

ТАТЬЯНА ЛЕСМЕНТ, ТАТЬЯНА ЛИИВ, М. КОРВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НОРМАЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ $AlCl_2C_2H_5$ И КОМПЛЕКСА BF_3 С ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Центральным звеном получения поверхностно-активных веществ типа алкиларилсульфонатов является алкилирование бензола олефинами. При этом надо иметь в виду, что алкиларилсульфонаты с прямой алкильной цепью, в которой бензольное ядро расположено ближе к концу цепи, обладают лучшей моющей способностью и биохимической окисляемостью [1].

Исследованию процессов получения фенилалканов в присутствии хлористого алюминия, как наиболее часто применяющегося в промышленности катализатора, и изучению изомерного состава получающихся продуктов посвящено много работ [2-6], из которых очевидно, что изменение условий реакции мало влияет на изомерный состав образующихся фенилалканов. Поэтому дальнейшие поиски должны быть направлены на нахождение новых катализаторов. Для подтверждения этого и получения конкретных числовых значений были исследованы реакции алкилирования бензола олефинами с двумя новыми катализаторами различной изомеризующей способности. Изомерный состав получающихся продуктов сравнивался с изомерным составом алкилата, получающегося в присутствии хлористого алюминия. Дихлорид этилалюминия обладает более мягким, т. е. менее изомеризующим действием, а комплекс фтористого бора с полифосфорной кислотой — более сильным.

Дихлорид этилалюминия с добавками солей переходных металлов известен как катализатор полимеризации. Для реакции алкилирования бензола олефинами он был применен нами впервые.

Из трудов А. Топчиева [7-9] известно, что высокоэффективным катализатором алкилирования бензола олефинами являются соединения фтористого бора с фосфорными кислотами.

А. Клейн [10] использовал в качестве катализатора алкилирования полифосфорную кислоту (ПФК).

В настоящей работе была изучена возможность использования в качестве катализатора алкилирования молекулярного соединения фтористого бора с полифосфорной кислотой ($BF_3 \cdot$ ПФК).

1. Приготовление применяемых катализаторов

Катализатор $AlC_2H_5Cl_2$ был получен взаимодействием триэтилалюминия с эквимолекулярным количеством возогнанного хлористого алюминия. Получение катализатора и дальнейшие опыты с ним проводились

в токе сухого аргона. Для удобства использования катализатора к нему был добавлен тщательно высушенный над металлическим натрием бензол. Титр катализатора 1,093 г/мл.

Для приготовления комплекса фтористого бора с полифосфорной кислотой использовали последнюю с содержанием 82,26% P_2O_5 , что, по Е. Тило и Р. Зауеру [11], соответствует формуле $H_5P_3O_{10}$.

Фтористый бор получали нагреванием смеси фтористого кальция, борного ангидрида и олеума [12]. Насыщение ПФК фтористым бором проводилось в колбе для алкилирования, чтобы избежать потерь, связанных с перемещением катализатора.

Получить катализатор с насыщением более, чем 44% не удалось, так как дальнейшего поглощения фтористого бора не происходит.

Катализатор, представляющий собой густую вязкую жидкость желтоватого цвета, использовался для алкилирования в свежеприготовленном виде. При стоянии в течение суток он превращался в стеклообразную массу, что делало невозможным его применение.

2. Алкилирование в присутствии $AlCl_2C_2H_5$

Первая серия опытов по алкилированию в присутствии $AlCl_2C_2H_5$ была проведена по обычной методике: в колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещался катализатор и весь требуемый для реакции бензол. Олефин добавляли по каплям при энергичном перемешивании в течение 10 мин. Под временем реакции, указанным в таблицах, подразумевается время перемешивания реакционной смеси после добавления всего количества олефина. Через реактор пропускали ток сухого аргона. Все реактивы были тщательно освобождены от влаги и кислородных соединений. Пробы отбирались шприцем, не допуская проникновения воздуха в реакционную смесь.

Варьируя количество катализатора и время реакции при алкилировании бензола октенем-1 в присутствии дихлорида этилалюминия, удалось изучить изомерный состав получающихся фенилоктанов и неприсоединенных октенов. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изомерный состав фенилоктанов и не вступивших в реакцию октенов при алкилировании в присутствии $AlCl_2C_2H_5$

№ опыта	Время реакции, мин	Количество присоединившегося октена, вес. %	Содержание изомеров фенилоктанов, вес. %			Содержание изомеров октенов, вес. %			
			2-	3-	4-	-1	-2	-3	-4
1	10	100	64,6	24	11,4	—	—	—	—
2	30	100	57,2	27,2	15,6	—	—	—	—
3	40	78	58,2	25,4	16,4	56	17,8	17,6	8,5
4	30	75	54,9	26,8	18,3	62,8	18,3	16,6	2,3
5	5	5	61,4	24,3	14,3	70,8	16,4	10,3	2,5
6	5	16	56,6	26,1	17,3	86,2	10,0	2,8	1,0

Опыты по алкилированию в присутствии $AlCl_2C_2H_5$ позволили получить изомерный состав фенилоктанов с преобладанием 2-фенилоктана. Так, в условиях достаточного количества катализатора при полном алкилировании в течение короткого промежутка времени из октена-1 получается 64% 2-фенилоктана (опыт 1, табл. 1). В тех же условиях в при-

сутствии хлористого алюминия максимальное количество 2-фенилоктана составляло 53% [6].

С этим же катализатором было проведено исследование влияния соотношения олефин : бензол в реакционной смеси на изомерный состав образующихся фенилоктанов. Алкилирование проводилось по измененной методике: в реактор помещалась лишь часть бензола, требуемого для реакции, и катализатор. Затем при интенсивном перемешивании в течение 10—12 мин добавлялась смесь олефина и остального бензола. Такая методика обеспечивала заданное соотношение олефин : бензол в течение всего времени алкилирования. После прибавления всей реакционной массы перемешивание продолжалось еще 5 мин, а затем реакция прекращалась добавлением метилового спирта.

Данные об изомерном составе образующихся фенилоктанов и не вступивших в реакцию октенов приведены в табл. 2. Температура реакции во всех случаях 20°С.

Измененная методика обеспечивает получение сравнительных результатов опытов для установления влияния соотношения реагирующих компонентов на состав продуктов реакции. Абсолютные значения полученных данных при этом несколько иные, чем в опытах, приведенных в табл. 1.

Из табл. 2 видно, что изменение молекулярного соотношения олефин : бензол от 1 : 2 до 1 : 16 не влияет на изомерный состав образующихся фенилоктанов — содержание изомеров во всех опытах примерно одинаковое. Несколько изменяется изомерный состав при соотношениях 1 : 1 и 1 : 0,5, но при этом пришлось значительно увеличить количество катализатора, что привело к заметному увеличению количества побочных продуктов.

В опыте 11 (табл. 2) в составе не вступивших в реакцию октенов не удалось обнаружить других изомеров, кроме октена-1. Это можно объяснить тем, что в этом опыте было взято наименьшее, по сравнению с другими опытами, количество катализатора и в реакцию вступило только 9% октена. Остальная масса заметной изомеризации под действием небольшого количества катализатора не подверглась.

В дальнейшем были проведены опыты по определению влияния температуры на изомеризацию продуктов реакции. Алкилирование в присутствии хлористого алюминия обычно проводят при 35° [3, 13]. С дихлоридом этилалюминия мы проводили алкилирование при более низких температурах и обнаружили, что снижение температуры вплоть до 6° (температура кристаллизации бензола) не вызывает существенного изменения изомерного состава фенилалканов.

3. Алкилирование в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$

Алкилирование в присутствии ПФК, насыщенного фтористым бором, велось по обычной методике (см. раздел 2). В табл. 3 приведены результаты алкилирования бензола октеном-1 в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$.

Так же, как и в опытах с другими катализаторами, изменение условий алкилирования (количество катализатора, продолжительность реакции, температура и состав катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$) существенно не влияет на изомерный состав образующихся монофенилалканов.

Данные табл. 3 показывают, что данный комплекс является сильно изомеризующим катализатором. Во всех опытах из октена-1 получается смесь, содержащая примерно равные количества всех возможных изомеров фенилоктанов.

Таблица 2

Изменение изомерного состава фенилалканов и не вступивших в реакцию октен-1 в зависимости от изменения соотношения октен : бензол в присутствии $AlCl_3 \cdot C_2H_5$

№ опыта	Соотношение олефин : бензол, моль/моль	Количество катализатора, моль/моль олефина	Количество вступившего в реакцию октена, вес. %	Содержание изомеров фенилоктанов, вес. %			Содержание изомеров октен-1, вес. %			
				2-	3-	4-	-1	-2	-3	-4
7	1 : 16	0,07	100	57,8	26,5	15,7	—	—	—	—
8	1 : 8	0,1723	100	57,2	26,2	16,6	—	—	—	—
9	1 : 8	0,0863	84	56,9	27,5	15,6	97,9	2,1	—	—
10	1 : 4	0,0724	40	56,1	27,5	16,4	82,2	9,2	5,8	2,8
11	1 : 2	0,0484	9	57,3	26,2	16,5	100	—	—	—
12	1 : 1	0,259	98,15	46,3	31,5	22,2	—	—	—	—
13	1 : 0,5	0,259	99,8	45,5	31,8	22,7	—	—	—	—

Таблица 3

Алкилирование бензола октен-1 в присутствии различных количеств комплекса $BF_3 \cdot ПФК$

№ опыта	Количество $BF_3 \cdot ПФК$, моль/моль олефина	Время реакции, мин	Количество присоединившегося октена, вес. %	Температура реакции, °C	Содержание изомеров фенилоктанов, вес. %			Содержание изомеров октен-1, вес. %				Выход монофенилоктанов, от теоретического, %
					2-	3-	4-	-1	-2	-3	-4	
14	4,81 : 1,6	240	24,6	20	35	42,2	22,8	—	—	—	—	44,3
15	5,35 : 1,785	240	33,4	20	30,8	38,3	30,9	5	29,3	31,4	34,3	32,4
16	2,89 : 3,16	240	17,3	20	30,2	39,4	30,4	—	—	—	—	12,2
17	1,5 : 3,0	240	89,9	20	32,5	38,7	28,8	—	—	—	—	47,2
		20	88,6	20	35	35,9	29,1	—	—	—	—	—
18	0,724 : 1,94	240	95,6	20	35	36,2	28,8	—	—	—	—	60,4
19	1,5 : 4	240	91,25	20	30,3	40,3	29,4	—	—	—	—	39,2
		5	93,25	20	31,2	35,5	33,3	—	—	—	—	—
20	2,655 : 7,9	60	95,2	20	32,66	39,9	27,7	—	—	—	—	—
		240	96,8	20	32,9	35,4	31,7	—	—	—	—	41,4
		5	86,4	35	32,1	34,3	33,6	—	—	—	—	—
21	7,77 : 15,8	60	90,6	35	30,8	35,3	33,9	—	—	—	—	—
		240	97,7	35	30,8	37,4	31,8	—	—	—	—	39,1

Таблица 4

Алкилирование бензола октен-4 в присутствии комплекса $BF_3 \cdot ПФК$

№ опыта	Количество $BF_3 \cdot ПФК$, моль/моль олефина	Время реакции, мин	Количество присоединившегося октена, вес. %	Содержание изомеров фенилалканов, вес. %			Содержание изомеров октен-1, вес. %				Выход монофенилоктанов, от теоретического, %
				2-	3-	4-	-1	-2	-3	-4	
22	2,84 : 5,24	5	16,9	26,15	36,4	37,45	—	—	—	—	8,9
23	"	10	30,6	30,0	39,3	30,7	—	—	18,6	81,4	23,1
24	"	50	52,7	22,4	44,2	33,4	—	—	37,7	62,3	39,4
25	"	20	84,8	27,5	39,7	32,8	—	—	—	—	63,5
26	"	50	93,15	26,5	41,0	32,5	—	—	—	—	61
27	2,84 : 8,45	5	100	29,3	38,4	32,3	—	—	—	—	61,1

После выяснения изомеризирующего действия комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$, представляло интерес изучить изомерный состав фенилалканов, образующихся при алкилировании бензола октенем-4. Была проведена серия опытов с различной степенью превращения октена-4 — от 17 до 100%. Результаты в табл. 4. Молярное соотношение во всех случаях 1:8.

Из табл. 4 видно, что продукты алкилирования бензола октенем-4 также представляют собой сильно изомеризованную смесь, хотя 2-фенилоктана все же получается несколько меньше, чем из октена-1.

В опытах, где алкилирование проведено не полностью, удается проследить предварительную изомеризацию двойной связи октенов.

Так, в опытах с комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$ не вступивший в реакцию октен почти полностью состоит из изомеризованных октенов с внутренним положением двойной связи. В противном случае изомерный состав не вступивших в реакцию октенов должен был бы соответствовать изомерному составу образовавшихся фенилалканов. Это подтверждается также данными алкилирования бензола октенем-4. В смеси не вступивших в реакцию октенов не удается обнаружить изомеров 1- и 2-, хотя, в отличие от всех предыдущих опытов с другими катализаторами, в опытах с комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$ можно обнаружить октен-3 (опыты 23 и 24, табл. 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что изомеризирующее действие катализатора находится в прямой связи с реакционной способностью алкилбензолов. Чем легче мигрирует двойная связь вдоль алкильной цепи, тем выше реакционная способность образующихся в данных условиях фенилалканов. Так, в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$ подвижность водородных атомов бензольного ядра значительно выше, чем при алкилировании с другими катализаторами. Это приводит к резкому уменьшению выходов монофенилалканов и увеличению выходов дифенилалканов. Хотя в данной работе этот вопрос детально не рассматривался, можно было предположить наличие даже трифенилалкана.

Видимо, получение из алкенов-1 фенилалканов с преобладающим положением бензольного ядра у второго атома углерода связано с увеличением общего выхода монофенилалканов. Поэтому исследования в этой области представляют определенный научный и практический интерес.

Выводы

1. Приготовлены и впервые применены для алкилирования бензола олефинами два катализатора: дихлорид этилалюминия и комплекс фтористого бора с полифосфорной кислотой.

2. Показано, что алкилирование в присутствии дихлорида этилалюминия позволяет получить фенилалканы с преобладанием 2-фенилалкана.

3. Установлено, что комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{ПФК}$ является сильно изомерирующим катализатором, и при алкилировании в присутствии этого катализатора получается смесь, содержащая примерно равные количества всех возможных изомеров фенилоктанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С. И., Синтетические моющие вещества из нефтяного и сланцевого сырья, М., 1964.
2. Файнгольд С. И., Вооре Х., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 12, 100 (1963).

3. Вооре Х. Ю., Кандидатская диссертация, Таллин, 1964.
4. Корв М., Сланцевая и химическая промышленность, № 5, 39 (1964).
5. Файнгольд С., Корв М., Тээдумяэ В., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 11, 218 (1967).
6. Лесмент Т. Н., Файнгольд С. И., Лив Т. К., Нефтехимия, 9, 379 (1969).
7. Топчиев А. В., Избранные труды, 1965, с. 123.
8. Топчиев А. В., Паушкин Я. М., Труды МНИ им. И. М. Губкина, 6, 35 (1947).
9. Топчиев А. В., Паушкин Я. М., Нефт. хоз., 10, 36 (1947).
10. Клейн А. Г., Алкилирование ароматических соединений в присутствии полифосфорной кислоты. Автореферат диссертации, Минск, 1967.
11. Thilo E., Saueg R., J. prakt. Chem., 4, 324 (1957).
12. Davy H., Ann. chimie, 86, 178 (1813); Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 7 Aufl., 1911, Bd. 1, S. 449.
13. Olson A. C., Ind. Eng. Chem., 52, 833 (1960).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/II 1969

TATJANA LESMENT, TATJANA LIIV, M. KORV

**BENSEENI ALKÜÜLIMINE *n*-OLEFIINIDEGA
C₂H₅AlCl₂ JA BF₃-POLÜFOSFORHAPPE KOMPLEKSI MANULUSEL**

Esitatakse andmed benseeni okteenidega alküülimise kohta. Esmakordselt kasutatakse seejuures katalüsaatorina monoetüülalumiiniumkloriidi ja boorfluoriid-polüfosforhappe kompleksi. Esimese kasutamisel saadakse fenüül-oktaanide segu, milles domineerib 2-fenüül-oktaan. Teise kasutamisel toimub tugevam isomerisatsioon ning isomeersed fenüül-oktaanid esinevad võrdsetes kogustes.

TATYANA LESMENT, TATYANA LIIV, M. KORV

**ALKYLATION OF BENZENE BY *n*-OKTENES IN THE PRESENCE
OF DICHLOROETHYLALUMINIUM AND BORON FLUORIDE
POLYPHOSPHORIC ACID COMPLEX**

The authors present the results of a study of the alkylation reaction of benzene by *n*-octenes in the presence of two catalysts: dichloroethylaluminum and boron fluoride polyphosphoric acid complex. It was the first application of the alkylation catalysts mentioned above. It is shown that alkylation in the presence of dichloroethylaluminum allows to obtain phenylalkanes with 2-phenylalkanes predominating. It has been stated that the boron fluoride polyphosphoric acid complex is a strongly isomerizing catalyst, and that alkylation in the presence of that catalyst results in a mixture containing all possible isomers of secondary phenylalkanes in approximately equivalent quantities.