

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКИЛБЕНЗОЛА

Х. ВООРЕ,

С. ФАИНГОЛЬД,

кандидат технических наук

Реакции алкилирования ароматического ядра алкенами широко применяются в органическом синтезе. При этом закономерности присоединения алкильных групп к бензольному ядру изучены еще недостаточно. В связи с развитием промышленности поверхностноактивных веществ и в первую очередь алкиларилсульфонатов целесообразно иметь сведения о влиянии строения и длины алкильной цепи на реакционную способность алкилбензолов. В литературе имеются сведения о реакционной способ-

Таблица 1

Реакционная способность замещенных бензола

Производные бензола	Относительная реакцион- ная способность по бензолу	
	по Лебедеву	по Кондону
Бензол	1	1
Толуол	2,24	2,09
Этилбензол	2,09	1,73
Изопропилбензол	1,85	1,70
Вторичный бутилбензол	1,69	—
Третичный бутилбензол	1,45	1,23
Фенилциклогексан	1,82	—
м-Ксилол	3,23	—
р-Ксилол	2,73	—
Дифенил	1,63	—
Дифенилметан	2,02	—
1,2-Дифенилэтан	2,75	—
1,4-Дифенилэтан	2,81	—
Нафталин	3,14	—
Фторбензол	0,283	—
Хлорбензол	0,114	—
Бромбензол	0,097	—
о-Хлортолуол	0,202	—
м-Хлортолуол	0,205	—
р-Хлортолуол	0,134	—
Анизол	1,27	—

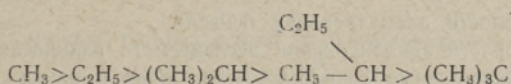
ности алкилбензолов с боковой цепью до C_4 [1, 2, 3]. Эти закономерности не применимы к алкилбензолам с более длинной цепью, так как с увеличением длины алкильной цепи появляются пространственные затруднения, препятствующие дальнейшему присоединению алкильных групп.

Целью настоящей работы было изучение реакционной способности октилбензола в реакции алкилирования его алкенами в присутствии хлористого алюминия.

Углеводородный алифатический радикал принадлежит к заместителям первого рода, и наличие его в ядре должно повышать реакционную способность бензольного ядра [4]. Тем не менее, изучая реакции алкилирования, мы встречались с отклонениями от этого правила, что послужило толчком для постановки более детального исследования.

Реакционная способность низших гомологов бензола по Кондону, Брауну и Лебедеву больше, чем бензола (см. табл. 1) [1, 2, 5].

Введение в ароматическое ядро одной или более алкильных групп увеличивает его реакционную способность. При этом удлинение или разветвление алкильных групп уменьшает их активирующее действие



Противоположные результаты получил Плюснин с сотрудниками [6]. По их данным, введение алкильной группы, начиная с изопропильной, снижает реакционную способность бензольного ядра.

Влияние строения алкилирующего агента на реакционную способность ароматических углеводородов изучал Браун с сотрудниками [6, 7]. Ими была определена относительная реакционная способность толуола и бензола $k_{\text{тол}}/k_{\text{бенз}}$ в реакциях алкилирования бромистым метилом, бромистым этилом и изопропилбромидом. При совместном алкилировании смесей бензола и толуола в соотношении 1:1 получены относительные скорости реакции, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Реакционная способность толуола в зависимости от алкилирующих агентов

Алкилирующий агент	Относительная скорость $k_{\text{тол}}/k_{\text{бенз}}$
Метилбромид	2,95
Этилбромид	2,4
Изопропилбромид	1,65

Как видно из таблицы, по Брауну, реакционная способность толуола уменьшается с удлинением и разветвлением цепи алкилирующего алкилгалоида, т. е. с увеличением его реакционной способности.

Лебедев определил относительные скорости реакции толуола и бензола при алкилировании разными алкилирующими агентами и пришел к выводу, что наибольшее различие в относительной скорости алкилирования толуола и бензола наблюдается при более активных замещающих агентах [10].

Методика определения реакционной способности

Определение реакционной способности может быть осуществлено тремя методами:

1. Непосредственные кинетические измерения скорости алкилирования бензола и исследуемого алкилбензола [8].

2. Изучение состава продуктов совместного алкилирования смесей бензола и исследуемого алкилбензола [9, 10].

3. Изучение состава продуктов последовательного алкилирования. Метод Плюснина [3, 11, 12, 13].

Первый метод неприменим в связи с отсутствием удовлетворительного метода наблюдения за ходом реакции. Этот метод применим для определения скоростей реакции при алкилировании алкилалонами. Основным критерием является кинетика выделения хлористого водорода.

При использовании метода совместного алкилирования определяется количество продуктов реакции алкилирования смеси бензола и исследуемого алкилбензола, а относительная скорость реакции высчитывается по формуле [14].

$$\frac{k_y}{k_x} = \frac{\log(y/y_t)}{\log(x/x_t)}, \quad (1)$$

где

$$y_t = y - \Delta y \quad x_t = x - \Delta x;$$

k_x — константа скорости алкилирования бензола;

k_y — константа скорости алкилирования исследуемого алкилбензола;

y — количество исследуемого алкилбензола в молях в начале реакции;

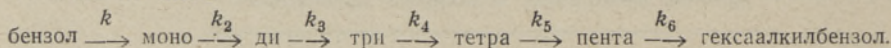
x — количество бензола в молях в начале реакции;

Δy — количество продукта алкилирования исследуемого алкилбензола после реакции в молях;

Δx — количество продукта алкилирования бензола после реакции в молях.

Метод совместного алкилирования весьма эффективен для определения реакционной способности алкилбензолов с короткой боковой цепью. При определении по этому методу реакционной способности алкилбензолов с алкильной цепью выше восьми атомов углерода имеются затруднения, связанные с трудностью определения содержания диалкилароматических углеводородов в продуктах реакции.

Третий метод основан на предположении последовательного образования алкилбензолов по схеме



Если начальное количество бензола в системе C молей, то к моменту t часть бензола X_1 молей перейдет в моноалкилбензол и в системе останется бензола $C_0 = C - X_1$.

В результате второй реакции к моменту t часть моноалкилбензола X_2 перейдет в диалкилбензол и в системе останется моноалкилбензола $C_1 = X_1 - X_2$.

Из диалкилбензола X_2 часть, равная X_3 перейдет в триалкилбензол и в системе останется диалкилбензола $C_2 = X_2 - X_3$.

Таким образом, к моменту t в системе будет:

триалкилбензола	$C_3 = X_3 - X_4$
тетраалкилбензола	$C_4 = X_4 - X_5$
пентаалкилбензола	$C_5 = X_5 - X_6$
гексаалкилбензола	$C_6 = X_6$

Скорость образования каждого из компонентов системы может быть выражена следующими дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k_1(c - x_1) = k(c - x_1) \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2(x_1 - x_2) = ak(x_1 - x_2) \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_3(x_2 - x_3) = bk(x_2 - x_3) \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dx_6}{dt} &= k_6(x_5 - x_6) = lk(x_6 - x_5). \end{aligned} \quad (2)$$

Соотношение между скоростями реакций обычно выражается постоянными — $k_1:k_2:k_3:k_4:k_5:k_6 = 1:a:b:d:g:l$, а концентрация компонентов в системе в молярных процентах.

Интегрируя уравнения при $C = 100$ и подставляя в уравнения концентрации компонентов системы, получаем:

$$\begin{aligned}
 C_0 &= 100 e^{-kt} \\
 C_1 &= \frac{100}{a-1} (e^{-kt} - e^{-akt}) \\
 C_2 &= 100 \left[\frac{a}{(a-1)(b-1)} e^{-kt} - \frac{a}{(a-1)(b-a)} e^{-akt} - \frac{a}{(b-1)(b-a)} e^{-bkt} \right] \\
 C_3 &= 100 \left[\frac{ab}{(a-1)(b-1)(d-1)} e^{-kt} - \frac{bd}{(a-1)(b-a)(d-a)} e^{-akt} + \frac{ab}{(b-1)(b-a)(d-b)} e^{-bkt} \right] \\
 &+ \left[1 - \frac{abd}{(a-1)(b-1)(d-1)} + \frac{bd}{(a-1)(b-a)(d-a)} + \frac{ad}{(b-1)(b-a)(d-b)} \right] e^{-dkt}
 \end{aligned} \quad (3)$$

Состав системы к моменту t определяется экспериментальным путем.

Из первого уравнения следует, что $kt = \ln \frac{100}{C_0}$. Заменяя kt на $\ln \frac{100}{C_0}$ и подставляя вместо C_0 и C_1 соответствующие значения молярных концентраций, полученных из опыта, можно из второго уравнения определить постоянную a . При известном значении a и C_2 определяется постоянная b и т. д.

Метод Плюснина в сочетании с методом совместного алкилирования позволяет получить более или менее достоверные результаты.

Кроме того, в ходе изучения реакционной способности алкилбензолов по методу Плюснина определяются оптимальные условия алкилирования с целью максимального получения моноалкилпроизводных.

Экспериментальная часть

Получение исходных олефинов

Индивидуальные олефиновые углеводороды с двойной связью в α положении получались из первичных спиртов дегидратацией на активированной окиси алюминия и ректификацией на колонне с 125 теоретическими тарелками. Температура дегидратации 360° . Объемная скорость 0,8 л спирта на 1 л катализатора в час. Свойства алкенов-1 приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели алкенов-1

Показатели	пентен-1		октен-1	
	Определ.	Литерат. данные	Определ.	Литерат. данные
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	30,0	29,97	122,2— 122,5	122,3— 122,5
Удельный вес d_4^{20}	0,6405	0,6405	0,7154	0,7149— 0,7159
Показатель преломления n_D^{20}	1,3720	1,3715	1,4101— 1,4103	1,4097— 1,4103
Содержание олефина-1, %	99,98	—	99,5	—

*Изучение реакционной способности октилбензола
методом совместного алкилирования*

Изучение проводилось путем алкилирования пентеном-1 смеси бензола и октилбензола, взятых в молярном соотношении 1:1. Для устранения реакций деалкилирования и диспропорционирования алкильных групп процесс проводился в присутствии 10% раствора хлористого алюминия в нитробензоле.

Для алкилирования были применены химически чистый бензол (бессернистый) и октилбензол, синтезированный методом алкилирования из бензола и октена-1. Показатели исходных веществ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели исходных веществ

Исходное вещество	Температура кипения, °C	Удельный вес d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Бензол	80,1	0,877	1,5011
Октилбензол	248—252	0,8559	1,4840
Нитробензол	210—211	1,2030	1,5524

Температура реакции 35°. Скорость прибавления олефина 18 мл/час. Ректификация полученного алкилата осуществлялась на колонке с 40 теоретическими тарелками.

Кривая ректификации алкилата приведена на фиг. 1, а сводка материальных балансов в табл. 5.

Значение относительной скорости реакции алкилирования октилбензола k_y/k_x , рассчитанное по формуле (1) (см. стр. 214) составляет 0,753.

Таким образом, в реакции алкилирования бензольного ядра пентеном-1, введение октильной группы снижает реакционную способность ядра.

Фиг. 1.

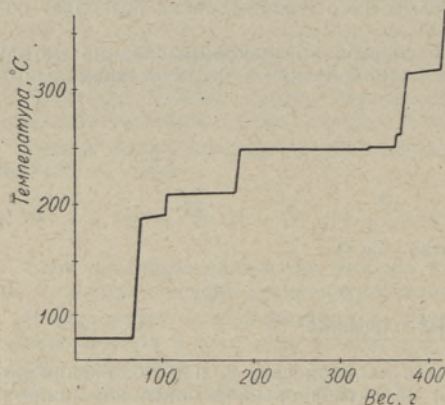


Таблица 5

Материальный баланс алкилирования смеси бензола и октилбензола пентеном-1

Статьи баланса	Бензол	Октилбензол	Пентен-1	Амилбензол	Диамилбензол	Амилоктилбензол	Нитробензол	Полимеры	Всего
Взято для алкилирования, г	99,96	242,16	48,5	—	—	—	93,3	—	483,92
г · моль	1,281	1,275	0,693	—	—	—	—	—	—
Взято для ректификации, г	—	—	—	—	—	—	—	—	433,39
Получено после ректификации, г	71,10	183,00	—	34,05	1,5	46,20	83,56	13,94	433,39
Выходы продуктов в расчете на весь алкилат, г	79,38	204,33	—	37,99	1,70	51,60	93,30	15,56	483,92
г · моль	1,018	1,076	—	0,257	0,008	0,198	—	0,222	—

Изучение реакционной способности октилбензола методом последовательного алкилирования (метод Плюснина)

При алкилировании бензола октеном не образуются октилбензолы с числом алкильных групп выше двух [3]. Реакция идет только в две стадии и поэтому используются только первые три уравнения [3].

Для определения константы скоростей реакции образования октилбензола и диоктилбензола проведены исследования процесса алкилирования бензола октеном-1 при молярных соотношениях бензол : октен-1 от 1 до 8.

Катализатором служил 10% раствор хлористого алюминия в нитробензоле. Количество хлористого алюминия составляло 15% от октена-1. Для сохранения постоянства состава среды при изменении концентрации бензола добавлялся инертный растворитель декалин.

Температура алкилирования 35°. Скорость прибавления октена-1 15 мл/час.

Содержание компонентов в продуктах реакции устанавливалось ректификацией на вакуумной колонке с погоноразделительной способностью 30 теоретических тарелок. Для количественного определения компонентов и полного удаления октилбензола в куб колонки загружался цетан с началом кипения 132° при 10 мм рт. ст. Содержание диоктилбензола устанавливалось из уравнений материального баланса:

$$\text{по бензолу } \frac{78}{M_1} P_1 + \frac{78}{M_2} P_2 + P_0 = 100 - y$$

$$\text{по октену-1 } \frac{112}{M_1} P_1 + \frac{2 \cdot 112}{M_2} P_2 + p = y,$$

где

M_1 и M_2 молекулярные веса моно- и диоктилбензола;

P_0 , P_1 , P_2 и p соответственные весовые проценты бензола, моно-, диоктилбензола и полимеров в смеси;

y — весовой процент октена-1 в смеси.

Таблица 6

Полимеризация алкена в процессе алкилирования

Показатели полимеризации	Молярное соотношение октен : бензол						
	0,125	0,1615	0,240	0,3445	0,472	0,989	1,016
Содержание полимеров в алкилате, вес. %	0,54	2,05	6,37	8,10	12,4	29,20	30,6
Количество полимеризованного октена, вес. % от исходного	3,51	10,9	24,9	24,4	30,7	49,7	51,8

Для проверки полученных результатов при молярном соотношении октен-1 : бензол 1 : 1 содержание диоктилбензола в остатке ректификации определялось методом хроматографического промывания.

Таблица 7

Относительное содержание различных продуктов реакции, вес. %

Молярное соотношение октен-1 : бензол	Содержание монооктилбензола	Содержание диоктилбензола	Содержание полимеров
0,125 (1 : 8)	89,73	7,67	2,6
0,161 (1 : 6)	80,13	13,05	6,82
0,24 (1 : 4)	72,9	10,4	16,7
0,34 (1 : 3)	70,6	12,9	16,5
0,47 (1 : 2)	58,7	19,5	21,8
0,985 (1 : 1)	39,1	20,3	40,6

Кроме образования моно- и диоктилбензола существенную роль в этом процессе играют реакции полимеризации.

В табл. 6 приведены данные о полимеризации октена-1 в зависимости от соотношения октен-бензол.

При эквимольных соотношениях октена и бензола количество полимеризующихся олефиновых углеводородов весьма велико. В табл. 7 приведены сведения о распределении продуктов реакции в зависимости от молярного соотношения алкен: бензол.

Эти данные показывают, что увеличение молярного отношения алкен: бензол не столько увеличивает выход диалкилароматических углеводородов, сколько приводит к резкому увеличению выхода полимерных продуктов.

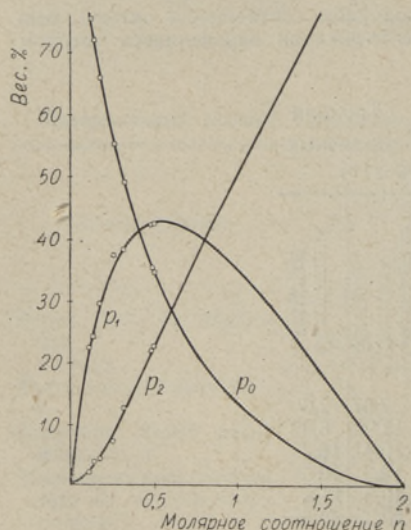
Следует отметить, что полимеризация алкенов является параллельной реакцией и не влияет на константы скорости образования алкилбензолов [3]. Состав алкилата за вычетом полимерных продуктов в зависимости от взятого для алкилирования молярного соотношения октен-1-бензол и исправленного молярного соотношения, соответствующего количеству фактически израсходованного октена-1 на образование алкилбензолов приведены в табл. 8. При использовании результатов табл. 8 в соответст-

Таблица 8

Состав алкилата

Молярное соотношение		Содержание бензола, вес. % (P_0)	Содержание октилбензола, вес. % (P_1)	Содержание диоктилбензола, вес. % (P_2)	Отношение выходов монооктилбензола к диоктилбензолу
октен: бензол	октен: бензол, за вычетом октена, израсходованного на полимеризацию				
0,125	0,121	75,5	22,6	1,9	11,7
0,161	0,144	72,0	24,1	3,9	6,15
0,240	0,179	66,0	29,8	4,2	7,02
0,345	0,262	55,3	37,8	6,9	5,45
0,472	0,326	49,3	38,3	12,4	3,01
0,985	0,490	35,4	42,5	22,1	1,93
0,989	0,500	35,2	42,7	22,1	—

вии с методикой расчета, изложенной выше, было определено отношение констант скоростей реакции образования октилбензола и диоктилбензола. Кривые зависимости состава алкилата от молярного соотношения исходных компонентов, представленные на



фиг. 2, показывают, что опытные результаты хорошо совпадают с расчетными. Это указывает на то, что кинетические уравнения могут быть применены для расчета состава системы, несмотря на частичную полимеризацию олефинов. Однако полученное соотношение между $k_1/k_2 = 1:1,1$ не является истинным соотношением констант скорости образования моно- и диоктилбензола, а представляет собой соотношение между константой скорости образования монооктилбензола и средней константой скорости образования диоктилбензола и моноалкилбензола димера октена-1.

Истинное соотношение между константами скоростей образования диоктилбензола и монооктилбензола (k_1/k_2) или реакционная способность октилбензола по сравнению с бензолом будет меньше, т. к. истинное количество диоктилбензола во всех алкилатах меньше рассчитанного. Образование моноалкилбензола димера октена имеет

Фиг. 2

существенное значение, так как удельный вес реакций полимеризации (димеризации и тримеризации) значительный.

Суммируя полученные результаты с данными, полученными при совместном алкилировании бензола и октилбензола, можно прийти к заключению, что реакционная способность октилбензола в реакциях алкилирования ядра алкенами меньше, чем реакционная способность бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Лебедев, Реакционная способность ароматических соединений при их алкилировании, ЖОХ 1957, № 9, стр. 2461.
2. A. I. Brown, M. J. Grayson, Am. Chem. Soc. 75, 1953, 6285.
3. В. Г. Плюснин, О закономерностях образования алкилбензолов в процессе алкилирования. Хим. перераб. нефт. углеводородов. Тр. Всесоюз. Совещ. Изд-во АН СССР, 1956, стр. 396.
4. Состояние теории химического строения в органической химии. Стен. отчет Всесоюз. Совещ. Изд-во АН СССР, 1952.
5. F. E. Condon, Relative rates of propylation of monoalkyl benzenes, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2265.
6. N. L. Brown, H. Jungk, The reaction of benzene and toluene with ethyl, isopropyl and t-butylbromide under influence of $AlBr_3$, J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, No. 10, 2182.
7. H. Jungk, C. K. Smook, H. C. Brown, Kinetics of methylation and ethylation of benzene and toluene in 1,2,4-trichlorobenzene and under the influence of $AlBr_3$, J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, No. 10, 2185.
8. Н. Н. Лебедев, Кинетика реакции алкилирования бензола, ЖОХ 1954, № 4, стр. 664.
9. B. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, 5584.
10. Н. Н. Лебедев, И. И. Батаджи, Научн. доклад высш. Шк. Химия и хим. технология, 1958, № 1, стр. 104.
11. В. Г. Плюснин, Н. М. Родигин, Закономерности замещения атомов водорода в бензольном ядре алкильными группами, Ж. физ. хим. 31, 1957, № 9, стр. 2066.
12. В. Г. Плюснин, Фтористый водород как катализатор реакций алкилирования и полимеризаций, Докт. дисс., Свердловск, 1953.
13. А. П. Лысенко, Получение диалкилбензолов алкилированием изопропилбензола олефинами в присутствии фтористого водорода, Канд. дисс. Свердловск, 1958.
14. C. K. Ingold, Influence of directing groups of nuclear reactivity in oriented aromatic substitutions, J. Chem. Soc., 1931, No. 8, p. 1959.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19. XII 1961

OKTÜÜLBENSÖÖLI REAGEERIMISVÕIME

H. Voore

S. Faingold,

tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Artiklis avaldatakse uurimistulemused oktüülbensöoli reageerimisvõime kohta normaalsete olefiinidega alküleerimisreaktsioonis $AlCl_3$ katalüsaatori juuresolekul ning mõningad seaduspärasused bensöoli alküleerimisel 1-okteeniga.

Oktüülbensöoli reageerimisvõime määrati alküleerimisel 1-okteeniga ja 1-penteeniga. Uurimine näitas, et oktüülrühma sisseviimise korral väheneb alküleerimisel bensöoli tuuma reageerimisvõime kõrgemate alkeenidega.

Bensooli alküleerimisel 1-okteeniga kaasnevad mono- ja dioktüülbensooli moodustumise reaktsioonile 1-okteeni polümeriseerumise reaktsioonid. Seetõttu väheneb 1-okteen-bensooli moolsuhte suurendamise korral mono-oktüülbensooli saagis polümeersete produktide moodustumise arvel järsult.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
19. XII 1961

THE REACTIVITY OF OCTYL-BENZOL

H. Voore, S. Faingold

Summary

The authors present the results of their researches on the reactivity of octyl-benzol at the alkylation reaction with normal olefins in the presence of a catalyst AlCl_3 and on some regularities in the process of alkylation of benzol with 1-octane.

The reactivity of octyl-benzol was defined at alkylation with 1-octane and 1-pentane.

The results of the researches have shown that in the case of an introduction of the octyl group during alkylation, the reactivity of the benzol nucleus to higher alkanes decreases.

At the alkylation with 1-octane, the reaction of the formation of mono- and dioctyl-benzol is accompanied by reactions of 1-octane polymerization. Therefore, in the case of an increase of the molar ratio of 1-octane-benzol, the yield of mono-octyl-benzol decreases sharply at the expense of the formation of polymerization products.

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

Received
Dec. 19th, 1961