

Г. СТЕПАНОВА, С. ФАЙНГОЛЬД

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА *n*-ОКТЕНАМИ С РАЗЛИЧНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Реакция алкилирования бензола алкенами $C_8—C_{14}$ широко используется при синтезе поверхностно-активных веществ. При изучении этой реакции большинство авторов обращало основное внимание на достижение максимального выхода моноалкилбензолов и подавление реакций образования диалкилбензолов и полимеров. Изомерный состав образующихся моноалкилбензолов исследовался меньше. Многие исследователи считали, что место присоединения бензола к алкильной цепи обусловливается положением двойной связи в молекуле алкена. Поэтому при термическом крекинге твердых парафинов разрабатываются условия для максимального выхода α -олефинов [1,2]. Для получения олефинового сырья хлорирование жидких парафинов с последующим дегидрохлорированием хлоралканов в алкены применяется редко из-за образования алкенов с внутренним положением двойной связи.

В последнее время Институтом химии АН ЭССР совместно со Всесоюзным научно-исследовательским институтом жиров показано, что лучшими моющими свойствами обладают алкиларилсульфонаты, содержащие бензольное ядро у крайних атомов углерода углеводородной цепи [3]. Поэтому представляло интерес выяснить влияние положения двойной связи в молекуле алкенов на изомерный состав моноалкилбензолов.

Исследования проводились на индивидуальных октенах. Бензол алкилировался октенами в присутствии раствора хлористого алюминия в нитробензоле. Катализатор применялся в виде раствора с целью устранения нежелательных побочных реакций [4].

Обзор литературы

Исследования реакции алкилирования бензола алкенами с различным положением двойной связи в молекуле в литературе освещены слабо. Некоторые косвенные данные можно получить на основании опытов алкилирования бензола алкенами-1.

Олсон [5] изучал изомерный состав фенилдодеканов, полученных при алкилировании бензола додеканом-1 в присутствии хлористого алюминия, фтористоводородной и серной кислот. Он показал, что смесь фенилдодеканов содержала все возможные изомеры. Наибольшее содержание фенилдодеканов с внутренним положением бензольного ядра в алкильной цепи наблюдалось при использовании фтористоводородной кислоты, наименьшее — при применении серной кислоты. Хлористый алюминий занимал в этом отношении промежуточное положение.

Интерес представляет сделанное Олсоном наблюдение относительно превращений отдельных изомеров под действием хлористого алюминия в присутствии избытка бензола: из 2- и 6-фенилдодеканов образуются все возможные изомеры фенилдодеканов.

С. Файнгольд и Х. Вооре [6] изучали влияние условий алкилирования (хлористый алюминий, раствор его в нитробензоле, соотношение алкен : бензол) и нашли, что изменением этих условий не удастся резко изменить изомерный состав.

Изучая алкилирование бензола ноненом-1 в различных условиях синтеза, С. Файнгольд, М. Корв и В. Тээдумяэ [7] получили такие же результаты, как и Олсон с додеценом-1. Кроме того, они показали, что изменение температуры алкилирования от 5 до 60° С существенно не влияет на изомерный состав фенилалканов.

Азингер и Фелл [8] исследовали действие различных катализаторов на изомеризацию двойной связи в моноолефиновых углеводородах, а также алкилирование последними бензола. Они пришли к выводу, что в тех случаях, когда катализатор не изомеризует образовавшиеся фенилалканы, изомерный состав конечных продуктов алкилирования обуславливается предварительной изомеризацией двойной связи алкенов.

К катализаторам, не изомеризующим двойную связь, Азингер относит хлористый алюминий. С этим нельзя согласиться, так как в соответствии с ионной интерпретацией изомеризации двойной связи кислоты Льюиса являются активными донорами протонов, образующими с олефинами ион карбония. Как известно, ионы карбония легко изомеризуются в другие изомеры.

Действительно, Т. Лесмент, изучая изомеризацию двойной связи моноалкенов, установила, что в присутствии хлористого алюминия, в зависимости от времени контакта алкенов с катализатором, из октена-1 образуются все возможные изомеры [9].

Гейселер, Геррманн и Кюрцель [10] рассматривают реакцию алкилирования бензола гептеном-1 в присутствии концентрированной серной кислоты как два параллельно протекающих процесса — изомеризацию двойной связи гептенов и алкилирование бензола всеми образующимися изомерами. Располагая данными об относительных константах равновесия реакций прямой и обратной изомеризации и об изомерном составе фенилалканов, они рассчитали соотношения констант скоростей реакций изомеризации и алкилирования. Пользуясь некоторыми допущениями и полагая, что скорость прямой изомеризации гептенов в 50 раз больше, чем обратной изомеризации, названные авторы пришли к выводу, что предварительная изомеризация гептенов протекает в семь раз быстрее, чем алкилирование ими бензола.

Так как процесс алкилирования сопровождается рядом реакций (изомеризация двойной связи алкенов, многократное чередование реакций дезалкилирования и алкилирования, диспропорционирование алкильных групп и переалкилирование образующихся монофенилалканов), то суммарный состав конечных продуктов, по-видимому, зависит от условий опыта и относительных скоростей протекания тех или иных реакций.

Некоторую ясность в эти вопросы может внести исследование зависимости изомерного состава фенилалканов от положения двойной связи в исходных алкенах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходных октенов

Для получения исходных алкенов с определенным положением двойной связи был проверен ряд методов, из которых наиболее удобным оказался способ частичного восстановления соответствующих алкинов, синтезированных из ацетиленида натрия и бромистых алкилов, в жидком аммиаке.

В общем виде реакция протекает по схеме

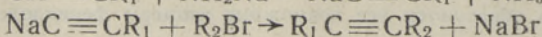
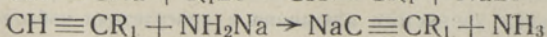
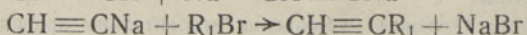
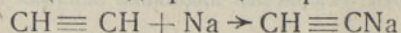


Таблица 1

Свойства исходных октепов

Показатели	Октен-1		Октен-2 (смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> - изомеров)			<i>транс</i> -Октен-3		<i>транс</i> -Октен-4	
	синтези- рованный	Лит. данные [11]	синте- зиро- ванный	Лит. данные [11]		синтези- рованный	Лит. данные [11]	синте- зиро- ванный	Лит. данные [11]
				<i>цис</i> -	<i>транс</i> -				
Температура, °С	121,2—121,8	121,28	125—126	125,6	125,0	122—123	123	121—123	122,4
Удельный вес d_4^{20}	0,7151	0,7149	0,7211	0,7243	0,7199	0,7171	0,7156	0,7178	0,7144
Показатель преломле- ния n_D^{20}	1,4096	1,4087	1,4138	1,4150	1,4132	1,4118	1,4122	1,4128	1,4113
Бромное число	139,0	—	135,0	—	—	115	—	132,5	—

Восстановление до алкенов осуществляется двумя способами: водородом в присутствии катализатора Линдлара (Pd, осажденный на CaCO_3) и натрием в жидком аммиаке. В первом случае получают *цис*-изомеры, во втором — *транс*-изомеры.

Данные о свойствах полученных и использованных в настоящей работе *n*-алкенов приведены в табл. 1.

Методика опытов

Алкилирование проводилось в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. В колбу, в которой находились катализатор и бензол, при постоянной температуре и перемешивании прибавляли необходимое количество олефина со скоростью 0,1 моль/ч, после чего перемешивание продолжалось в течение 1 часа. Температура алкилирования 35°. Катализатор — 10%-ный раствор хлористого алюминия в нитробензоле. Количество катализатора — 15% хлористого алюминия на олефин, или 0,125 моль/моль. Таким образом, несмотря на различное соотношение алкен : бензол в отдельных опытах, реакционная смесь была всегда многократно разбавлена бензолом. Учитывая значительную длительность процесса, можно считать, что конечный изомерный состав смеси был равновесным.

Анализ продуктов реакции проводился на хроматографе УХ-1. Длина колонок — 6 м, жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000, твердая фаза — ИНЗ-600, температура колонки 180—190°. Газ-носитель — водород. Для определения выхода моноалкилбензолов обычно пользуются ректификацией. Более быстрым и в данном случае не уступающим ректификации по полученным результатам является метод газо-жидкостной хроматографии с внутренним стандартом.

В качестве внутреннего стандарта был выбран нитробензол, потому что он является растворителем катализатора и количество его в ходе реакции остается неизменным. Так как нитробензол по химической природе отличается от фенилалканов, достоверность результатов была проверена на эталонных смесях. Данные газохроматографического анализа смесей приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что погрешность измерения в среднем составляет 7—8% при максимуме 16%. Учитывая общую невысокую точность экспериментальных данных, эти результаты можно признать удовлетворительными. Точность их зависит, по-видимому, от температуры колонки и ее соответствия температуре кипения анализируемых фенилалканов. Так, при температуре 190° точность анализа фенилоктанов выше, чем при 170°. Об этом свидетельствуют также данные анализа смесей нитро-

Таблица 2

Результаты газохроматографического анализа искусственных смесей нитробензола с фенилалканами

Состав заданной смеси, вес. %		Условия хроматографирования			Состав смеси, определенный хроматографически, %		Коэффициент пересчета для нитробензола
нитро-бензол	фенил-алканы	т-ра колонки, °C	давление газа-носителя, атм	чувствительность прибора	нитро-бензол	фенил-алканы	
50	50*	170	1,4	25	41,2	58,8	1,21
75	25*	170	1,4	25	70,3	29,7	1,07
		177	1,0	25	70,6	29,4	1,06
55	45*	184	1,4	5	55,3	44,7	1,00
		178	1,3	5	48,1	51,9	1,14
		183	1,8	5	52,9	47,1	1,04
57,5	42,5*	190	1,8	25	52,9	47,1	1,09
		190	1,8	5	54,1	45,9	1,06
		190	1,8	5	52,8	47,2	1,09
		182	1,4	25	52,2	47,8	1,10
74,8	25,2**	177	1,6	5	71,4	28,6	1,05
54,4	45,6**	177	1,6	5	53,3	46,7	1,02

* Фенилоктаны.

** Фенилгептаны.

бензола с фенилгептанами. Изложенное показывает, что образовавшиеся в ходе опыта диалкилбензолы и полимеры с большим молекулярным весом и высокой температурой кипения при данных условиях хроматографирования практически не вытесняются.

Изомерный состав фенилалканов, получаемых при алкилировании бензола октенами-1, -2, -3, -4

Выходы и изомерный состав монофенилоктанов, полученных при алкилировании бензола октенами-1, -2, -3, -4 при молярном соотношении алкен : бензол 1 : 2, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Выходы и изомерный состав монофенилоктанов, полученных при алкилировании бензола октенами

(температура 37° C; катализатор — раствор $AlCl_3$ в нитробензоле, 15 вес. % $AlCl_3$ на октен; соотношение октен : бензол 1 : 2)

Исходный октен	Выход, % от теоретического	Изомерный состав фенилоктанов, %			Соотношение изомеров фенилоктанов 2 : 3 : 4
		2-фенил-октан	3-фенил-октан	4-фенил-октан	
Октен-1	65,6	44,1	30,8	25,1	1,8 : 1,2 : 1,0
Октен-2	67,2	41,5	33,0	25,5	1,6 : 1,3 : 1,0
Октен-3	62,4	42,5	31,7	25,8	1,6 : 1,2 : 1,0
Октен-4	34,0*	40,2	32,8	27,0	1,5 : 1,2 : 1,0
	57,5*	40,1	31,6	28,9	1,4 : 1,1 : 1,0

* Алкилирование бензола *транс*-октеном-4 не проходило полностью, бромное число алкилата составляло 6,0; выходы приведены на превращенный октен-4.

Из данных таблицы можно сделать вывод, что изомерный состав фенилоктанов в условиях этих экспериментов не зависит от места положения двойной связи исходных октеней. Некоторые незначительные колебания обуславливаются точностью использованного метода анализа. Небольшое отклонение наблюдается в опытах с октенем-4. Необходимо отметить, что алкилирование октенем-4 вообще идет труднее и по сравнению с другими октенами дает меньший выход фенилоктанов с большим содержанием 4-фенилоктана.

Результаты опытов по изучению влияния соотношения реагирующих компонентов на выходы и изомерный состав фенилоктанов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Выходы и изомерный состав монофенилоктанов, полученных при алкилировании бензола октенами-1 и -2 при различном соотношении реагентов
(температура 37° С; катализатор — раствор AlCl_3 в нитробензоле, 15 вес. % AlCl_3 на олефин)

Исходный октен	Молярное соотношение октен : бензол	Выход, % от теоретического	Изомерный состав фенилоктанов, %			Соотношение изомеров фенилоктанов 2 : 3 : 4
			2-фенилоктан	3-фенилоктан	4-фенилоктан	
Октен-1	1 : 2	65,6	44,1	30,8	25,1	1,8 : 1,2 : 1,0
То же	1 : 4	85,4	45,4	30,2	24,4	1,9 : 1,2 : 1,0
Октен-2	1 : 2	67,2	41,5	33,0	25,5	1,6 : 1,3 : 1,0
То же	1 : 4	84,4	46,9	28,0	24,7	1,9 : 1,1 : 1,0
" "	1 : 8	83,6	46,9	29,8	23,3	2,0 : 1,3 : 1,0

В обзоре литературы указывалось, что изомерный состав фенилалканов зависит как от предварительной изомеризации двойной связи в алкенах, так и от изомеризации образующихся фенилалканов, происходящей под действием хлористого алюминия в присутствии бензола. Поэтому изомерный состав должен зависеть не только от места положения двойной связи, но и от соотношения бензола и октена.

Опыты показывают, что при изменении соотношения бензола и октена изменить соотношение изомеров в смеси фенилоктанов не удастся.

Дополнительно были проведены опыты по алкилированию бензола гептенем-1 и гептенем-3 в одинаковых условиях (см. табл. 5).

Таблица 5

Выходы и изомерный состав фенилгептанов, полученных при алкилировании бензола изомерами гептена
(температура 37° С; катализатор — раствор AlCl_3 в нитробензоле, 15 вес. % AlCl_3 на олефин; молярное отношение гептен : бензол 1 : 2)

Исходный олефин	Выход фенилгептанов, % от теоретического	Изомерный состав фенилгептанов, вес. %		Соотношение изомеров 2 : 3,4
		2-фенилгептан	3,4-фенилгептан	
Гептен-1	71	51,2	48,8	1,05 : 1,0
Гептен-3	55	52,2	47,8	1,09 : 1,0

Эти опыты подтверждают, что изомерный состав фенилалканов не зависит от места положения двойной связи и что в реакциях алкилирования реакционная способность алкенов с внутренним расположением

двойной связи меньше, чем у алкенов с концевым расположением этой связи.

Судя по литературным данным, основанным на термодинамических расчетах [10], и результатам наших экспериментов, нельзя достоверно утверждать, что полученный изомерный состав фенилалканов является равновесным. Для этого необходимо провести дополнительные исследования по изомеризации фенилоктанов. Преобладание 2-фенилалканов в смеси изомеров, полученных при алкилировании бензола алкенами с внутренним положением двойной связи, можно объяснить как установлением равновесного состава, так и большей реакционной способностью алкенов с концевой двойной связью.

Выводы

1. Изомерный состав фенилалканов, образующихся при алкилировании бензола алкенами в присутствии раствора хлористого алюминия в нитробензоле, не зависит от расположения двойной связи в молекуле алкена.
2. Качественно установлено, что при алкилировании бензола индивидуальными алкенами реакционная способность алкенов зависит от их структуры. Алкены с концевой двойной связью реагируют легче, чем алкены с центральным положением двойной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавровский К. П., Бродский А. М., Мусаев И. А., Санин П. И., Румянцев А. Н., Филатов Е. Д., Исхакова Э. Х., Нефтехимия, **2**, 487 (1962).
2. Панченков Г. М., Жоров Ю. М., Кузнецов О. И., Базилевич В. В., Нефтехимия, **5**, 211 (1965).
3. Неволин Ф. В., Краль-Осикина Г. А., Бушуева Е. И., Файнгольд С. И., Томсон Р. М., Тр. ВНИИЖ, вып. 26, 356 (1967).
4. Лебедев Н. Н., ЖОХ, **9**, 2461 (1957).
5. Olson A. C., Ind. Engng Chem., **52**, 833 (1960).
6. Файнгольд С. И., Вооре Х. Ю., ЖПХ, **36**, 2527 (1963).
7. Файнгольд С., Корв М., Тээдумяэ В., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 3, 217, 222 (1967).
8. Asinger F., Fell B., Erdöl u. Kohle, **19**, 258 (1966).
9. Лесмент Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 306 (1967).
10. Geiseler G., Hergmann P. u. Kürzel G., Chem. Ber., **98**, 1695 (1967).
11. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Л., Гостоптехиздат, 1953.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/IV 1968

G. STEPANOVA, S. FAINGOLD

BENSEENI ALKÜÜLIMINE *n*-OKTEENIDEGA, MILLE KAKSIKSIDEME ASUKOHT ON ERINEV

Uuriti benseeni alküülimist individuaalsete 1-, 2-, 3- ja 4-okteeniga alumiiniumkloriidi nitrobenseenlahuse juuresolekul.

Etteantud struktuuriga lähtealkeenid saadi vastavate oktiinide taandamisel.

Fenüülloktaanide isomeerne koostis ja saagis määrati gaasikromatograafiliselt, kusjuures sisestandardiks oli nitrobenseen.

Tehti kindlaks, et fenüülloktaanide isomeerne koostis, mis tekib benseeni alküülimisel okteenidega alumiiniumkloriidi nitrobenseenlahuse juuresolekul, ei sõltu kaksiksideme asukohast alkeeni molekulis.

Näidati, et alkeenid, mille kaksikside asub lõppasendis, reageerivad kergemini kui need, mille kaksikside asub süsivesiniku ahela keskel.

G. STEPANOVA, S. FAINGOLD

ALKYLATION OF BENZENE WITH *n*-OCTENES WITH DIFFERENT POSITION OF THE DOUBLE BOND

The alkylation of benzene with individual *n*-octene-1, -2, -3 or -4 in presence of nitrobenzene solution of aluminium chloride was investigated at 35°C.

Individual octenes were prepared by reduction of corresponding octynes.

The isomer distribution of phenyloctanes and their yields were examined by gas liquid chromatographic analytical method. As internal standard, nitrobenzene was used, which was present in the reaction mixture.

It was established that isomer distribution of phenyloctanes is formed by alkylation of benzene under the experimental conditions independent from the position of the double bond of initial alkenes.

The alkenes with end double bond will probably react more easily than internal ones.