

В. И. Исагулянц

## Об алкилировании изопарафинов

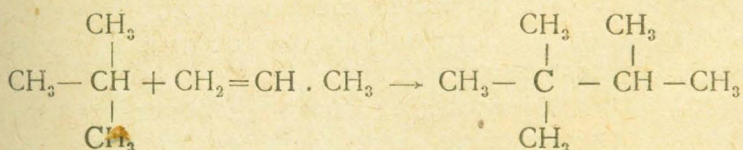
(Предварительное сообщение)

После работ Хопфа,<sup>1</sup> Берч и Дунстан<sup>2</sup> и др., которые доказали чрезвычайную реакционноспособность изопарафинов, интерес к изучению последних возрос.

В настоящее время возник новый процесс—„алкилирование изопарафинов“, который еще десять лет тому назад казался бы маловероятным.

Работами Берч и Дунстан доказана реальная возможность получения при взаимодействии парафинов с олефинами смеси изопарафиновых углеводородов. Сложная смесь получаемых при этом изопарафинов, среди которых имеются налицо углеводороды с весьма малой температурой кипения и одновременно углеводороды с температурой кипения 220°,—указывает на чрезвычайно сложный механизм реакции при алкилировании изопарафинов с олефинами в присутствии, например, серной кислоты.

Казалось бы, что при взаимодействии олефинов с изопарафинами реакция должна идти по месту третичного углеродного атома в изопарафине по схеме:



Однако, исследованиями Берч и Дунстан установлено, что среди продуктов алкилирования изобутана пропиленом отсутствует 2,3-триметилбутан. Вместо него найдены: 2,4 и 2,3-диметилпентаны.

Образование этих углеводородов возможно, если представить себе, что группа—CH<sub>3</sub> легче вступает в реакцию с пропиленом, нежели группа≡CH. Но возможно, что здесь имеет место более сложная реакция, связанная с распадом и изомеризацией первоначально образовавшегося 2,2,3-триметилбутана.

В связи с этими интересными наблюдениями возникает вопрос

о механизме взаимодействия олефинов с изопарафинами в присутствии серной кислоты и о типе промежуточных соединений, образующихся при этой реакции.

Берч допускает при алкилировании наличие большого количества вторичных реакций. Их можно классифицировать следующим образом:

1. Присоединение олефина к изопарафинам через промежуточный продукт—моноалкилсерную к-ту или диалкилсульфат.
2. Прямое присоединение олефина за счет активирования молекул изопарафина под влиянием серной кислоты.
3. Полимеризация олефина и присоединение димера или тримера к изопарафину.
4. Распад алкилированного изопарафина с образованием молекулы изопарафина с меньшим молекулярным весом и молекулы олефина, который вновь может присоединиться к новой молекуле изопарафина.

В целях изучения химизма реакции мы исследовали взаимодействие химически чистых диалкилсульфатов с изопентаном. Было исследовано взаимодействие диизопропилсульфата, диэтилсульфата и диметилсульфата<sup>1</sup>.

Реакция протекала при температуре  $+5$  до  $+20^{\circ}$ . Диалкилсульфаты при этой температуре с изопентаном не реагируют. Если же вести реакцию в присутствии крепкой серной кислоты, то наблюдается взаимодействие диалкилсульфатов с изопентаном.

При этом, в случае диизопропилсульфата и диэтилсульфата, образуется смесь изопарафинов, выкипающая примерно в тех же пределах, что и смесь углеводородов, получаемая при алкилировании изопарафинов олефинами в присутствии серной кислоты.

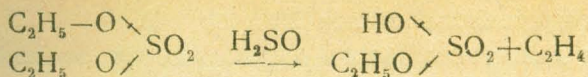
Полученные результаты показали, что алкилирование идет только с диизопропил- и диэтилсульфатом. Диметилсульфат с изопентаном не реагирует. Отсюда можно сделать вывод, что алкилирование идет только с теми диалкилсульфатами, которые в процессе реакции способны выделить олефин.

Значит, одним из вероятных вариантов реакции является непосредственное взаимодействие активированной в присутствии серной кислоты молекулы олефина с активированной молекулой изопарафина.

Диалкилсульфат в присутствии серной кислоты и активированной молекулы изопентана выделяет олефин, который вступает во взаимодействие с изопентаном:

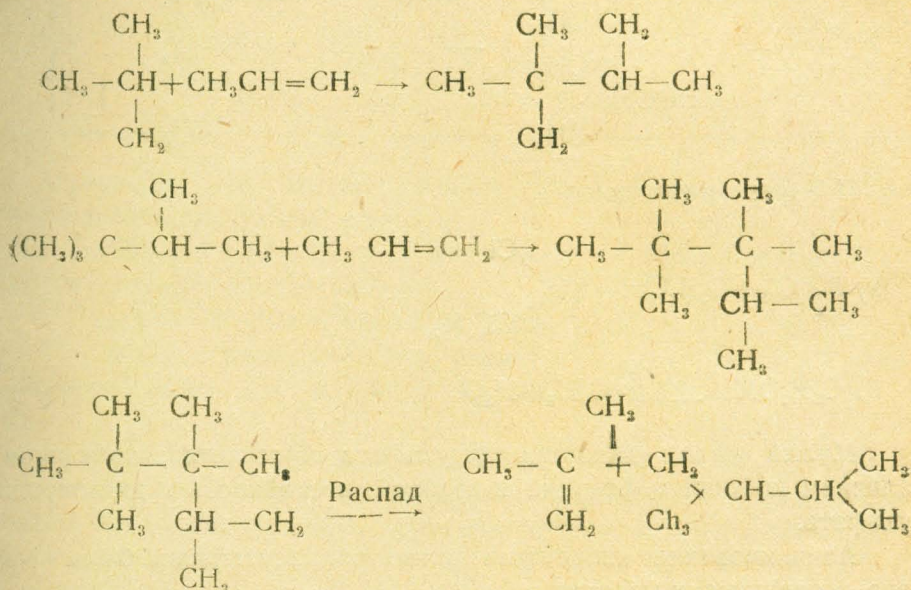
---

<sup>1</sup> Повидимому, допуская возможным образование промежуточных соединений в виде моно- и диалкилсульфатов, Берч и сотрудники проверили возможность алкилирования изобутана диизопропилсульфатом в присутствии серной кислоты и получили при этом продукт алкилирования с выходом 27%. Алкилированный продукт представлял собой бензин, выкипающий до  $220^{\circ}\text{C}$ .



Как известно, алкилирование изопарафинов может быть осуществлено и в присутствии других катализаторов, как, например,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , и поэтому образование в виде промежуточных соединений эфиров серной кислоты при алкилировании изопарафинов в присутствии серной кислоты не может быть единственным вариантом хода реакции.

Что же касается многообразия прочих реакций, сопутствующих первой основной реакции, то мы полагаем, что в частности образование сложной смеси углеводородов связано со ступенчатым алкилированием исходного изопарафина и последующим частичным распадом молекул с сильно разветвленной цепочкой под влиянием серной кислоты.



Несколько труднее объяснить образование углеводородов, строение которых показывает, что алкилирование идет не по группе  $\equiv\text{CH}$ , а по группе  $-\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}_2$ .

К этому вопросу мы предполагаем вернуться в последующих сообщениях.

### Экспериментальная часть

(Выполнена при участии Гомер А. Е., Мачус, Ф. Ф. и Лямцевой Т.)

#### Алкилирование изопентана диизопропилсульфатом

Изопентан был получен дегидратацией изоамилового спирта брожения над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и последующим гидрированием полученного амилена над каркасным никель-алюминиевым катализатором в паровой фазе.

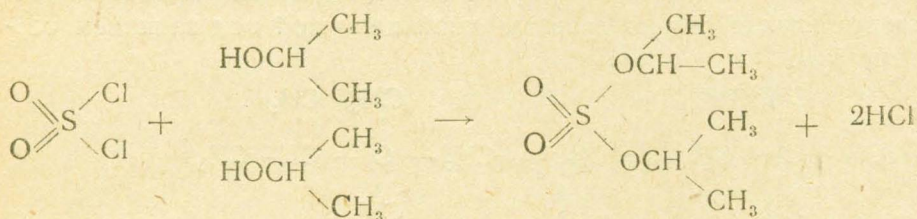
Выход амилена 80% от теории.

Выход изопентана на амилен 75% от теории.

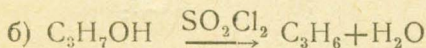
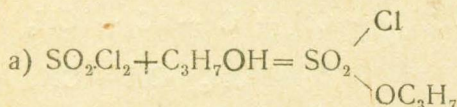
Изопентан для тщательного освобождения от следов амилена обрабатывался разбавленной серной кислотой и фракционировался в метровой колонне, снабженной кожухом Подбильняка. Чистый изопентан кипел при температуре 28°.

Диизопропилсульфат получен по видоизмененному нами методу Levallant<sup>3</sup> при взаимодействии хлористого сульфурила с изопропиловым спиртом при температуре минус 15° до минус 20° в присутствии растворителя хлороформа или четыреххлористого углерода.

Выход диизопропилсульфата в лучших опытах достиг 25—26% от теории. Чистый диизопропилсульфат почти бесцветная жидкость с т. к. 72—76°. При хранении изменяет окраску.



Побочная реакция



Малый выход диизопропилсульфата объясняется, повидимому, наличием побочных реакций и крайней нестойкостью диизопропилсульфата.

Алкилирование изопентана диизопропилсульфатом было проведено в следующих условиях.

В круглодонную колбу, снабженную термометром, обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, было внесено 272 г (4 моля) изопентана и 250 см<sup>3</sup> технической серной кислоты у. в. 1,84.

К этой смеси при температуре плюс 15—20° С постепенно в течение 90 минут по каплям прилито, при энергичном перемешивании, 94,5 г (0,5 моля) диизопропилсульфата. По прибавлении всего диизопропилсульфата смесь перемешивалась еще 30 минут. После этого верхний углеводородный слой был отделен от нижнего—кислотного.

Углеводородный слой был промыт водой и раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, высушен над сульфатом натрия и разогнан. После отгонки непрореагировавшего изопентана остаток составлял 84,5 г. Этот остаток был

разогнан в колонке с кожухом Подбильняка; при этом были выделены следующие фракции (см. табл. 1).

Таблица 1

| № фракции | Температурные пределы<br>выкипания | Отгон |      | Примечания                 |
|-----------|------------------------------------|-------|------|----------------------------|
|           |                                    | в г   | в %  |                            |
| 1         | 27,5—28,5                          | 7,4   | 8,7  | Максимум оттона<br>при 65° |
| 2         | 56 —98                             | 21,5  | 25,4 |                            |
| 3         | 98 —100                            | 20    | 23,7 |                            |
| 4         | 110 —145                           | 24,9  | 29,4 |                            |
|           | Остаток                            | 4,6   | 5,5  |                            |
|           | Потери                             | 6,1   | 7,3  |                            |

Анализируя результаты разгонки алкилированного изопентана, можно сделать следующие выводы:

1. Во фракции 56—98° основная масса перегонялась при 65°C, что соответствует изогексанам.

2. Фракция 98—100° и основная масса фракции 110—145 принадлежат октанам, среди которых является вероятным присутствие 2,4-диметилгексана (т. к. 110°) и 2,3,3-триметилпентана (т. к. 114°).

3. Образование октанов в количестве до 50% является результатом основной реакции—присоединения пропилена к изопентану. Образование высококипящих фракций объясняется полиалкилированием изопентана.

Образование гексанов идет, повидимому, за счет распада изооктана или изоундекана.

Теоретически из взятого для реакции количества диизопропилсульфата можно получить (91 г диизопропилсульфата—соответствует 42 г пропилена) 114 г изооктана.

Мы получили 71 г смеси углеводородов (что составляет 62% от теории), из которых 66,4 г бензина, выкипающего в пределах 56—145°. Выход близок к выходу бензина, получаемого путем прямого алкилирования изопарафинов олефинами в присутствии серной кислоты.

#### *Алкилирование изопентана диэтилсульфатом*

Опыт был проведен в тех же условиях, что и при алкилировании с диизопропилсульфатом. Соотношение изопентана к диэтилсульфату 8:1.

|                   |       |
|-------------------|-------|
| Взято: изопентана | 245 г |
| серной кислоты    | 122 „ |
| диэтилсульфата    | 65 „  |

Получено остатка после отгонки невошедшего в реакцию изопентана—17 г.

При разгонке остатка из колбы Вюрца выделены фракции:

|         |       |
|---------|-------|
| 50—70   | 3,5 г |
| 70—110  | 2 „   |
| 110—140 | 3 „   |
| 140—160 | 3,5 „ |

Остаток выше 160°—5 г.

#### *Алкилирование изопентана диметилсульфатом*

Опыты были проведены в тех же условиях, что и при алкилировании изопентана с диизопропилсульфатом.

Соотношение изопентана к диметилсульфату 8:1.

Взято изопентана 285 г, диметилсульфата 63 г, концентрированной серной кислоты 115 г. Диметилсульфат приливался в течение 2 ч. 30 м., после чего смесь перемешивалась еще 30 минут.

После отделения верхнего углеводородного слоя, его промывки, нейтрализации и обезвоживания реакционная смесь была подвергнута разгонке. При этом после отгонки изопентана продуктов алкилирования не было обнаружено.

#### **В ы в о д ы**

1. На примере изопентана доказана возможность алкилирования изопарафинов при помощи диалкилсульфатов: диэтилсульфата и диизопропилсульфата.

2. Установлено, что реакция протекает только в присутствии серной кислоты.

3. Установлено, что выход продуктов алкилирования повышается по мере повышения молекулярного веса алкилирующего реагента—диалкилсульфата. Наименьший выход имеет место при применении диэтилсульфата, наибольший—при применении диизопропилсульфата.

Кроме молекулярного веса, здесь, быть может, влияет еще и строение органического радикала.

Диметилсульфат в данных условиях с изопарафином не реагирует.

4. Предложен химизм реакции взаимодействия диалкилсульфатов с изопарафинами, подтверждающийся экспериментальными данными.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hopff, Ber. **64**, 2739 (1931); Ber. **65**, 482 (1932).
2. Birch и сотр. J. Inst. Petr. Technol. **24**, 303—20 (1938).  
    "      "      Ind. Eng. Ch. **31**, 884—91 (1939).  
    "      "      "      "      **31**, 1079—83 (1939).  
    "      "      Trans. Faraday Soc. **35**, 1013—21 (1939).
3. Levaillant, Compt. rend. **188**, 261 (1929).

Армянский филиал Академии наук СССР  
Химический институт

Վ. Ի. Իսագուլյանց

## ԻԶՈՊԱՐԱՖԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

(ՆԱԽՆԱԿԱՆ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ)

Ա. Մ. Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Իզոպենտանի օրինակի վրա հաստատված է, որ իզոպարաֆինները կարելի է ալկիլացնել դիալկիլսուլֆատների (դիէթիլսուլֆատի և դիիզոպրոպիլ սուլֆատի) միջոցով:

2. Ապացուցված է, որ առաջին ընթացքում է միայն ծծմբական թթվի ներկայությամբ:

3. Ապացուցված է, որ ալկիլացրած նյութերի ելքը մեծանում է՝ ալկիլացնող նյութերի—դիալկիլ սուլֆատների, ժոլեկուլային կշռի ավելացմանը զուգընթաց. ամենաբարձր ելքն ստացվում է դիէթիլսուլֆատ գործադրելիս, ամենաբարձր ելքը՝ դիիզոպրոպիլ սուլֆատ գործադրելիս: Բացի մոլեկուլային կշռից՝ այստեղ գուցե ազդում է նաև օրգանական ազդեցության կառուցվածքը:

Դիալկիլսուլֆատը տվյալ դեպքում իզոպարաֆինների հետ առաջին շրջանի մեջ չի մտնում:

4. Առաջարկված է դիալկիլսուլֆատների և իզոպարաֆինների փոխազդման մի մեխանիզմ, որը հաստատվում է փորձնական տվյալներով:

V. I. Isagulyants

## On alkylation of isoparaffins

## S u m m a r y

1. The instance with isopentane has demonstrated the possibility of alkylating isoparaffins by means of the following dialkylsulphates: diethylsulphate and diisopropylsulphate.

2. It has been established that the reaction proceeds only in the presence of sulphuric acid.

3. It has been established that the yield of alkylation products increases with the increase of molecular weight of the alkylating reagent

—dialkylsulphate. The least yield results in the case of using diethylsulphate, the highest one—when using diisopropylsulphate.

Besides the molecular weight probably the structure of organic radical too has an effect here.

In these conditions the dimethylsulphate does not react with isoparaffin.

4. There has been offered a mechanism of interaction of dialkylsulphate and isoparaffins which is confirmed by experimental data.