.
7. Schreiber J.R. Chlormethylace v Rade aromaticke A Heterocyklicke. // Chem. Listy. -1981. -V.3 -N55. -P.282-291.
8. Беленький Л.И., Волькинштейн Ю.Б., Карманова И.Б. Новые данные о реакции хлорметилирования ароматических и гетероциклических соединений. // Успехи химии. -1987. -Т.XLVI. -С. 16981719.
9. Назаров И.Н., Семеновский А.В., Хлорметилованне толуола. //Изв. АН СССР ОХН. -1956. -С. 1487-1492.
10. Шорыгин П.П., Скобдинская С.А., Введение хлорметильной группы в о-нитроанизол и толуол. // Журн. общ. хим.Т.6. -С. 15781582.
9. Brown H.C., Nelson K.L. An interpretation of meta orientation in the alkylation of toluene. The relative reactivity and isomer distributetion in the

- chloromethylation and mercuration of benzene and toluene. // J. Amer. Chem. Soc. -1973.-V.75. -P.6292-6298.
10. Rabjohn N. The chloromethylation of toluene and conversion of p- xylyl chloride to terephthaloyl chloride. // J. Amer. Chem. Soc. -1983. -V.75. - P.5479-5481.
11. Хасимото Оно, Нагахана Акиёси. Исследование в области синтеза терефталевой кислоты и её производных II. Хлорметилирование толуола и окисление п-ксилилхлорида. // J. Chem. Soc., Japan indust. Chem. Soc. -1956. - V.59. -N10. -P.1196-1198.
12. Назаров И.Н., Семеновский А.А. О направленности реакции хлорметилирования. // Изв. АН ОХН. -1957. -С. 100-111.
13. Назаров И.Н., Семеновский А.В. Пространственный фактор в реакции электрофильного замещения ароматических углеводородов. // Изв. АН ОХН. -1957. -С.1229-1234.
14. Takezawa Tuneso, Kusano Torru. Распределение изомеров в хлорметилировании с длинной цепью. // J. Chem. Soc. Japan Chem. and ind. chem.-1981. -N7. -P.1129-1133.
15. Pinnell R.P., Khune G.D., Khatri N.A., Manat S.L. Concerning the chloromethylation of alkylbenzenes and polystyrenes by chloromethyl methyl ether. // Tetrah. Let. -1984. -V.25. -N33. -P.3511-3514.
16. Гусейнова С.Н., Алекберова Т. А., Нагиев А.И. Хлорметилирование ксилолов и этилбензола. // Азерб. хим. журн. -1982. - N6. -С.59-62.
19. Ромадан И.А., Чернявская Т.А., Пестунович В.А., Козлова Л.М. Хлорметилирование простых эфиров некоторых п-алкилфенолов. // Журн. I орган, хим. -1969. -Вып.2. -С.288-294.
20. Чернявская Т.Л., Давидсон И.П., Ромадан И.А., Череватова Г.Г. Изомерный состав продуктов хлорметилирования п- алкоксиалкилбензолов. //Журн. орган, хим. -1971. -Вып.7. -С.127-130.
21. Pat. 2,758,137. (U.S.). m-Nitrobenzil chlorides./ Saul R.B. -С. А. - 1957.- V.51 -P.2858.

22. Wakaе Masao, Konishi Kenzo. Хлорметилованне 3- замещённых хлор- и нитробензолов. // РЖХим -1960. -88548.
23. Roland W. /Verfahren zur Herstellung von meta-(chlormethyl)-benzoesaure/ Пат. ФРГ N 951927. Опубл. в РЖХим. -1958. -С.8929.
24. Дашевский М.М., Бартковская Ю.Ф. Хлорметилованне бензойной кислоты и о- и п-толуиловых кислот. // Журн. прикл. хим. - 1968. -Т.41. - С.2794-2796.
25. Бутина И.В., Плюснин В.Г., Шевченко И.А. Анализ фталевых кислот методом водной экстракции. // Изв. СО АН -1962. -№6. - С.68-77.
26. Гольдфарб Я.Л., Волькенштейн Ю.Б. Хлорметилованне ацетофенона и 2-ацетотиенона в присутствии избытка хлористого алюминия. //Журн. общ. хим. -1961. -Т.31. -С.616-623.
27. Тиличенко М.Н., Попова В.А. Хлорметилованне арилалифатических кетонов. // Журн. общ. хим. -1953. -Т.23. -С.118-121.
28. Одоева Г.А., Мелих Т.П., Эпштейн Г.Л., Социлин Е.Г. Хлорметилованне ацетофенона в боковую цепь. // Журн. орган, хим. - 1968. -Вып.4. -С. 1684.
29. Одоева Г.А., Эпштейн Г.Л., Социлин Е.Г. Хлорметирование жирноароматических кетонов. // Журн. орган, хим. -1970. -Вып.6. -С.478-480.
30. Мехтиев С.Д., Курбанов Т.М., Сулейманова Э.Т., Мусаев М.Р. Получение а-хлорэтилфенилкетона хлорметированием ацетофенона. // Докл. АН Азерб. -1972. -Т.28. -№6. -С.30-32.
31. Sukh Dev. Chlormethylation of indane. // J. Indian Chem. Soc. - 1955. - V.32. -N7. -P.403-413.
32. Ванаг Г., Гудринице Э. Хлорметирование 2- метилнафталина. // Изв. АН Латв.ССР. -1954. -N11. -С. 103-110.
33. Kanakalakshmi B., Mathai K., Sethna S. Chlormethylation of some biphenyl derivatives. //J. Indian Chem. Soc. -1966. -V.43. -N7. -P.469-472.

34. Weber K., Liechti P., Meyer H.R., Siegrist A.E. Verfahren zur Herstellung von Bis-stilbenverbindungen./Швейц. пат. Кл. С 07С 15/12, С 07С 143/38. N55481. Заявл. 20.08.68. Опубл. 15.10.74. Опубл. в РЖХим. - 1972. -N10. - 186П.
35. Pat. 1077,238 (Japan). Preparation of 4,4'- bis(chloromethyl)diphenyl. / Taniguchi K., Nomura E., Uchida M., Nasaka N., Tsuchii A., Kawashima S. -С.А. -1998. -V.128. -230125k.
36. Pat. 9811,039 (Japan). Process for the chloromethylation of aromatic hydrocarbons. /Soeda M., Shin K. -С.А. -1998. -V.128. -204686k.
37. Nielek S., Lesiak T. The synthesis of 2,5-diisocyanatofuran. // J. Prakt. Chem. -1988. -Bd. 330. -N5. -P.825-829.
38. Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Виберг К., Мак-Шейн Г. 2-Хлорметилирование тиофена. -М. -1953. -С.437.
39. Lukes R., Janda M., Kefurt. Chlormethylierung einiger tiophenderivate. // Collect Czech. Chem. Commun. -1960. -Bd. 25. -N4. - P.1058-1062.
40. Юрьев Ю.К., Садовая Н.К., Любимова Е.Н. Хлорметилирование селенофенона, ХХХ Хлорметилирование кетонов ряда селенофенона. // Журн. общ. хим. -1960. -Т.30. -С.2732-2737.
41. Шушерина Н.П., Дмитриева Н.Д., Левина Р.Я. 5-Лактоны и 5- лактамы. Хлорметилирование пиранов-2. // Докл. АН -1962. -Т. 146. -N5.-С.113-1116.
42. Дмитриева Н.Д., Моисеева А.Д., Шуманова В.Д., Шушерина В.Д., Левина Р.Я. 8-Лактоны и 8-лактаммы. LX Хлорметилирование арилпиранов-2. //Журн. орган, хим. -1968. -Вып.4. -С.1477-1480.
43. Беленький Л.И., Карманова И.Б., Гольдфарб Я.Л. Реакции ароматических и гетероциклических соединений, несущих электроакцепторные заместители. О влиянии условий реакции и природы реагентов на направление реакции хлорметилирования 2-ацетотиенона и 2-фенальдегида. //Журн. орган, хим. -1971. -Вып.7. -С.1743.

44. Кочетков Н.К., Хомутова Е.Д., Базилевский М.В. Исследование в ряду изоксазолов. VII Хлорметилирование изоксазола. // Журн. общ. хим. -1958. - Т.28. -N10. -С.2736-2745.
45. Песин В.Г., Дьяченко Е.К., Халецкий А.М. Исследования в области 2,1,3-тиа- и селенадиазолов. XXVI. Хлорметилирование. // Журн. общ. хим. - 1964. -Т.34. -С. 1258-1262.
46. Песин В.Г., Дьяченко Е.К. Исследование в области 2,1,3-тиа- и селенадиазола. Хлорметилирование бенз-2,1,3-селенадиазола. // Химия гетероцикл. соедин. -1966. -С.533-536.
47. Песин В.Г., Дьяченко Е.К. Исследование в области 2,1,3-тиа- и селенадиазолов. Хлорирование и хлорметилирование. // Химия гетероцикл. соедин. -1967. -С.97-99.
48. Лютин М.М., Мехтиев С.Д., Гусейнова С.П. Кинетика хлорметилирования мезитилена в присутствии хлористого цинка. // Журн. орган, хим. -1970. -Вып.7. -С. 1432-1434.
49. Лютин М.М., Мехтиев С.Д., Гусейнова С.Н. Реакционная способность алкилбензолов при хлорметилировании. // Нефтехимия. - 1970. -Т.ХI. -N1.- С.42-44.
50. Ogata Y., Okano M. Kinetics of the Chloromethylation of Mesitylene in Aqueous Acetic Acid. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -V.78. - P.5423-5428.
51. Назаров И.Н., Семеновский А.В. О механизме реакции галоидметилирования. // Изв. АН ОХН. -1957. -С.972-975.
52. Миронов Г.С., Будний И.В., Фарберов М.И., Шеин В.Д. О некоторых закономерностях реакции хлорметилирования. // Журн. орган, хим. -1970. - Вып.6. -С.1224-1227.
53. Миронов Г.С., Фарберов М.И., Шеин В.Д., Беспалова И.И. Относительные скорости хлорметилирования углеводородов бензольного ряда и их корреляция по уравнению Гаммета-Брауна-Тафта. // Журн. орган, хим. -1966. -Вып.2. -С. 1639-1644.

54. Brown H.C., Brady J.D. Solubility of hydrogen chloride at low temperatures. A measure of the basic properties of aromatic nuclei  $\kappa$ - and  $\delta$ - complexes and their role in aromatic substitution. // J. Amer. Chem. Soc. - 1956. -V.78. -P.105-112.
55. Есипов Г.З., Макридик В.М. Хлорметилирование полистирола монохлорметиловым эфиром в различных растворителях в присутствии хлористого цинка в качестве катализатора. // Высокомолекул. соединения. - 1969. -N11. -С.177-179.
56. Ракитин Ю.В. Уменьшение предуборочного опадения плодов у яблони и груши. Изд. АН -М. -1952.
57. Турецкая Р.Х. Приёмы ускоренного размножения растений путём черенкования. Изд. АН -1948.
58. Доналдсон. Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. - М.-1963.-С.532.
59. С.П. Ахназаров, В.В. Кафаров. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. -М.: Высшая школа. -1978. -С.158-178.
60. Пак В .В., Каримов Р.К., Шахидоятов Х.М. Хлорметилирование нафталина. //Международная конференция "Узбекистан-Корея: научное и культурное сотрудничество". Ташкент. - 2000. -С.348-350.
61. Баскаков Ю.А., Мельников Н.Н. Синтез  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты и её метилового эфира, меченных  $C^{14}$  в карбоксильной группе. // ДАН -1954. - Т.97. -С.453-454.
62. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Изд. «Химия». -М. -1971. -С.621.
63. Терней А. Современная органическая химия. Изд. «Мир». -М. - 1981.- С.24.
64. Pat. 3,833,557 (U.S.). N-(Ar-Vinylbenzyl)aziridines /Tomalia D. A., De Vrieze J. D. -С.А. -1975. - V.82. -58470n.
65. Pat. 7397,987 (Japan). Thermoplastic polymer /Cho T. -С.А. -1974. -V.81. - 64601b.

66. Pat. 3,900,536 (U.S.). Halogenated esters of phosphorus-containing acid / D'Alelio G. F. -С.А. -1976. -V.84. -45180j.
67. Koenig H. S., Roberts C. W. Vinylbenzyl ethers of cellulose. Preparation and polymerization. // J. Appl. Polym. S. -1974. -V.18. -P.651- 666.
68. Pat. 3,944,424 (U.S.). Photographic elements containing polymeric mordants /Cohen H. L., Koeng F., Ponticello I. -С.А. -1976. -V.85. -85527с.
69. Пак В.В., Каримов Р.К., Жаналиева Р.Н., Шахидоятов Х.М. Исследование хлорметиления этилбензола. //Химия природ, соед. - 2000. -Спец. вып. -С. 14-16.
70. Пак В.В., Каримов Р.К., Шахидоятов Х.М. Оптимизация хлорметиления этилбензола. //Химия природ, соед. -2000. -Спец. вып. - С. 110-112.
71. Liecchi P. /New oxazole compounds, process for their manufacture, and use as optical brighteners for organic materials/ Пат. США. Кл. 260-240. N 3926964. Заявл. 30.07.73. Оpubл. 16.12.75. Оpubл. в РЖХим. -1977. -N6. -H283П.
72. Rempfler H., Bosshard H., Weber K. /Verfahren zur Herstellung von Bis-Vinylen verbindungen/ Швейц. пат. Кл. С 07 В 27/00, С 08К 5/00. N 583668, Заявл. 30.06.72. Оpubл. 14.01.77. Оpubл. в РЖХим. -1977. -N16. - H190П.
73. Емельянов. А. Г. Оптические отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. -М. -1971. -С.21.
74. Pat. 5,326,491 (U.S.). Detergents containing peroxide bleach and fluorescent brighteners comprising sulfonated bisbenzofuranylbi phenyls /Weber K., Echhardt C. -С.А. -1995. -V.123. -317445q.
75. Tarasiuk B., Podkoscienly W., Majewski Wl. Products of polycondensation of 4,4'-bifenyldithiol with some hydrocarbon dihalides. //Angew Makromol. Chem. -1997. -N251. -P. 13-21.
76. Пак В.В., Каримов Р.К., Шахидоятов Х.М. Хлорметилирование бифенила. //Химия природ, соед. -1999. -Спец.вып. -С. 101-102.

77. Pak V.V., Karimov R.K., Shakhidoyatov Kh.M., Soh D. Optimization of biphenil chloromethylation process. //Proceeding of the KIEEME Summer Annual Conference 2000, July 13 - 15, Myongji, Korea (Корея). -V.1. -N.2. -P.707-710.