

ХЕЛИ ВООРЕ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ФЕНИЛОКТАНОВ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ С ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

СООБЩЕНИЕ 1

Реакционная способность монозамещенных бензола в реакциях алкилирования зависит от длины цепи и строения замещающего радикала. В предыдущих работах было показано, что реакционная способность *n*-октилбензола при алкилировании его 1-октенем и 1-пентеном ниже, чем у бензола [1-3]. При этом реакционная способность тем выше, чем короче углеводородная цепь алкилирующего алкена. С. Файнгольд и Г. Степанова [4] определяли реакционную способность *n*-октилбензола в реакции алкилирования *n*-октенами с различным положением двойной связи, причем установили ее независимость от положения двойной связи алкилирующего бензол алкена. Это объясняется тем, что независимо от местоположения двойной связи алкилирующего бензол алкена всегда получается равновесная смесь монофенилалканов, отличающихся местом присоединения фенила в алкильной цепи. В литературе отсутствуют данные о влиянии на реакционную способность разветвленности алкилирующего агента.

Целью настоящей работы было изучение влияния разветвленности алкильного радикала высших гомологов бензола и цепи алкилирующего алкена на реакционную способность фенилалканов. Для этого определялась реакционная способность изооктилбензола при алкилировании его изооктенем в присутствии хлористого алюминия в нитробензоле.

В данном случае разветвленность алкильного радикала и алкилирующего алкена минимальна, а длина основной алкильной цепи на одну метильную группу меньше, чем у *n*-октилбензола и поэтому можно ожидать незначительное влияние на реакционную способность фенилалкана.

Судя по литературным данным, различие в строении алкилирующего бензол алкена оказывает влияние на выход продуктов реакции [5]. Разветвленные алкены по сравнению с прямоцепочными в большей мере подвергаются полимеризации, а продукты их присоединения более склонны к дезалкилированию и диспропорции. Применение катализатора в растворе нитрометана или нитробензола уменьшает роль побочных реакций, но не устраняет их [6].

Для определения реакционной способности изооктилбензола изучался:

- 1) состав продуктов совместного алкилирования фенилизооктана в смеси с бензолом или этилбензолом и
- 2) состав продуктов последовательного алкилирования бензола изооктенем (метод Плюснина [5]).

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования реакционной способности по первому способу. Реакционная способность фенилизооктана вычислялась по уравнению [7, 8]:

$$\frac{k_{\text{фенилизооктана}}}{k_{\text{бензола}}} = \lg \frac{y}{y_i} / \lg \frac{x}{x_i},$$

- где $k_{\text{фенилизооктана}}$ — константа скорости реакции присоединения изооктана к фенилизооктану;
 $k_{\text{бензола}}$ — константа скорости реакции присоединения изооктана к бензолу;
 x — количество бензола в начале реакции (в молях);
 y — количество фенилизооктана в начале реакции (в молях);
 x_i — количество бензола в конце реакции (в молях);
 y_i — количество фенилизооктана в конце реакции (в молях).

Так как в конечной реакционной смеси невозможно дифференцировать содержание фенилизооктана, введенного в начале реакции и полученного в ходе реакции, то реакционная способность определялась в двух стадиях. Сначала определялась реакционная способность этилбензола в смеси с бензолом при алкилировании его изооктеном, а затем — относительная скорость реакции алкилирования фенилизооктана в смеси с этилбензолом. По этим данным была рассчитана реакционная способность фенилизооктана.

Экспериментальная часть

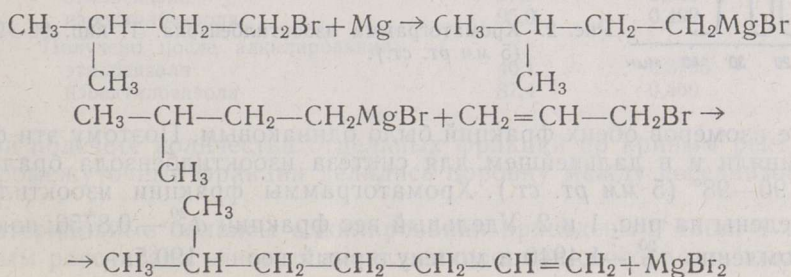
Получение исходных веществ. Исходными веществами служили продажные «хч»бензол, «хч»этилбензол, «хч»нитробензол и синтезированные нами изооктан и фенилизооктан. Их показатели приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели исходных веществ

Исходное вещество	Температура кипения, °C	Удельный вес d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Бензол	80,1	0,8770	1,5011
Этилбензол	136,2	0,8670	1,4959
Нитробензол	210—211	1,2030	1,5524

Изооктен синтезировался через магниорганические соединения из изоамилбромида и аллилбромида по реакции [9]:



и дегидратацией изооктилового спирта через промежуточную стадию получения сложного эфира со стеариновой кислотой [3].

После промывания и высушивания полученный изооктен ректифицировался на колонке с 30 теоретическими тарелками и выделялась целевая фракция 110—114°С. Полученные различными способами фракции имели одинаковые показатели и содержали 90% изооктена. Показатели изоктена приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели изоктена

Показатель	Изооктен, полученный через магнийорганические соединения	Изооктен, полученный дегидратацией спирта	Данные литературы
Температура кипения, °С	110—114	110—113	113
Показатель преломления n_D^{20}	1,4077	1,4077	1,410
Бромное число	128	128,3	142
Содержание олефина по бромному числу	90,0	90,3	

Фенилизоктан был получен алкилированием бензола, синтезированного изоктеном в присутствии 10%-ного раствора хлористого алюминия в нитробензоле. Количество хлористого алюминия на алкен составляло 15 вес. %. Температура реакции 35°, молярное соотношение алкена и бензола 1:8, скорость подачи алкена 0,25 моль/ч.

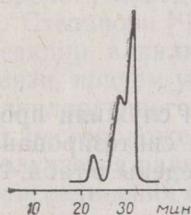


Рис. 1. Хроматограмма изоктилбензола. Т. кип. 95—98° (5 мм рт. ст.).

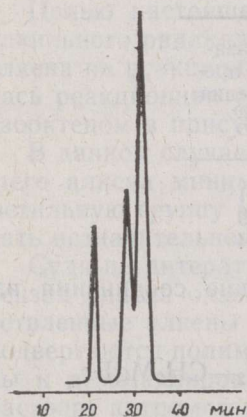


Рис. 2. Хроматограмма изоктилбензола. Т. кип. 90—95° (5 мм рт. ст.).

После промывания и высушивания из алкилата отгонялись непрореагировавшие бензол и нитробензол, а алкилат ректифицировался на вакуумной колонке с 30 теоретическими тарелками. Изоктилбензол брали в двух фракциях: 90—95° и 95—98° (5 мм рт. ст.).

Хроматографическим анализом этих двух фракций установлено, что они состояли из смеси изомеров изоктилбензола и отличались между собой только по количеству отдельных изомеров. Время удерживания в ко-

лонке изомеров обеих фракций было одинаковым. Поэтому эти фракции соединяли и в дальнейшем для синтеза изоктилбензола брали фракцию 90—98° (5 мм рт. ст.). Хроматограммы фракции изоктилбензола приведены на рис. 1 и 2. Удельный вес фракции d_4^{20} — 0,8756; показатель преломления n_D^{20} — 1,4940 и молекулярный вес — 190,5.

Определение реакционной способности фенилизооктана. Алкилирование смесей бензол — этилбензол и этилбензол — изооктилбензол изооктенем проводилось в присутствии 10%-ного раствора хлористого алюминия в нитробензоле. Количество катализатора — 15 вес. % на алкен; молярное соотношение бензола и этилбензола — 1 : 1, алкена и ароматических углеводородов — 1 : 4; температура реакции 35°; скорость прибавления алкена — 0,1 моль/ч. Продукты реакции разделялись ректификацией на вакуумной колонке с 30 теоретическими тарелками. Показатели полученных фракций приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели веществ, полученных после ректификации алкилатов

Показатели	Бензол	Этилбензол	Изооктилбензол
Предел кипения, °C	80—81	136—136,5	247—260
Удельный вес d_4^{20}	0,877 — 0,878	0,866 — 0,870	0,8750—0,879
Показатель преломления n_D^{20}	1,5002—1,501	1,4935—1,4961	1,4931—1,495
Бромное число	0	0	0
Молекулярный вес	78,5	106,4	191,4

Таблица 4

Материальный баланс алкилирования смеси бензола и этилбензола изооктенем

	Вес, г на алкилат	Количество г/моль
Взято для алкилирования:		
бензола	156,0	2,0
этилбензола	212,0	2,0
Получено после алкилирования:		
бензола	134,05	1,720
этилбензола	143,85	1,356

Таблица 5

Материальный баланс алкилирования смеси этилбензола и изооктилбензола изооктенем

	Вес, г на алкилат	Количество г/моль
Взято для алкилирования:		
этилбензола	57,8	0,545
изооктилбензола	95,0	0,499
Получено после алкилирования:		
этилбензола	40,1	0,3795
изооктилбензола	87,4	0,460

При подсчете количества отдельных фракций по кривым ректификации промежуточные фракции делились поровну между соседними фракциями.

Материальные балансы алкилирования приведены в табл. 4 и 5, по которым рассчитана относительная реакционная способность этилбензо-

ла (по сравнению с бензолом) и изооктилбензола (по сравнению с этилбензолом).

$$k_I = k_{\text{этилбензола}} = 2,60,$$

$$k_{II} = \frac{k_{\text{фенилизооктана}}}{k_{\text{этилбензола}}} = 0,227.$$

Относительная скорость алкилирования фенилизооктана по сравнению с бензолом, т. е. его реакционная способность

$$k_{\text{фенилизооктана}} = k_I \cdot k_{II} = 0,59.$$

Выводы

1. Определена реакционная способность фенилизооктана при алкилировании его изооктеном в присутствии хлористого алюминия методом совместного алкилирования. Реакционная способность фенилизооктана по отношению к реакционной способности бензола составляет 0,59.

2. Разветвление боковой цепи фенилоктанов несколько уменьшает их реакционную способность при алкилировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С. И., Вооре Х. Ю., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 12, 100 (1963).
2. Файнгольд С. И., Вооре Х. Ю., ЖПХ, 36, 2527 (1963).
3. Вооре Х. Ю., Алкилирование ароматических углеводородов моноолефинами. Канд. дисс., Таллин, 1964.
4. Степанова Г. Г., Файнгольд С. И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 69 (1969).
5. Плюснин В. Г., Химическая переработка нефтяных углеводородов, М., 1956, с. 306.
6. Sanford R. A., Kovach S. M., Industr. and Engng Chem., 40, 1455 (1959).
7. Лебедев Н. Н., Батаджи И. И., Научн. докл. высших школ. Хим. и хим. техн., № 1, 104 (1958).
8. Ingold C. K., J. Chem. Soc., No. 8, 1931 (1959).
9. Komarevski S. a. o., J. Am. Chem. Soc., 67, 557 (1945).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/VI 1969

HELI VOORE

HARGNENUD AHELAGA FENUÜLOKTAANIDE REAKTSIOONIVÕIME MÄÄRAMINE ALKÜÜLIMISEL AlCl_3 MANULUSEL. I

Nn. koosalküülimise meetodi abil uuriti isooktüülbenseeni reaktsioonivõimet tema alküülimisel isookteeniga AlCl_3 manulusel. Alküülitati kahes etapis: esmalt isooktüülbenseeni segus benseeniga ja siis etüülbenseeniga. Alküülimine toimus nitrobenseeni lahuses, kusjuures produktide saagised määrati rektifitseerimise teel. Etüülbenseeni reaktsioonivõime oli 2,60 ja isooktüülbenseeni reageerimiskiirus etüülbenseeniga 0,227. Isooktüülbenseeni reaktsioonivõime oli 0,59.

HELI VOORE

DETERMINATION OF THE REACTIVITY OF PHENYL-OCTANES WITH A LOOSE CHAIN AT ALKYLATION IN THE PRESENCE OF AlCl_3 . I

With the help of the so-called co-alkylation method, a study was made of the reactivity of isooctyl-benzol at its alkylation with isooctene in the presence of AlCl_3 . The alkylation of isooctyl-benzol was effected in two stages: firstly, in a mixture with benzol, and secondly — with ethyl-benzol.

Alkylation proceeded in the solution of nitrobenzol, the yields of products being determined by rectification. The reactivity of ethyl-benzol was stated to be 2.60, and reaction speed of isooctyl-benzol with ethyl-benzol being 0.227. The reactivity of isooctyl-benzol was 0.59.