

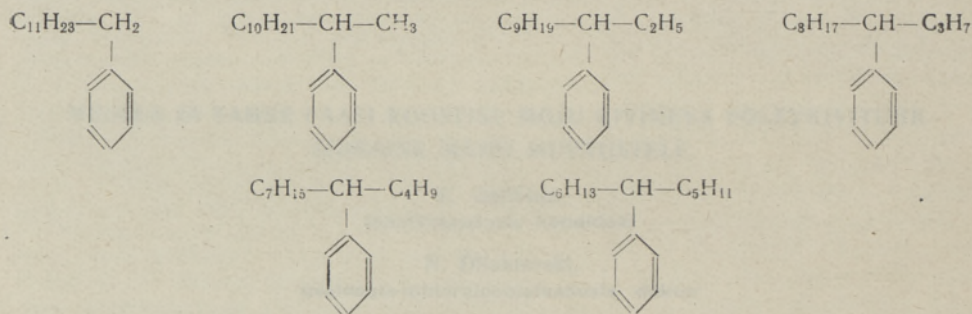
ДЕАЛКИЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

С. ФАЙНГОЛЬД,

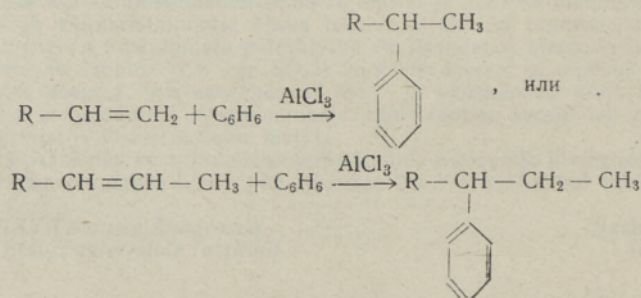
кандидат технических наук

Х. ВООРЕ

Из большого числа выпускаемых поверхностноактивных веществ наибольшее значение получили соединения типа алкиларилсульфонатов. В Эстонской ССР синтез алкилароматических углеводородов предусматривается осуществить на базе сланцевых алкенов C_9-C_{14} и алканов C_9-C_{14} путем алкилирования ими и их производными бензола в присутствии хлористого алюминия [1]. Оптимальными поверхностноактивными и моющими свойствами обладают сульфонаты алкилароматических углеводородов с нормальной боковой алкильной цепью с местом присоединения бензола у второго и третьего атомов алкильной цепи [2, 3]. Из парафиновых углеводородов такие углеводороды трудно получить. Это объясняется тем, что при хлорировании алканов, даже в условиях получения только монохлорпроизводных, хлор присоединяется не только в конце цепи, но и в середине ее. При хлорировании додекана и алкилировании хлорированным продуктом бензола получается смесь, состоящая из шести изомеров [4].



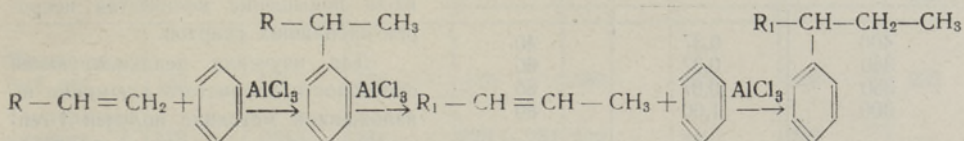
Более перспективным является получение алкилароматических углеводородов из 1- и 2-алкенов. В этом случае место присоединения алкена к ядру определяется в основном расположением двойной связи.



Параллельно с основной реакцией под действием хлористого алюминия могут иметь место побочные реакции, ухудшающие качество продукции. Основными из них являются образование диалкилароматических углеводородов и деалкилирование и диспропорционирование алкильных групп.

Изучению последних посвящена настоящая работа.

При последовательном протекании реакций деалкилирования и алкилирования бензольное ядро должно мигрировать к центру цепи.



и т. д.

Изучению деалкилирующего действия хлористого алюминия посвящено незначительное количество исследовательских работ. Имеются указания на то, что неподчинение правилу ориентации при алкилировании в присутствии хлористого алюминия объясняется обратимостью реакции и переносом алкильных групп из одной молекулы углеводорода в другую [5, 6, 7]. Значение реакций деалкилирования увеличивается с повышением температуры реакции и с удлинением или разветвлением алкильной цепи [8, 9].

Получение индивидуальных алкенов

Получение индивидуальных алкенов возможно осуществить следующими способами:

1. Дегидратация спиртов над окисью алюминия или над кислотными катализаторами;
2. Реакция алкилмагниихалогенида с галоидным аллилом;
3. Частичное дегидрирование алкилацетиленов;
4. Синтез Бурда;
5. Этерификация спиртов со стеариновой кислотой с последующим разложением полученных эфиров.

Нами был выбран первый способ, дающий удовлетворительные выходы и основанный на использовании недефицитного сырья.

Параллельно с основной реакцией получения 1-алкенов из первичных спиртов при дегидратации над окисью алюминия возможно образование простых эфиров и изомеризация двойной связи [10, 11]. Мирс с сотрудниками при использовании продажного катализатора из окиси алюминия получил из 1-гексанола 1-гексен и 2-гексен в соотношении 2 : 1.

Апплеби и Комаревский дегидратацией 1-гексанола, 1-гептанола и 1-октанола над свежее осажденной и прокаленной окисью алюминия получили преимущественно 1-алкены со степенью чистоты 90% [12, 13].

Для определения оптимальных условий была проведена серия опытов по дегидратации нормального амилового спирта над активированной окисью алюминия при различных температурах и скоростях потока. Методика приготовления катализатора состояла в следующем. Порошкообразный гидрат окиси алюминия пептизировался 1%-ным раствором азотной кислоты. Однородной массе придавалась форма кубиков с высотой ребра 1 см, которые сушились в течение 3-х часов при температуре 65°, 15 часов при 120° и 7 часов при 180°. Высушенная гидроокись прокаливалась при температуре 400—450°. Полученные алкены высушивались над Na₂SO₄ и ректифицировались на колонне с погоноразделительной способностью 125 теоретических тарелок. Данные приведены в табл. 1. Количество 1-пентена в продуктах реакции определялось газохроматографическим анализом.

Таблица 1

Содержание 1-пентена в продуктах дегидратации при различных условиях

Температура реакции, °С	Объемная скорость $\text{дм}^3/\text{дм}^3$ катализатора в час	Содержание 1-пентена в смеси, %
400	0,37	40
360	0,37	60
360	0,87	85
300	1,00	80

Уменьшение температуры в исследуемых пределах и повышение скорости потока приводит к увеличению выходов 1-алкенов.

Однако повышение скорости пропускания спиртов выше $0,87 \text{ дм}^3/\text{дм}^2$ катализатора в час нецелесообразно из-за повышения количества непрореагировавших спиртов.

Для изучения деалкилирующей способности хлористого алюминия по изложенной методике получен 1-гептен высокой чистоты (см. табл. 2).

Таблица 2

Показатели 1-гептена

Показатели	Литературные данные	Данные синтезированного 1-гептена
Температура кипения, °С	93,1—93,6	93,5
Удельный вес, d_4^{20}	0,6970—0,6976	0,6971
Показатель преломления, n_D^{20}	1,3397—1,3399	1,4000
Содержание 1-гептена, %	—	99,6

Деалкилирующее действие хлористого алюминия

Изучение реакций было проведено на примере алкилирования 1-гептеном бутилбензола в присутствии хлористого алюминия в различных условиях. Вначале реакция изучалась в условиях обычно применяемых в лабораторной и промышленной практике со смесями. Вторичный бутилбензол был получен алкилированием *n*-бутеном с последующей ректификацией алкилата на колонне с 40 т. т. (температура кипения 173° , коэффициент преломления — 1,4893, уд. вес — 0,8600). Отношение 1-гептена к бутилбензолу 1:3. Температура реакции 20° . Скорость прибавления 1-гептена к смеси катализатора с бутилбензолом 38 мл/ч. Количество взятого хлористого алюминия составляло 15% к весу 1-гептена.

По окончании реакции комплекс катализатора разлагали ледяной водой, алкилат высушивался и ректифицировался на колонне с 40 т. т. Кривая ректификации приведена на рис. 1. Были выделены из продуктов реакции гептилбензол, дибутылбензол и гептилбутилбензол (см. табл. 3).

Образование гептилбензола и дибутылбензола возможно лишь при условиях деалкилирования бутилбензола и перераспределения бутильных групп.

Таким образом, доказано, что даже при 20° действие хлористого алюминия сопровождается протеканием побочных реакций, ухудшающих показатели качества целевого продукта.

Для изучения влияния температуры на деалкилирующую способность хлори-

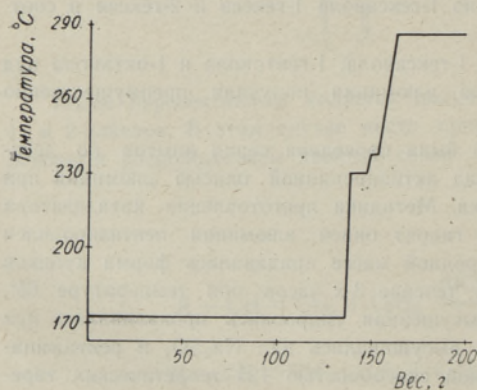


Рис. 1. Алкилирование бутилбензола 1-гептеном при температуре 20°C .

Показатели алкилбензолов

Таблица 3

Показатели	Бутилбензол		Гептилбензол		Дибутылбензол		Гептилбутилбензол	
	Полученный	Литературные данные	Полученный	Литературные данные	Полученный	Литературные данные	Полученный	Литературные данные
Молекулярный вес	133	134	176	176	189	190	228	232
Температура кипения, °С	173	173,3	231	229—231	239	240	282	—
Удельный вес, d_4^{20}	0,8601	0,8622	0,855	0,861	0,858	0,8573	0,852	—
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4893	1,4902	1,4860	1,4851	1,4875	1,4878	1,4850	—

стого алюминия исследования проведены также при 60° в тех же условиях. При этом роль реакций деалкилирования резко возросла (рис. 2). Кроме перечисленных выше продуктов реакции наблюдалось образование бензола. В табл. 4 приведены данные о влиянии температуры на выходы продуктов деалкилирования в реакции алкилирования бутилбензола 1-гептеном.

Общий выход продуктов деалкилирования при 60° составляет 42,53% от продуктов реакции. Таким образом, при 50—60° значение побочных реакций алкилирования настолько велико, что теряется значение направленного алкилирования.

Далее было проведено алкилирование бутилбензола 1-гептеном при температуре 35° с использованием в качестве катализатора 10%-ного раствора хлористого алюминия в нитробензоле.

Судя по литературным данным, в этих условиях реакции деалкилирования и диспропорционирования не идут, а алкилирование нитробензола исключено [14, 15].

Нитрогруппа относится к заместителям второго рода и наличие ее в бензольном ядре затрудняет дальнейшее замещение атомов водорода в ядре. Действительно, после окончания реакции весь нитробензол был количественно выделен при ректификации алкилата.

Продукты алкилирования после разложения комплекса водой сушились и подвергались вакуумной ректификации на колонне с 40 т. т. Кривая ректификации приведена на рис. 3. Как видно на кривой ректификации, единственным продуктом реакции был гептилбутилбензол. Это указывает на то, что реакция деалкилирования и диспропорционирования алкильных групп в реакциях алкилирования алкенами бензола в присутствии 10%-ного раствора хлористого алюминия в нитробензоле не идет или ее роль в сравнении с целевой реакцией алкилирования незначительна.

Миграция бензольного ядра к центру алкильной цепи происходит не только в результате деалкилирующего действия хлористого алюминия, но и в результате изо-

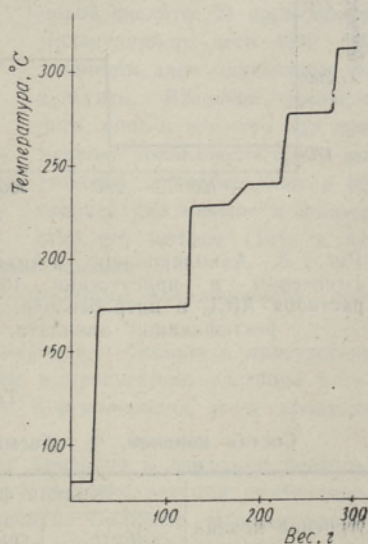


Рис. 2. Алкилирование бутилбензола 1-гептеном при температуре 60°С.

Таблица 4

Выходы продуктов деалкилирования и диспропорционирования при различных температурах

Продукты деалкилирования	Температура 20°		Температура 60°	
	мол	% к весу алкилата	мол	% к весу алкилата
	мол · бутил-бензола		мол · бутил-бензола	
Бензол	следы	следы	0,18	8,49
Гептилбензол	0,03	3,62	0,17	17,68
Дибутилбензол	0,02	2,6	0,14	16,36

меризации двойной связи олефинового углеводорода до его присоединения к бензольному ядру.

Для выяснения роли реакций деалкилирования в этом процессе было проведено изучение реакции алкилирования бензола ноненом без растворителя и в растворе катализатора в нитробензоле.

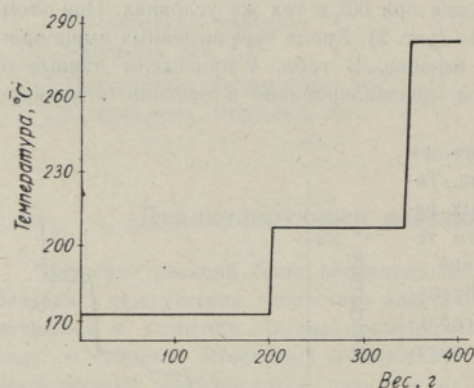


Рис. 3. Алкилирование бутилбензола 1-гептеном в присутствии 10%-ного раствора $AlCl_3$ в нитробензоле. Кривая ректификации алкилата.

Нонен был получен из первичного нонилового спирта путем эстерификации его со стеариновой кислотой и последующим разложением эфира при температуре 200—250°. Полученный нонен ректифицировался на колонне эффективноcтью 40 т. т. (температура кипения 147,5°, n_D^{20} — 1,4165, d_4^{20} — 0,7295).

Таблица 5

Строение нонена	Состав ноненов, % объема	
	Жидкая фаза	
	дибутилфталат	трикрезилфосфат
1-нонен	70	49
2-нонен	10,9	21,5
3-нонен	19,1	29,5
4-нонен	0	0

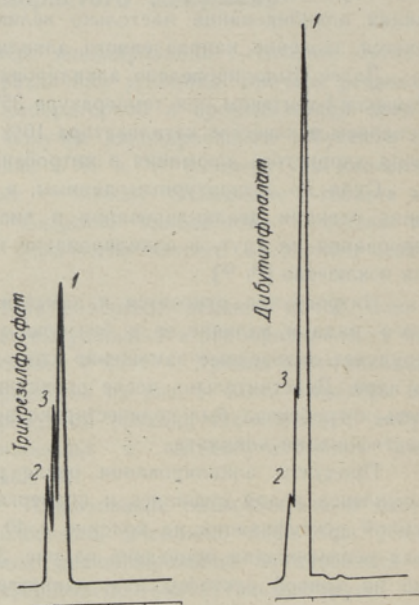


Рис. 4. Хроматограмма исходных ноненов.

Состав нонена определялся на газовом хроматографе УХ-1. Жидкая фаза — дибутилфталат и трикрезилфосфат. Насадка колонны из диатомитового кирпича обрабатывалась кислотой и щелочью для устранения изомеризирующего действия. Данные приведены в табл. 5 и на рис. 4.

Таблица 6

Состав фенилнонов, % объема

Строение фенилнона	Метод алкилирования	
	хлористый алюминий, алкен : бензол — 1 : 5	раствор хлористого алюминия в нитробензоле, алкен : бензол — 1 : 8
2-фенилнон	26,8	34,5
3-фенилнон	10,6	45,8
4-фенилнон	31,8	19,7
5-фенилнон	30,8	

Различия в составе ноненов, хроматографируемых с применением различных жидкостей, могут обуславливаться либо различной разделительной способностью дибutilфталата и трикрезилфосфата, либо миграцией двойной связи под действием дибutilфталата.

Для проверки исследуемые алкены несколько раз подвергались обработке дибutilфталатом при 120° и повторному газохроматографическому анализу. Совпадение результатов анализа свидетельствует о том, что дибutilфталат не является изомеризирующим веществом, поэтому состав нонена, по нашему мнению, приближается к показателям, полученным при использовании дибutilфталата в качестве разделительной жидкости газохроматографической колонны.

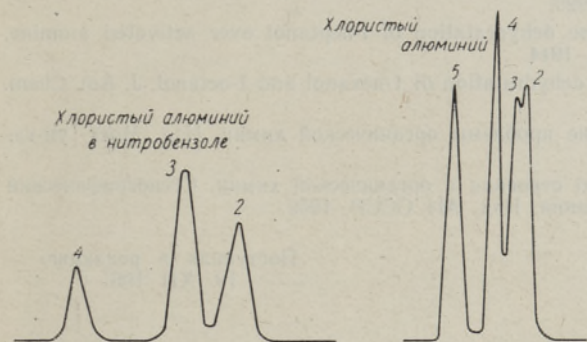


Рис. 5. Хроматограмма фенилнонов, полученных различными способами.

Это позволяет ускорить газохроматографический анализ.

Состав фенилнонов, полученных различными способами алкилирования, приведен в табл. 6 и на рис. 5.

Приведенные данные показывают, что при алкилировании бензола в присутствии хлористого алюминия в сравнении с алкилированием в присутствии раствора катализатора в нитробензоле увеличивается содержание 4-фенилнона и в продукте алкилирования содержится 5-фенилнон.

Это свидетельствует о том, что деалкилирование приводит к миграции бензольного ядра к центру алкильной цепи. Тем не менее, устранение реакций деалкилирования еще недостаточно для получения 2-фенилалканов из 1-алкенов. Вторым фактором, обуславливающим миграцию бензольного ядра к центру алкильной цепи является изомеризация двойной связи алкенов, которую пока устранить не удалось.

Выводы

1. Деалкилирующее действие хлористого алюминия возрастает при изменении температуры от 20 до 60° С.
2. При алкилировании бензола 1-ноненом деалкилирование приводит к миграции бензольного ядра к центру алкильной цепи.
3. Реакция деалкилирования и диспропорционирования алкильных групп может быть полностью устранена применением катализатора в растворе нитробензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Файнгольд, Пути синтеза сланцевого сульфанола. Статья в сб. Горючие сланцы, вып. 4, 1961.
2. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Пути синтеза поверхностно-активных веществ, Химическая наука и промышленность, № 5, 1959.
3. F. H. Baumgartner, Relation of molecular structure to detergency of some alkylbenzene sulfonates, Ind. Eng. Chem., 35, 12, 1954, 1348.
4. Г. Штюпель, Синтетические моющие и очищающие средства, Гос. научно-техн. изд. хим. лит., М., 1960.
5. Э. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ, М., 1949.
6. Ю. Г. Мамедалиев, Синтез толуола алкилированием и дезалкилированием ароматических углеводородов. Азнефтеиздат, 1949.
7. Ю. Г. Мамедалиев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 1947.
8. H. Brown, H. Jungk, The reaction of benzene and toluene with ethyl-, isopropyl- and t-butylbromides under influence of $AlBr_3$, J. Am. Chem. Soc., 78, 10, 1956.
9. Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, Дезалкилирование полиалкилбензолов в присутствии хлористого алюминия, ЖОХ, № 2, 1960.
10. Е. Азингер, Химия и технология моноолефинов, Гостехиздат, М., 1960.
11. H. Dohse, Phys. Chem., 5, 1929.
12. W. C. Appleby, Vapor phase dehydration of 1-heptanol over activated alumine, J. Am. Chem. Soc., 66, 11, 1944.
13. V. Komarevski, Catalytic dehydration of 1-hexanol and 1-octanol, J. Am. Chem. Soc., 67, 4, 1945.
14. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. Моск. ун-та, 1956.
15. Состояние теории химического строения в органической химии. Стенографический отчет Всесоюзного совещания. Изд. АН СССР, 1952.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
19. XII 1961

ALUMIINIUMKLORIIDI DEALKÜLEERIVAST TOIMEST

S. Faingold,

tehnikateaduste kandidaat

H. Voore

Resümee

Uurimus käsitleb kõrvalreaktsioonide osatähtsust aromaatsete süsivesinike alküleerimisel olefiinidega alumiiniumkloriidi juuresolekul.

Alküleeriti butüülensooli 1-hepteeniga veevaba alumiiniumkloriidi juuresolekul 20° C ja 60° C temperatuuril ilma lahustajata ning 35° C temperatuuril nitrobensoolilahuses.

Selgus, et butüülensooli alküleerimisega kaasnevad dealküleerimise ja alküülgruppide ümbergrupeerumise reaktsioonid küllaldasel määral juba 20° C juures. Alküleerimis-temperatuuri tõstmisel 60° C-ni kasvab nimetatud reaktsioonide osatähtsus järsult ja kõrvalreaktsioonide produktide hulk moodustab 43% reaktsiooniproduktide üldhulgaist.

Kui alküleerimisreaktsioon toimub nitrobensoolilahuses, langeb kõrvalreaktsioonide osatähtsus miinimumini.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
19. XII 1961

ON THE DISALKYLATING EFFECT OF ALUMINIUM CHLORIDE**S. Faingold, H. Voore***Summary*

The paper deals with the significance of secondary reactions at the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins in the presence of aluminium chloride.

Butyl benzol was alkylated with 1-heptane in the presence of water-free aluminium chloride at temperatures of 20° C and 60° C without a solvent, and at 35° C in a nitrobenzol solution.

It has been stated that alkylating of butyl benzol is to a considerable extent accompanied by disalkylation and regrouping reactions already at 20° C. At an increase of the alkylating temperature to 60° C, the rate of the above-mentioned reactions sharply increases, and the amount of products of secondary reactions makes up 43% of the total yield of reaction products.

When the alkylating reaction is effected in a nitrobenzol solution, the secondary reactions are reduced to a minimum.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Dec. 19th, 1961