

P. TOMSON

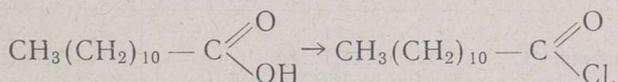
СИНТЕЗ 1,2,3,4,5,6-ФЕНИЛДОДЕКАНОВ

Из синтетических моющих веществ типа алкиларилсульфонатов наилучшими свойствами обладают соединения с прямоцепочным строением боковой алкильной цепи. Объясняется это тем, что положение фенильной группы в углеводородной цепи существенно влияет на их физико-химические свойства.

Цель настоящего исследования состояла в определении свойств изомерных прямоцепочных додецилбензолсульфонатов — одних из лучших моющих веществ этого типа. С этой целью были синтезированы шесть изомеров их с фенильной группой во всех возможных положениях в алкильной цепи.

1-Фенилдодекан синтезировался путем последовательного проведения трех основных реакций [1, 2].

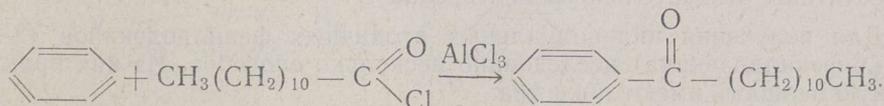
А. Получение хлорангирида лауриловой кислоты:



Хлорангидриды карбоновых кислот можно получить из кислот действием хлористого тионила, треххлористого фосфора, пятихлористого фосфора, хлорокси фосфора. Проще всего получают хлорангидриды кислот действием хлористого тионила [3].

Для синтеза хлорангирида лауриловой кислоты на 1,75М лауриловой кислоты брали 2,2М тионилхлорида и смесь нагревали на водяной бане до прекращения выделения HCl. Затем отгоняли избыток SOCl₂, и в вакууме дистиллировали хлорангидрид лауриловой кислоты. Выход хлорангирида составлял 82% от теоретического, и продукт имел температуру кипения 135° С при 10 мм рт. ст.

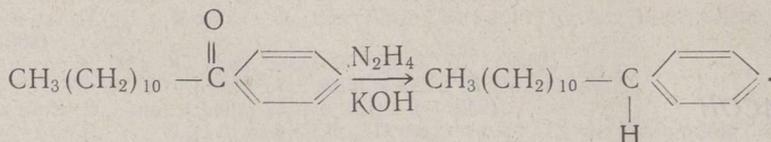
Б. Ацилирование бензола хлорангидридом лауриловой кислоты [3].



Для синтеза ундецилфенилкетона (лаурофенона) ацилированием на 1,41М хлорангидрида лауриловой кислоты брали 8,4М высушенного бензола и 1,41М AlCl_3 . Полученный ундецилфенилкетон имел температуру кипения 200—205° С/9 мм и выход его составлял 83% от теоретического.

В. Восстановление лаурофенона до фенилдодекана.

Восстановление жирноароматических кетонов до 1-фенилалканов можно проводить несколькими методами (см. [2-4, 7]). Для получения продуктов высокой чистоты лучше всего пользоваться способом, описанным в [2]:



Гидразингидрат, необходимый для восстановления лаурофенона до 1-фенилдодекана, изготовляли в нашей лаборатории. Вместо триэтиленгликоля, рекомендуемого в литературе [1, 2], при восстановлении использовался диэтиленгликоль. Для проведения реакции были взяты следующие количества реагентов: ундецилфенилкетона — 60 г (0,23М), KOH — 40 г, диэтиленгликоля — 300 мл, гидразин-гидрата — 30 мл. Физико-химические свойства продуктов, полученных после дистилляции, соответствуют литературным данным для 1-фенилдодекана (табл. 1).

Таблица 1

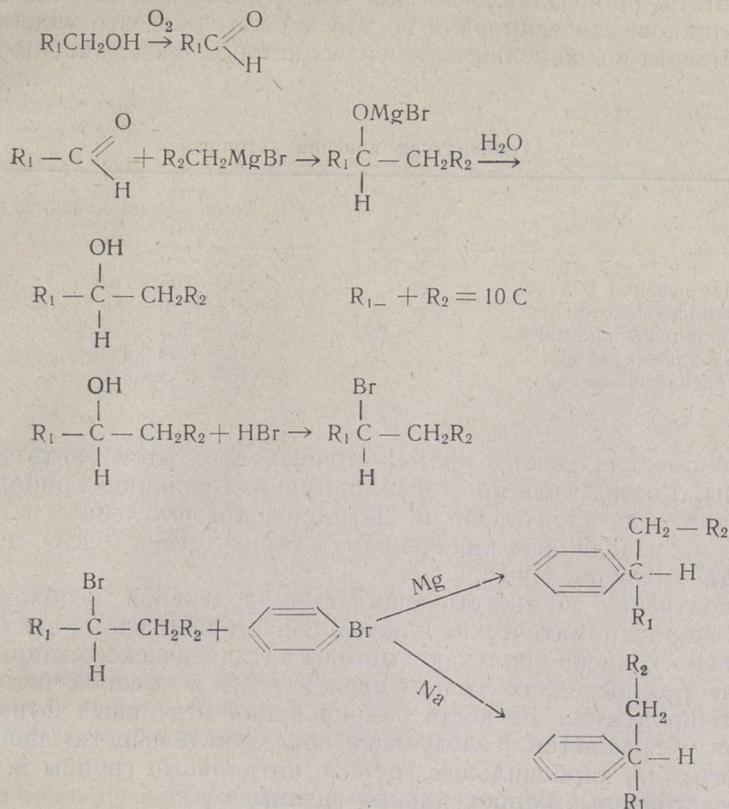
Физико-химические показатели 1-фенилдодекана

	По литературным данным	Полученного в лаборатории
Температура кипения, °С	148/1 мм [1] 166,1—166,7/5 мм [7] 164/5 мм [5] 183—185/12 мм [5] 172—173/9 мм [5]	161—162/4 мм
n_D^{20}	1,4818 [1] 1,4824 [7] 1,4847 [5]	1,4821
d_4^{20}	0,8570 [5]	0,8607

Чистоту 1-фенилдодекана определяли на газовом хроматографе УХ-1. Жидкой фазой служил полигликоль с молекулярным весом 4000. В табл. 3 показано время удерживания 1-фенилдодекана при температуре 191,5° и скорости движения ленты 180 мм/час. Времена вытеснения из колонки пересчитаны относительно фенилгексана-1.

Для получения индивидуальных вторичных фенилдодеканов (2-, 3-, 4-, 5-, 6-фенилдодекана) исследовано несколько способов. Из них практическую ценность имеют пока два.

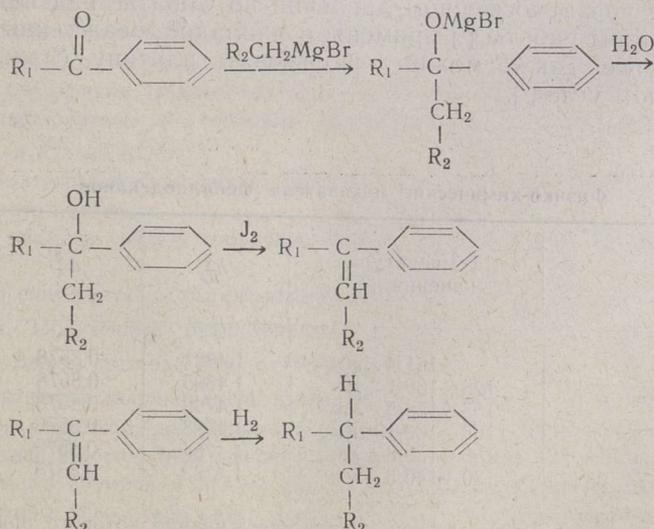
I.



Из-за трудностей выделения и очистки промежуточных продуктов синтез фенилдодеканов по этой схеме не является приемлемым.

Более эффективен с точки зрения чистоты конечных продуктов второй способ.

II.



Соответствующие алкилфенилкетоны, нужные для синтеза 2-,3-,4-,5-,6-фенилалканов, синтезировали по той же методике, что ундецилфенилкетон. Температуры кипения полученных кетонов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Температура кипения кетонов

Кетон	Температура кипения, °С
Лаурофенон	200—205/9 мм
Этилфенилкетон	217—220
Пропилфенилкетон	232—233
Бутилфенилкетон	135—134/25 мм
Гексилфенилкетон	155/15 мм

В качестве следующих промежуточных продуктов синтезировались карбинолы, для получения которых применяли реакцию Гриньяра. Полученные спирты дегидратировали. Дегидратация полученных карбинолов в алкены производилась кипячением в присутствии 0,2% металлического йода в течение 4 ч [6].

Для получения соответствующих фенилдодеканов необходимо гидрировать жирноароматические алкены. В настоящее время все более широкое распространение получают методы каталитического гидрирования. Преимущество последних состоит прежде всего в высокой чистоте получаемых продуктов. Легкость гидрирования отдельных функциональных групп уменьшается в следующей последовательности: двойные связи, нитрогруппа, карбонильные группы, нитрильные группы и, наконец, наиболее устойчивые карбоксильные группы.

В лабораторной практике в качестве катализаторов наибольшее распространение имеют никель, платина и палладий. При этом предпочтительнее следует отдать благородным металлам, которые позволяют проводить реакцию гидрирования в значительно более мягких условиях и в жидкой фазе.

При гидрировании фенилдодеценев в качестве катализатора использовался никель Ренея [2] (при давлении 150 атм); А. Петров [6] проводил гидрирование при атмосферном давлении по Собатье над никелем, при 300—330°; авторы работы [1] применяли палладий, осажденный на активированном угле. Также можно использовать платину, осажденную на активированном угле [7].

Таблица 3

Физико-химические показатели фенилдодеканов

Продукт	Температура кипения, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Время удерживания *
1-Фенилдодекан	161/4 мм	1,4821	0,8578	7,6
2-Фенилдодекан	128—130/1 мм	1,4805	0,8578	5,0
3-Фенилдодекан	155—158/5 мм	1,4799	0,8578	4,2
4-Фенилдодекан	165—166/10 мм	1,4788	0,8576	3,8
5-Фенилдодекан	156—158/8 мм	1,4784	0,8575	3,5
6-Фенилдодекан	139—140/5 мм	1,4783	0,8575	3,5

* Эталонном служил 1-фенилгексан, время удерживания которого принято за 1.

В наших опытах на 0,01 г-мол олефина брали 0,3 г катализатора (платины или палладия, осажденных на угле, или окиси платины). Растворителем служил *n*-гептан из расчета 0,01 г-мол олефина на 20 мл растворителя.

Водород очищали прокаленными Си и КОН. Гидрирование проводили в автоклаве при 20° и давлении 3 атм.

Характеристика полученных фенилдодеканов представлена в табл. 3.

Примеры

1. В качестве примера приводим синтез 1-фенилдодекана.

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 350 г (1,75М) лауриловой кислоты и 320 г (2,2М) тионилхлорида. Колбу помещали в водяную баню. Обратный холодильник был снабжен хлоркальциевой трубкой. Смесь нагревали до прекращения выделения HCl. Дистиллировали тионилхлорид на водяной бане и потом хлорангидрид лауриловой кислоты — в вакууме. Температура кипения составляла 135—140°С/10 мм, выход — 82% от теоретически возможного.

Для ацилирования в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 198 г (1,4М) AlCl₃ и 680 г (8,5М) бензола. По каплям приливали 310 г (1,41М) хлорангидрида лауриловой кислоты. Нагревали при 50° до прекращения выделения HCl. Реакционную смесь помещали в смесь льда и воды (1 кг). Выделяли слой бензола; слой воды экстрагировали эфиром.

Смесь бензола и эфира промывали водой, затем 5%-ной NaOH, затем еще раз водой и сушили на CaCl₂. Фильтровали и отгоняли бензол и эфир. Ундецилфенилкетон отгоняли в вакууме при температуре 200—205°С/9 мм. Выход составил 83% от теоретического.

Восстановление ундецилфенилкетона проводили по методу Хуанг-Минлона. Необходимый для реакции гидразин-гидрат синтезировали в лаборатории. При восстановлении, как уже указывалось, вместо триэтиленгликоля использовали диэтиленгликоль.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 60 г (0,23М) ундецилкетона, 40 г КОН и 300 мл диэтиленгликоля. Прибавляли 30 мл гидразин-гидрата. Нагревали до 135° и перемешивали при этой температуре в течение 3 ч.

Обратный холодильник заменяли холодильником Либиха, а воду и избыток гидразин-гидрата дистиллировали до 195°. Вместо холодильника Либиха помещали воздушный холодильник и нагревали при 195° в течение 6 ч. После охлаждения помещали смесь в делительную воронку. Верхний и нижний слои отдельно промывали водой и экстрагировали эфиром. Полученные эфирные экстракты высушивали на MgSO₄. Затем отгоняли растворитель и собирали фракцию 161—162°/4 мм; фракция имела $n_D^{20} = 1,4821$ и $d_4^{20} = 0,8578$.

Газохроматографический анализ показал, что продукт был индивидуальный (один пик на хроматограмме).

2. Для примера синтеза вторичных фенилдодеканов приводим синтез фенилдодекана-5.

Сначала синтезировали бутилфенилкетон по той же методике, что и для ундецилфенилкетона. Полученный бутилфенилкетон кипел при 250°, имел $n_D^{20} = 1,5153$ и $d_4^{20} = 0,9740$. Выход составил 64% от теоретического.

Бутилгептилфенилкарбинол синтезировали по Гриньяру. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, делительной воронкой и холодильником помещали 13 г магниевых стружек в абсолютном эфире, кристаллик металлического йода, 50 мл смеси из 94 г гептилового бромиды и 300 мл абсолютного эфира. Затем прибавляли остальную смесь так, чтобы эфир слабо кипел. Потом кипятили 1 ч и охлаждали до +10°. Через

капельную воронку вливали 68 г бутилфенилкетона в 100 мл абсолютного эфира. Кипятили еще раз час, охлаждали и разлагали 400 мл 20%-ной серной кислоты. Отгоняли эфир и сразу дегидратировали карбинол в присутствии 0,2% металлического йода при кипячении в течение 4 ч. Отгоняли в вакууме и брали фракцию при температуре 140—160°/6 мм. Полученный продукт имел $n_D^{20} = 1,4894$ и $d_4^{20} = 0,8743$.

Для удаления остатка галогенов продукт дистиллировали над Na.

Катализатором при процессе гидрирования служила палладиевая чернь, растворителем — *n*-гептан. После гидрирования бромное число равнялось нулю. Отгоняли фракцию, кипящую при температуре 156—161°/8 мм. Физические константы полученного продукта оказались следующими: $n_D^{20} = 1,4784$ и $d_4^{20} = 0,8575$.

Из фенилдодеканов путем сульфонирования были получены соответствующие алкилбензолсульфонаты, моющие свойства которых определялись во Всесоюзном научно-исследовательском институте жиров. Сульфонирование осуществлялось по методу, разработанному в Институте химии АН ЭССР [8]. Реакция проводилась при помощи 20%-ного олеума. Температура во время прибавления олеума была ниже 10°. Затем сульфомасса нагревалась до 20°, при этой температуре реакция протекала в течение 2 ч. После отделения серной кислоты сульфокислота нейтрализовалась с 10%-ной NaOH. Несульфонируемые соединения выделили при помощи *n*-гексана. Активное вещество экстрагировали 96%-ным этиловым спиртом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gray F. V., Gerecht J. F., Krems I. J., Organ. Chem., 20, No. 4, 511—524 (1955).
2. Asinger F., Buger V., Fanghänel E., Müller K. R., J. Prakt. Chem., 22, H. 3—4 153 (1963).
3. Препаративная органическая химия, М., 1959.
4. Органические реакции, Сб. 1, М., 1948, стр. 195.
5. Shen, Wood, J. Inst. Petrol., 26, 514 (1940).
6. Петров А. Д., Ж. орган. химии IX. Вып. 6 (1939).
7. Olson A. C., Industr. and Engng Chem., 52, No. 10, 833 (1960).
8. Файнгольд С. И., Корв М. И., Томсон Т. В., Маслoбoйно-жировая пром-сть, № 9, 23 (1963).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/XI 1965

R. TOMSON

1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-FENÜÜLDODEKAANIDE SÜNTEES

Sekundaarseid sirge ahelaga fenüüldodekaane võib sünteesida dodekanool-2-, 3-, 4-, 5-, 6 alusel. Peale vastava dodekanooli bromeerimist broomvesinikhapplega saadi broomdodekaan, mis Wurtzi-Fittigi või Grignard'i meetodil ühendati broombenseeniga.

Nende meetodite puuduseks on sünteesi mitmeastmelisus. Paremaid tulemusi andis reaktsioon vastavate hapete klooranhüdriidide alusel. Viimastest valmistati atsüülimise teel alküülfenüülketoonid. Järgnevalt valmistati ketoonist ja alküülbromiidist Grignard'i reaktsiooni abil karbinool. Peale dehüdratiseerimist ja hüdreerimist saadi heade saagistega fenüüldodekaanid.

1-fenüüldodekaani sünteesiks vajalik undetsüülfenüülketoon taandati Huangi-Minloni meetodil kohe kuni süsivesinikuni.

Ainete individuaalsus ja suhtelised väljatõrjeajad määrati gaasikromatograafilise analüüsiga.

Peale sulfoneerimist ja neutraliseerimist saadud pindaktiivsete ainete pesemisomadused määrati Üleliidulises Rasvade TU Instituudis.

R. TOMSON

DIE SYNTHESE DER 1-, 2-, 3-, 4-, 5- UND 6-PHENYLDODECANE

Die sekundären unverzweigten Phenylododecane können aus Dodecanolen-2,-3,-4,-5,-6 dargestellt werden. Die isomeren Dodecanbromide wurden durch Bromieren der entsprechenden Dodecanole mit HBr dargestellt. Durch übliche Wüurz-Fittigoder Grignardsche Reaktionen erhielt man aus der Verbindung von Brombenzolen und isomeren Dodecanbromiden 2-,3-,4-,5-,6-Phenylododecane.

Die beschriebene Methode war wegen der vielen Zwischenstufen unbequem. Einfacher werden die Alkylbenzole durch Reaktionen erhalten, wo die Zwischenstufen entsprechende Carbonsäurechloranhydride sind. Die letzteren werden dann zu Alkylphenylketonen acyliert. Aus den Ketonen und Alkylbromiden werden durch Grignard-Reaktionen Carbinole dargestellt. Nach der Dehydratisierung und Hydrierung erhält man eine gute Ausbeute von Phenylododecanen.

Bei der Synthese der 1-Phenylododecane reduzierte man die erhaltenen Ketone mit Hilfe der Chuang-Minlon Reaktion direkt zu Alkylbenzolen.

Nach dem Sulfonieren und Neutralisieren wurden Waschmittel gewonnen, deren Wascheigenschaften noch bestimmt werden. Die erhaltenen 1-,2-,3-,4-,5-,6-Phenylododecane zeigten beim Gaschromatographieren nur einen Ausschlag.