

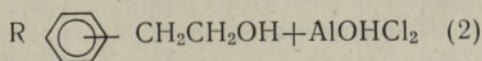
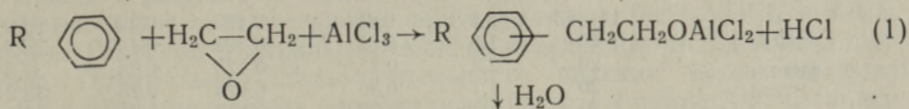
Хелье УРБЕЛЬ

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛАЛКАНОВ ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Окись этилена в присутствии кислот Льюиса реагирует с ароматическими углеводородами с образованием спиртов [1-4]. По литературным данным, конденсация окиси этилена с бензолом и его гомологами изучена, главным образом, в случае применения безводного $AlCl_3$ [5]. При замене $AlCl_3$ на $SnCl_4$, по мнению Ж. Колонже, реакция не идет [6]. В качестве катализатора были испытаны также $ZnCl_2$, $FeCl_3$, BF_3 и HF . Из них первые три не имеют каких-либо преимуществ перед $AlCl_3$ [7].

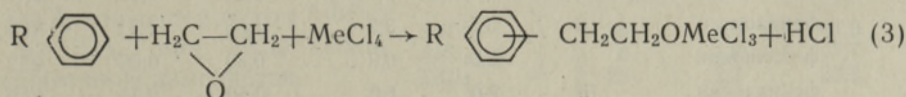
Нами исследовалась реакция конденсации окиси этилена фенилалканами C_6-C_{10} в присутствии следующих кислот Льюиса: BF_3 , $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot H_2SO_4$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, а также моногидрата серной кислоты и 35,8%-ного олеума.

Согласно [5, 7], образование ароматических спиртов в присутствии $AlCl_3$ происходит следующим образом:



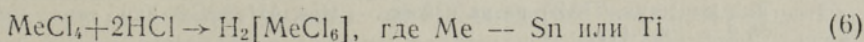
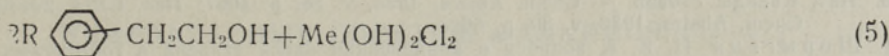
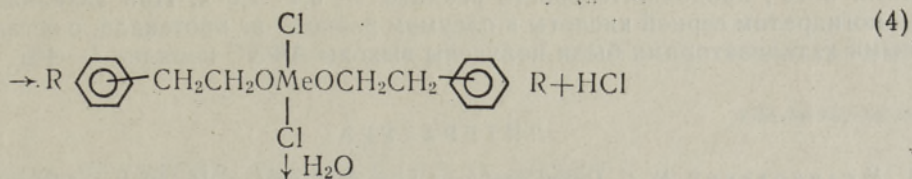
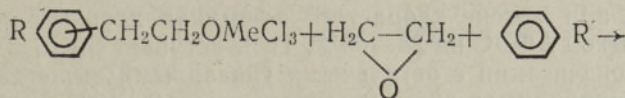
Удалось установить, что при конденсации ароматического ядра и окиси этилена в присутствии $SnCl_4$ дозировка двукратного молекулярного количества окиси этилена (по отношению к катализатору) приводит к двукратному увеличению выхода целевых алкилфенилэтиловых спиртов (АФЭС). При использовании в качестве катализатора $TiCl_4$ выход АФЭС повышается только примерно на 25%, хотя механизм катализа, очевидно, одинаков и в том и в другом случаях. При применении катализатора $AlCl_3$ двойное молярное количество окиси этилена, наоборот, снижает выход АФЭС почти на 20%. При этом важно, что если образование комплекса с $AlCl_3$ (реакция 1) сопровождается выделением HCl , то при катализаторах $SnCl_4$ и $TiCl_4$ HCl не выделяется, а образуется комплексная кислота с $SnCl_4$ и $TiCl_4$ (реакция 6).

По мнению автора, конденсация протекает по следующей схеме:



Конденсация фенилалканов окисью этилена в присутствии
 SnCl_4 , TiCl_4 и AlCl_3

Катализатор	Исходный фенилалкан	Условия синтеза					Выход продукта от теоретического, к катализатору, %
		Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Количество исходных веществ, г·моль			
				Фенилалкан	Катализатор	Окись этилена	
SnCl_4	Фенилгексан	23—24	2,0	0,25	0,125	0,25	70,3
		25—26	1,8	0,25	0,125	0,25	82,8
		25	2,2	0,50	0,125	0,25	81,7
		25—26	1,0	0,50	0,125	0,25	67,4
		25—26	3,0	0,50	0,125	0,375	90,4
	Фенилгептан	0	1,0	0,25	0,125	0,137	11,9
		15	1,0	0,25	0,125	0,137	37,7
		20	1,0	0,25	0,125	0,137	44,3
		25	1,0	0,25	0,125	0,137	46,2
		35—37	1,5	0,25	0,125	0,137	37,4
25		1,8	0,25	0,125	0,137	48,5	
25		2,0	0,25	0,125	0,25	83,4	
25		2,0	0,50	0,25	0,50	91,9	
Фенилоктан		25—26	2,0	0,25	0,125	0,25	68,5
		30	1,8	0,25	0,125	0,25	55,2
Фенилнонан	30	2,2	0,25	0,125	0,25	63,0	
Фенилдекан	35	1,8	0,25	0,125	0,25	61,1	
TiCl_4	Фенилгексан	14—15	2,0	0,25	0,125	0,25	26,6
		20	1,8	0,25	0,125	0,137	26,4
		20	2,2	0,25	0,125	0,25	32,3
		20	1,1	0,50	0,125	0,25	39,2
		20	2,0	0,50	0,125	0,25	49,2
		20	3,0	0,50	0,125	0,375	49,3
	Фенилгептан	20	2,0	0,25	0,125	0,25	29,7
		25	2,2	0,25	0,125	0,25	33,2
		25	2,0	0,50	0,125	0,25	39,2
	Фенилоктан	25	2,2	0,25	0,125	0,25	21,5
		30	2,2	0,25	0,125	0,25	21,8
		25—27	2,2	0,50	0,125	0,25	32,3
	Фенилнонан	30	2,0	0,25	0,125	0,25	24,6
		30	2,3	0,50	0,125	0,25	31,2
	Фенилдекан	30	2,0	0,25	0,125	0,25	20,7
		30	2,3	0,50	0,125	0,25	30,3
AlCl_3	Фенилгексан	—5	1,6	0,70	0,35	0,39	50,7
		—5	4,5	3,50	1,75	1,93	52,1
		—5—0	1,0	0,30	0,10	0,11	60,7
		—5	2,0	0,60	0,20	0,22	71,2
		—5—0	2,0	1,50	0,75	0,83	54,0
	Фенилгептан	0	2,0	1,60	0,80	0,88	56,9
		0	2,0	1,20	0,40	0,44	61,8
		0	1,8	0,50	0,25	0,50	47,7
	Фенилоктан	0	3,5	3,3	1,65	1,82	51,5
	Фенилнонан	5	3,5	0,9	0,60	0,66	49,2
	Фенилдекан	5	2,0	1,0	0,50	0,55	47,9



Результаты экспериментов и их обсуждение

Конденсация фенилалканов и окиси этилена проводится в колбе, снабженной мешалкой, термометром и трубкой для барботирования. Пары окиси этилена в смеси с азотом (1:5 по объему) пропускают через раствор фенилалкана и катализатора при энергичном перемешивании последних. Полученный растворенный в фенилалкане комплекс гидролизуют ледяной водой. После многократного промывания водой реакционная смесь высушивается [5]. Выходы АФЭС вычисляются по гидроксильному числу.

Условия и результаты опытов приведены в табл. 1 и 2. Выяснились некоторые общие закономерности при катализе с SnCl_4 , TiCl_4 и AlCl_3 . С ростом С-атомов в алкильной цепи фенилалканов выход АФЭС снижается. Оптимальная продолжительность реакции — в пределах 1,5—2,0 ч. При уменьшении времени реакции до 1 ч выход АФЭС снижается на 10—30%. Увеличение продолжительности реакции (более 2 ч) на выход АФЭС не влияет. Повышение молярного соотношения фенилалкана и окиси этилена от 2:1 до 3:1 или 4:1 при катализе с TiCl_4 и AlCl_3 увеличивает выход АФЭС на 10—30%.

Условия реакции при катализе с SnCl_4 и TiCl_4 другие, чем с AlCl_3 . Жидкие SnCl_4 и TiCl_4 хорошо растворяются в фенилалканах, обладая, таким образом, преимуществом перед малорастворимым порошкообразным AlCl_3 . Оптимальная температура реакции при SnCl_4 и TiCl_4 — 20—30°C, при AlCl_3 — 5—10°. С увеличением молярного соотношения окиси этилена и SnCl_4 от 1,1:1 до 2:1 выход АФЭС повышается на 70—90%. Трехкратное увеличение молярного количества окиси этилена при SnCl_4 повышает выход АФЭС еще на 10%, при TiCl_4 выход практически не изменяется.

Таблица 2

Оптимальные условия синтеза гептилфенилэтиловых спиртов при молярном соотношении гептилбензола и окиси этилена с катализатором 2:1

Катализатор	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход спирта от теорет. к катализатору, %
SnCl_4	25	2,0	91,9
AlCl_3	0	1,8	47,7
TiCl_4	25	2,2	33,2

Таким образом, при замене хлористого алюминия хлорным оловом можно увеличить выход АФЭС на 25—60%. $TiCl_4$ уступает $SnCl_4$ и $AlCl_3$.

Для изучения конденсации с остальными указанными выше катализаторами опыты проводились в диапазоне температур 0—100° с интервалами в 10°, продолжительность реакции — 0,4—2,0 ч. При катализе с моногидратом серной кислоты и олеумом реакция не протекала, с остальными катализаторами были получены выходы АФЭС порядка 1—4%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М., 1961, с. 354.
2. Inatsugi, T. Phenylethyl alcohol. — Chem. Abstrs, 1950, v. 44, p. 3937.
3. Пат. Канады 340555. — Chem. Abstrs, 1934, v. 28, p. 4067; Пат. США 204396. — Chem. Abstrs, 1936, v. 30, p. 6005.
4. Шорыгина Н. В. К вопросу о конденсации окиси этилена с гомологами бензола. — ЖОХ, 1951, т. 21, с. 1273—1275.
5. Файнгольд С., Иверс Я. Алкилфенилэтиловые спирты и поверхностно-активные вещества (ПАВ) на их основе. — Изв. АН ЭССР, хим., геол., 1973, т. 22, № 2, с. 108—112.
6. Colongé, J., Rochas, P. Reaction of ethylene oxide with aromatic hydrocarbons in the presence of aluminium chloride. — Chem. Abstrs, 1949, v. 43, p. 2181.
7. Calcott, W., Tinker, J., Weinmayer, V. Hydrofluoric acid as a condensing agent. II. Nuclear alkylations in the presence of hydrofluoric acid. — J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 1010.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/VI 1977

Helje URBEL

ALKÜÜLBENSOOLIDE JA ETÜLEENOKSIIDI KONDENSATSIOON LEWISI HAPETE TOIMEL

Artiklis on käsitletud alküülbensoolide ja etüleenoksiidi kondensatsiooni Lewisi hapete BF_3 , $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot H_2SO_4$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ ja $AlCl_3$ toimel. On selgitatud optimaalsed katalüüsiitingimused $SnCl_4$ ja $TiCl_4$ kasutamise korral ja tehtud kindlaks, et etüleenoksiidi kahekordne moolhulk katalüsaatori suhtes kahekordistab alküülfenüületüülalkoholide saagist.

Helje URBEL

CONDENSATION OF ALKYL BENZENES WITH ETHYLENE OXIDE IN THE PRESENCE OF LEWIS ACIDS

Condensation reaction of alkylbenzene with ethylene oxide in the presence of some Lewis acids (BF_3 , $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot H_2SO_4$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ and $AlCl_3$) has been investigated. Optimal conditions of catalysis with $SnCl_4$ and $TiCl_4$ have been presented. It has been determined that in the presence of $SnCl_4$ the double mole ratio of ethylene oxide to catalyst redoubles the yield of alkylphenylethanols.