

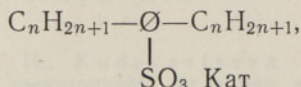
А. КУУСК, Хели ВООРЕ, С. ФАЙНГОЛЬД

## СИНТЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ДИАЛКИЛФЕНИЛСУЛЬФОНАТОВ

Представлена О. Эйзенем

Натриевые соли моно- и диалкиларилсульфонатов с молекулярной массой (м. м.) 375—450 применяются в основном в качестве эмульгаторов минеральных масел в воде в композициях для смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) при металлообработке [1]. Используемые в настоящее время для этих целей СОЖ не удовлетворяют ряду свойств; так, например, они имеют неудовлетворительные защитные свойства в отношении обрабатываемого металла, низкие санитарно-гигиенические свойства и др. [2].

Нами были синтезированы и изучены важнейшие свойства модельных диалкилфенилсульфонатов (ДАФС) типа:



где O — ядро бензола,  $n=7-9$ , Кат — катион натрия, аммония или триэтанолamina (ТЭА) как потенциальных заменителей нефтяных сульфонов.

ДАФС с м. м. 375—500 получают двухступенчатым алкилированием бензола с последующими сульфированием и нейтрализацией сульфокислот [3] или сульфированием полиалкилбензолов, представляющих собой продукты сульфирования высококипящих остатков дистилляции моноалкилбензолов [4]. Технический ДАФС является смесью всевозможных изомеров, образующихся в стадиях алкилирования бензола [3, 5], длина цепей которых определяется алкилирующим агентом. Свойства получаемых ДАФС (например, растворимость, эмульгирующая способность, защитные свойства и др.) будут зависеть как от м. м. ДАФС (определяется м. м. алкилирующей фракции  $\alpha$ -олефинов), так и изомерного состава исходных диалкилбензолов (определяется типом алкилирующего агента). Кроме того, определенное влияние на свойства продукта оказывает тип катиона. С целью выявления этих зависимостей нами синтезированы несколько модельных ДАФС, которые, по известным данным [2], являются переходными от водорастворимых к маслорастворимым, т. е. водо-маслорастворимыми.

### Экспериментальная часть

**Синтез *n*-диалкилбензолов.** Синтез *n*-дигептил-, -диоктил- и -динонилбензола осуществлялся посредством реагента Гриньяра в одну стадию по схеме [6]:

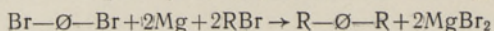


Таблица 1

Характеристика и выход первичных *n*- и вторичных диалкилбензолов

Диалкилбензол	Темп. кип., °С/мм рт. ст.		$d_4^{20}$		$n_D^{20}$		Выход, % от теорет.	Элементарный анализ, %			
	Найдено	Данные [6]	Найдено	Данные [6]	Найдено	Данные [6]		Найдено		Теорет.	
								С	Н	С	Н
Перв. <i>n</i> -дигептил-	151—152/1	179—180/4	0,872	0,8563	1,4910	1,4858	19,0	87,51	12,49	87,52	12,48
Перв. <i>n</i> -диокил-	188—189	180—181/3	0,861	0,8566	1,4881	1,4859	17,3	87,36	12,64	87,42	12,58
Перв. <i>n</i> -динонил-	201—203/1	210—212/2	0,867	0,8557	1,4883	1,4840	12,0	87,33	12,67	87,32	12,68
Вт. дигептил-	135—140/1	—	0,848	—	1,4814	—	90,0	—	—	87,52	12,48
Вт. диоктил-	161—166/1	—	0,845	—	1,4801	—	ок. 80	—	—	87,42	12,58
Вт. динонил-	185—190/1	—	0,8471	—	1,4797	—	ок. 80	—	—	87,32	12,68

Таблица 2  
Относительное содержание  
изомеров в диалкилбензолах

Изомеры	Диоктил- бензол	Динирил- бензол
орто-	27,8	24,2
мета-	4,1	3,7
пара-	68,1	72,1

Продукт выделялся из реакционной смеси ректификацией и анализировался газохроматографически на хроматографе Хром-2 с пламенно-ионизационным детектором (колонка: медн., 3 м × 6 мм; твердая фаза хроматон А 0,16—0,200 мм; жидкая фаза апезон L в количестве 10% от веса твердой фазы; температура 260—290 °С; скорость газа-носителя азота 30 мл/мин).

Установлено, что, вопреки предположенному, продукты реакции (табл. 1) не оказались 100%-ными *n*-изомерами. Во всех случаях присутствуют, по-

видимому, *o*- и *m*-изомеры (табл. 2). Неожиданным явилось также обнаружение в продукте реакции Гриньяра—Вюрца некоторого количества бензола и монобромбензола, которые отделялись от диалкилбензолов путем ректификации.

**Синтез вторичных диалкилбензолов.** Его проводили в две стадии. В первой стадии бензол алкилировался индивидуальным алкеном-1. При 40° в присутствии 10% (от алкена)  $AlCl_3$  при перемешивании к бензолу добавлялся по каплям алкен-1 (молярное соотношение бензол : алкен 7 : 1). Алкилат промывался несколько раз водой, 10%-ным раствором щелочи и еще трижды водой. Продукт сушился  $CaCl_2$ , и из него вакуумной дистилляцией выделялся моноалкилбензол. Во второй стадии полученный моноалкилбензол алкилировался повторно алкеном-1 (молярное соотношение алкилбензол : алкен-1 6:1—3:1) по вышеописанной методике. Продукт выделялся аналогично первой стадии.

Дигептилбензол был синтезирован еще и по альтернативному одноступенчатому методу. Для этого добавлялся гептен-1 по каплям при перемешивании к смеси бензол— $AlCl_3$  (5% от алкена). Молярное соотношение бензол : гептен-1 1 : 2. Температура 40°. Продукт выделялся вышеуказанным способом. Вследствие значительной полимеризации алкена (в нашем случае 27,5%) выход диалкилата низкий (38,7%). Эти данные подтверждены другими исследованиями, например, [7]. Свойства продуктов и их выходы приведены в табл. 1.

**Синтез технических фракций диалкилбензолов.** Исходные фракции диалкилбензолов для синтеза технических ДАФС получены двухстадийным алкилированием бензола с фракцией  $\alpha$ -олефинов с темп. кип. 140—180°. Синтез проводился при 45° в присутствии 10%  $AlCl_3$  (от олефинов). Весовое соотношение бензол : олефин 4 : 1 (первая стадия) и алкилбензол :  $\alpha$ -олефин 3 : 1 (вторая стадия). Олефин добавлялся по каплям к смеси  $AlCl_3$ —бензол (или алкилбензол) при перемешивании. Ход алкилирования проверялся по бромному числу. При достижении бромного числа, равного 0, комплекс отделялся, и алкилат промывался 3 раза водой, 10%-ным раствором щелочи, еще 3 раза водой и сушился на  $CaCl_2$ . Затем отделялись бензол или моноалкилбензол, и их дистиллировали в вакууме.

Для синтеза продукта ДАФС-2 применялся остаток дистилляции диалкилата с темп. кип. 155—214/3,5, предназначенный для синтеза ДАФС-1. ДАФС-3 синтезировался на основе широкой фракции продукта диалкилирования с темп. кип. выше 150/3,5, т. е. из продукта диалкилирования были выделены только моноалкилбензолы. Физико-химические константы фракции представлены в табл. 3.

**Сульфирование первичного *n*- и вторичного диалкилбензолов.** Индивидуальные *n*-ДАФС натрия были получены сульфированием 100%-ной серной кислотой при 60° с последующей нейтрализацией по следующей методике.

К 0,2 М *n*-диалкилбензола в течение 5 ч при 60° прибавлялось 0,26 М 100%-ной серной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась 10 ч, после чего остаточная кислота разбавлялась водой до 60% и отделялась от сульфокислотного слоя. К полученным сульфокислотам добавлялось 100 мл изопропилового спирта, и смесь нейтрализовалась 20%-ным раствором NaOH. После отделения водного слоя изопропиловый спирт раз-

Таблица 3

Характеристика исходных  $\alpha$ -олефинов и алкилбензолов

№ фракции	Фракция с темп. кип. (°С/мм рт. ст.)	Молекулярная масса	$d^{20}_4$	$n^{20}_D$	Бромное число
1	Дистиллированная фракция $\alpha$ -олефинов, 140—170	133	0,7475	1,4258	122,5
2	Моноалкилбензолы, 230—300	224,5	0,8545	1,4842	—
3	Диалкилбензолы, 155—214/3,5	326	0,8545	1,4830	—
4	Остаток дистилляции диалкилбензолов, выше 218/3,5	433,5	0,8690	1,4903	—
5	Фракция диалкилбензолов, выше 150/3,5	385	0,8625	1,4874	—

бавлялся водой до 50%, и несulfированные вещества извлекались из раствора путем экстракции гексаном. Вытяжки гексана промывались 25%-ным спиртом, который добавлялся к основному раствору. После этого из вытяжек отделялся гексан путем дистилляции, и в остатке определялось конечное содержание несulfированных веществ газохроматографически и весовым путем.

Реакционная смесь выпаривалась при 60°. Для выделения активного вещества остаток в абсолютном спирте кипятили на водяной бане в течение 2 ч. После фильтрования активное вещество сушили. Выходы составляли 26—32% от теоретического. Продукты представляли собой твердые кристаллические вещества с желтым оттенком. Сульфирование наиболее мягким агентом, таким, как моногидрат  $H_2SO_4$ , производилось с целью максимального сохранения индивидуальности продуктов и снижения доли протекания побочных реакций.

Вторичные диалкилбензолы сульфировались аналогично, причем вторичная диоктилфенилсульфооксида разделялась на 3 части, которые отдельно нейтрализовались, соответственно,  $NaOH$ ,  $NH_4OH$  и ТЭА. Полученные *n*-ДАФС дополнительно очищались экстрагированием гексаном из 70%-ного раствора этанола. М. м. продуктов определялась ионообменным методом [8].

По данным материальных балансов и газохроматографического анализа можно заключить, что *n*-диалкилбензолы сульфировались при 60° 100%-ной серной кислотой с трудом, что соответствует данным [4]. *o*-Изомеры сульфировались значительно легче, что объясняется большей стерической доступностью последних. Так, содержание *o*-, *m*- и *n*-изомеров в дигептилбензоле до и после сульфирования составляло (данные газохроматографического анализа):

	до	после
<i>орто</i> -	20,8	3,45
<i>мета</i> -	1,9	1,15
<i>пара</i> -	77,3	95,4

Данные анализа и выходы первичных *n*- и вторичных ДАФС приведены в табл. 4.

**Сульфирование технических диалкилбензолов.** Фракции диалкилбензолов 3, 4, 5 (табл. 3) сульфировали 20%-ным олеумом известным способом при 60—70° [9]. Было получено 590 г продукта, который растворяли в 1000 мл этилового спирта и кипятили с обратным холодильником 1 ч. После фильтрования фильтрат сушили под лампой в вакуумном шкафу. После повторения операции было получено 485 г активного вещества.

Содержание несulfированных веществ и элементарный анализ отдельных проб ДАФС-1, -2 и -3 даны в табл. 5.

Таблица 4

Данные анализа и выходы сульфирования первичных *n*- и вторичных ДАФС

Вещество	Выход, мол. %	Элементарный анализ, %				Молекулярная масса	
		Найдено		Вычислено		Опред.	Теорет.
		С	Н(N)	С	Н(N)		
<i>n</i> -Дигептил-ФС-Na	32,1	63,41	8,81	63,78	8,82	389,8	376,53
<i>n</i> -Диоктил-ФС-Na	27,8	65,51	9,50	65,30	9,22	416,3	404,59
<i>n</i> -Динонил-ФС-Na	26,3	68,09	9,89	66,65	9,55	—	432,64
Вт. дигептил-ФС-Na *	36,0	62,58	8,63	63,78	8,82	—	376,53
Вт. дигептил-ФС-Na	34,5	62,21	8,84	63,78	8,82	—	376,53
Вт. диоктил-ФС-Na	32,2	64,23	9,34	65,30	9,22	—	404,59
Вт. динонил-ФС-Na	21,1	—	—	66,65	9,55	—	432,64
Вт. диоктил-ФС-NH <sub>4</sub>	29,0	66,06	10,49 (3,64)	66,12	10,34 (3,50)	—	399,64
Вт. диоктил-ФС-ТЭА	35,5	60,7	10,22 (3,04)	63,24	10,05 (2,63)	—	531,80

\* Вторичный дигептилбензол получен одноступенчатым алкилированием.

Таблица 5

Характеристика проб технических ДАФС-1, -2 и -3

Проба	Молекулярная масса	Содержание, %		Элементарный анализ, %	
		активного вещества	несульфированных веществ	С	Н
Исходный ДАФС-1	405	81,2	10,02	66,77	9,67
ДАФС-1, выделенный из этанола	410	95	3,18	63,89	9,18
ДАФС-1, дополнительно очищенный	436	98,9	0,392	65,87	9,52
ДАФС-1-1, 2 раза очищенный	429	100	—	64,23	9,17
ДАФС-2	535	67,0	32,3	—	—
ДАФС-3	485	65,4	34,6	—	—

## Результаты

Синтезированы индивидуальные *n*-дигептил-, -диоктил-, -динонилсульфонаты и вторичные изомеры: дигептил-, диоктил- и динонилсульфонаты. Получены также технические фракции ДАФС со средней м. м. 436, 485 и 535. Определены физико-химические показатели синтезированных соединений для подтверждения их структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курчик Н. Н., Вайншток В. В., Шехтер Ю. Н. Смазочно-охлаждающие материалы для обработки металлов резанием. М., 1972.
2. Клушин М. И. Создание и внедрение новых смазочно-охлаждающих жидкостей. — Вестн. машиностроения, 1973, № 10, с. 63—66.
3. Вооре Х., Файнгольд С., Иьерс К., Кууск А., Калласт В. Синтез водо-маслорастворимых диалкиларилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 1, с. 40—44.
4. Gilbert, E. E., Veldhuis, B. Sulphonation with sulphur trioxide. — Ind. and Engng Chem., 1958, v. 50, N 7, p. 997—1000.
5. Файнгольд С. И., Вооре Х. Алкилирование ароматических углеводов высшими алкенами. — ЖПрХ, 1963, т. 36, с. 25—27.

- Петров А. Д., Никишин Г. И., Воробьев В. Д. Синтез и свойства парадиалкилбензолов. — Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1960, № 3, с. 717—723.
- Вооре Х. Ю. Алкилирование ароматических углеводородов моноолефинами  $C_5-C_{12}$ . Автореф. канд. дис. Таллин, 1964.
- Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств. М., 1971.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
6/II 1979

A. KUUSK, Heli VOORE, S. FAINGOLD

### INDIVIDUAALSETE JA TEHNILISTE DIALKÜÜLFENÜÜLSULFONAATIDE SÜNTEES

Vees ja õlis lahustuvate dialküülfenüülsulfonaatide omaduste tundmaõppimiseks on sünteesitud 9 individuaalset sirgete ja sekundaarsete alküülalohelatega dialküülfenüülsulfonaati ( $C_7-C_9$ ). Võrdlemiseks vajalikud tehnilised ühendid on sünteesitud benseeni kahestmelisel alküülimisel  $\alpha$ -olefiinide fraktsiooniga (k.-t° 140—180°C) saadud dialküülbenseenidest.

A. KUUSK, Heli VOORE, S. FAINGOLD

### SYNTHESIS OF INDIVIDUAL AND TECHNICAL DIALKYLPHENYL SULPHONATES

On the basis of primary *p*- and secondary dialkylbenzene, prepared by reaction of *p*-dibromobenzene with *n*-alkylbromides ( $C_7-C_9$ ) and magnesium and by two-stage alkylation of benzene with 1-alkenes ( $C_7-C_9$ ) nine individual dialkylphenyl sulphonates were prepared.

The technical dialkylphenyl sulphonates were synthesized from the fraction of dialkylbenzenes, prepared by alkylation of benzene with a fraction of  $\alpha$ -olefines (140—180°C).