

М. КОРВ, С. ФАЙНГОЛЬД

ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

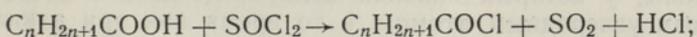
Закономерности замещения водородных атомов бензольного ядра углеводородными радикалами изучались многими исследователями [1-4]. Это объясняется тем, что ди-, три- и тетразамещенные бензолы служат исходным сырьем для получения многих синтетических материалов, например полимерных и поверхностно-активных веществ, лекарственных препаратов и др. Основные свойства продуктов обуславливаются взаимным расположением алкильных групп в бензольном ядре. Наибольшее применение получили *n*-изомеры. Поэтому исследователи тщательно подбирали условия для увеличения выхода *n*-диалкилбензолов. Основное внимание уделялось выяснению условий процесса — характера и количества катализатора, температуры, продолжительности алкилирования, соотношения реагирующих компонентов и т. д. [5-7].

В литературе нет достаточного количества экспериментальных данных о влиянии длины боковой цепи на изомерный состав дизамещенных бензолов. Для выяснения этого вопроса в данной работе использовали алкилбензолы от толуола до гексилбензола, которые алкилировали 1-гексенем и затем определяли изомерный состав образовавшихся диалкилбензолов. Алкилирование проводили в мягких условиях (в растворе нитробензола при низких температурах), чтобы исключить изомеризирующее действие катализатора алкилирования $AlCl_3$.

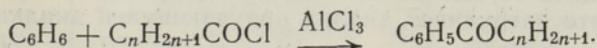
Получение моноалкилбензолов

Толуол и этилбензол подвергали предварительной ректификации и высушиванию. Высшие алкилбензолы получали по следующей схеме:

из соответствующих жирных кислот под действием тионилхлорида получали хлорангидриды кислот:



хлорангидридами кислот ацилировали бензол, получая кетоны:



Жирноароматические кетоны восстанавливали либо амальгамой, активированной сулемой, по методу Клемменсена [1], либо гидразингидратом, получая при этом соответствующие алкилбензолы:

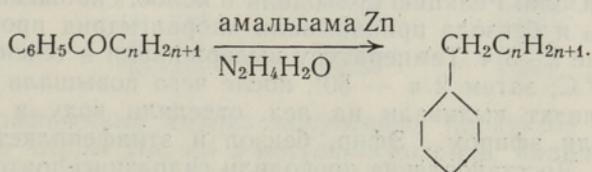


Таблица 1

Характеристика алкилбензолов и промежуточных продуктов

Продукт	Данные литературы [8, 9]			Синтезированные продукты	
	Температура кипения, °С	Удельный вес, d_4^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}	Удельный вес, d_4^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}
Толуол	110,63	0,8660	1,4969	0,8663	1,4960
Этилбензол	136,19	0,8670	1,4955 1,4959	0,8672	1,4962
Пропионовая кислота	141,1	0,992			
C_2H_5COCl	80,0	1,065		1,064	
$C_2H_5COC_6H_5$	218,0	1,012		1,013	
<i>n</i> -Пропилбензол	159,5	0,8620	1,4925	0,8630	1,4937
Масляная кислота	163,5	0,964			
C_3H_7COCl	101—102	1,028		1,031	
$C_3H_7COC_6H_5$	231 (727 мм)	0,990		0,992	
<i>n</i> -Бутилбензол	183,1	0,8603	1,4897 1,4936	0,8620	1,4929
Валериановая кислота	187,0	0,939			
C_4H_9COCl	127—128	1,016		1,007	
$C_4H_9COC_6H_5$	248,5			0,981	
<i>n</i> -Амилбензол	205,3	0,8587	1,4884 1,4943	0,8597	1,4908
Капроновая кислота	202,0	0,922			
$C_5H_{11}COCl$	153—154	0,981		0,981	
$C_5H_{11}COC_6H_5$	265,2	0,953		0,958	
<i>n</i> -Гексилбензол (1-фенилгексан)	227,4	0,8602	1,4892	0,8618	1,4890

Следует отметить, что при восстановлении гидразингидратом были получены значительно лучшие результаты. По методу Клемменсена восстановление группы —СО в спиртовую группу —СНОН идет легко, но восстановление до углеводорода весьма затруднительно.

Этот довольно сложный метод синтеза дает возможность получить алкилбензолы, у которых боковая цепь присоединена к бензольному ядру первым углеродным атомом, в то время как при алкилировании 1-олефинами всегда получается смесь изомеров, у которых присоединение боковой цепи осуществляется за счет второго или третьего углеродного атома, что затрудняет анализ получающихся диалкилбензолов.

Пропилбензол. 1,0 моль пропионовой кислоты и 1,2 моля $SOCl_2$ нагревали на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч и затем дистиллировали. При ацилировании использовали следующие соотношения: 1,0 моль хлорангидрида кислоты, 1,0 моль $AlCl_3$ и 5,7 моля бензола. Реакцию проводили в колбе, снабженной мешалкой. К смеси $AlCl_3$ и бензола прикапывали хлорангидрид пропионовой кислоты в течение 2—3 ч. Температуру выдерживали в течение первых 3 ч на уровне 40° С; затем 2 ч — 50°, после чего повышали до 70°. Полученный катализат выливали на лед, отделяли воду и органическую часть выделяли эфиром. Эфир, бензол и этилфенилкетон разделяли дистилляцией. Восстановление проводили гидразингидратом при следую-

щем соотношении: на 1 моль кетона 3 моля гидразингидрата, 140 г КОН и 1 л диэтиленгликоля. Реакционную смесь кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч. Затем температуру в колбе повышали до 195°, при которой выдерживали еще 6 ч. После остывания алкилбензол экстрагировали эфиром, высушивали сульфатом магния, эфир отгоняли и продукт передистиллировали в вакууме.

Выходы хлорангидридов кислот во всех случаях синтеза алкилбензолов достигали 85—90% от теоретического. Выход пропилбензола составлял 82,5% в расчете на хлорангидрид пропионовой кислоты.

Эту же методику использовали и при получении алкилбензолов с более длинными боковыми цепями.

Бутилбензол. Для изготовления хлорангидрида использовали масляную кислоту. Выход — 69% на хлорангидрид кислоты.

Амилбензол. Использовали валериановую кислоту. Выход — 51% на хлорангидрид кислоты.

Гексилбензол. Использовалась капроновая кислота. Выход — 43% на хлорангидрид кислоты.

Характеристика синтезированных алкилбензолов и промежуточных продуктов приведена в табл. 1.

Все синтезированные продукты были подвергнуты хроматографическому анализу, который показал, что все они являются чистыми индивидуальными веществами (на хроматограмме только один пик).

Алкилирование моноалкилбензолов

Алкилирование проводили при 40°, процесс контролировали путем определения бромных чисел (< 1). Время реакции — до 6 ч. 1-Гексен прикапывали к смеси моноалкилбензола и катализатора в течение $\frac{1}{2}$ — 1 ч. Соотношение реагентов: 1 моль 1-гексена на 3 моля моноалкилбензола. Катализатором служил 10%-ный раствор $AlCl_3$ в нитробензоле, причем было взято 15% $AlCl_3$ от количества 1-гексена. Как показывают данные различных авторов, а также работы нашего института, при таком соотношении реагентов уменьшается полимеризация гексена, а нитробензол в свою очередь исключает изомеризирующее действие $AlCl_3$ [2, 3].

После расслоения катализатора отделяли масляный слой, который промывали водой, сушили и ректифицировали.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Характеристика диалкилбензолов

Таблица 2

Диалкилбензол	Температура кипения, °С (2 мм рт. ст.)	Удельный вес, d_4^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}	Выход, % на 1-гексен
Метилгексилбензол	80—82	0,8636	1,4917	23,0
Этилгексилбензол	100—101	0,8610	1,4909	21,5
Пропилгексилбензол	118—120	0,8630	1,4888	26,0
Бутилгексилбензол	131—133	0,8605	1,4866	20,5
Амилгексилбензол	144—151	0,8641	1,4870	29,5
Дигексилбензол	165—166	0,8650	1,4862	31,0

Хроматографический анализ полученных продуктов проводили на хроматографе «Хром II», на 2-метровой колонке, наполненной хромосорбом и апезоном в качестве жидкой фазы.

Спектральный анализ был проведен на инфракрасном спектрографе ИР-10. Данные хроматографических и спектральных анализов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Изомерный состав полученных диалкилбензолов

Продукт	Данные хроматографического анализа			Данные спектрального анализа
	пара	мета	орто	
Метилгексилбензол	3,0	32,5	64,5	Смесь изомеров макс. 760 и 820 см^{-1}
Этилгексилбензол	2,0	47,0	51,0	То же
Пропилгексилбензол	9,0	61,0	30,0	" "
Амилгексилбензол	1,0	80,0	19,0	m-Изомер макс. 700 и 760 см^{-1}
Дигексилбензол	Следы	100	Следы	То же

Обсуждение результатов

Необходимо отметить, что данные спектрального и хроматографического анализов хорошо совпадают. Количество пиков и максимумов на спектрах показало, что во всех случаях (кроме дигексилбензола), где продукт реакции состоит только из метаизомера, получается смесь изомеров. В случае бутилбензола на хроматографии получили четыре пика, и спектральный анализ показал присутствие спиртовой группы. Это можно объяснить тем, что в ходе синтеза при восстановлении пропилфенилкетона восстановление частично не произошло до конца и наряду с бутилбензолом осталось соединение типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{СНОНСН}_2\text{СН}_2\text{СН}_3$. Данные табл. 3 показывают, что с увеличением длины боковой цепи при одинаковых условиях алкилирования больше всего образуются метапроизводные и уменьшается содержание ортоизомеров. Доля паразамещенных во всех случаях незначительна и не превышает 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартин Э., Органические реакции, Сб. I, М., 1948, с. 194.
2. Файнгольд С. И., Вооре Х. Ю., Прикл. химия, 36, № 11, 2527 (1963).
3. Лебедев Н. Н., Батаджи И. И., Научн. докл. высш. школ. Химия и химическая технология, № 1, 104 (1958).
4. Плюснин В. Г., Фтористый водород как катализатор реакций алкилирования и полимеризации, Докт. диссертация, Свердловск, 1953.
5. Топчиев А. В., Загородный С. В., Крючкова В. Г., Реакция алкилирования органических соединений олефинами, М., 1962.
6. Albright Lyle F., Shreve R. N., Ind. Eng. Chem., 53, No. 6, 492 (1961).
7. Albright Lyle F., Shreve R. N., Ind. Eng. Chem., 54, No. 9, 963 (1962).
8. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М., 1953.
9. Lange N. A., Handbook of Chemistry, Ohio, 1946.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/III 1966

M. KORV, S. FAINGOLD

DIALKÜÜLBENSEENIDE ISOMEERSEST KOOSTISEST

Artiklis käsitletakse alküülahela pikkuse mõju dialküülbenseenide isomeersele koostisele. Kasutati monoalküülbenseene tolueenist heksüülbenseenini, mida alküüliti pehmetes tingimustes nitrobenseeni lahuses l-hekseeniga $AlCl_3$ manulusel.

Saadud dialküülbenseenide kromatograafiline ja spektraalanalüüs näitasid, et külghela pikenemine monoalküülbenseenis suunab teise alküülgrupi benseeni tuumas meta-asendi, kusjuures väheneb orto-isomeeride hulk. Para-asendis produkti ei teki ühelgi juhul üle 10% isomeeride hulgast.

M. KORV, S. FAINGOLD

ON THE ISOMERIC COMPOSITION OF DIALKYLBENZENES

The authors discuss the effect of the length of the alkyl chain upon the isomeric composition of dialkylbenzenes. Monoalkylbenzenes, ranging from toluene to hexylbenzene were used, which were alkylized in soft conditions, in a solution of nitrobenzene to which $AlCl_3$ with l-hexene was added.

The chromatographic and spectral analysis of the dialkylbenzenes obtained showed that the lengthening of the side chain in monoalkylbenzene calls forth a meta-position in the benzene nucleus of the second alkyl group, alongside a reduction of ortho-isomers. The product of the para-position is not formed in more than 10 per cent of the isomers.