

<https://doi.org/10.3176/chem.1981.2.09>

УДК 547 : 541.124+66.095.253 : 542

А. РЕШЕТИЛОВ, Татьяна ЛЕСМЕНТ, С. ФАЙНГОЛЬД

К ВОПРОСУ ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА ФЕНИЛАЛКАНОВ, ПОЛУЧАЮЩИХСЯ АЛКИЛИРОВАНИЕМ БЕНЗОЛА НОРМАЛЬНЫМИ АЛКЕНАМИ

(Представил О. Эйзен)

Из многочисленных исследований известно, что при алкилировании бензола олефинами получается равновесная смесь изомерных фенилалканов, которая не содержит лишь 1-фенилалкан.

Установлено, что от изомерного состава смеси фенилалканов, используемой для получения алкиларилсульфонатов, в значительной степени зависят поверхностно-активные и моющие свойства продукта, а также их биоразлагаемость.

Р. Д. Свишер [1] показал, что 2-фенилдодекан разлагается в речной воде примерно в 3 раза быстрее, чем 6-фенилдодекан. Им же установлено, что биодеградация растет с увеличением алкильной цепи.

Ф. В. Неволин, С. И. Файнгольд, Г. А. Краль-Осикина и Р. М. Томсон [2] установили, что моющее действие 2- и 3-фенилдодекансульфонатов одинаково и примерно в 2 раза выше, чем 4-, 5- и 6-фенилдодекансульфонатов. Таким образом, наиболее ценными с точки зрения охраны окружающей среды и потребителя, являются алкиларилсульфонаты с положением фенильной группы 2- и 3- относительно алкильной цепи.

Изучению изомерного состава и его зависимости от рода катализатора, температуры алкилирования и соотношения реагентов посвящено довольно много работ [3]. Данные об изомерном составе и условиях алкилирования приведены в табл. 1.

Целью настоящей работы являлось выявление факторов, приводящих к увеличению выхода 2-фенилалкана. Такими факторами могут быть катализатор, способ его получения, изменение температуры алкилирования.

Алкилирование бензола олефинами во всех случаях велось при следующих условиях:

Температура алкилирования $+10^{\circ}\text{C}$, соотношение бензол : олефин в молях 8:1, общее время реакции 2 часа. Реакционная смесь после отделения катализатора дважды промывалась водой и после отгонки бензола анализировалась на хроматографе «Хром-42», снабженном интегратором ИТ-2 и печатающим устройством РТ-1. Колонка 2,5 м $\varnothing$ 3 мм, наполнитель 5% ХЕ-60 на хезасорбе АW-HMDC.

Расход водорода 30 мл/мин, расход воздуха 0,3 л/мин, газ-носитель — азот, давление 0,9 кПа. Температура испарителя 270° , температура термостата ПИД 250° . Температура колонки для фенилгептанов $+120^{\circ}$, для фенилнонанов $+140^{\circ}$ для фенилундеканов $+160^{\circ}$ и для фенилтридеканов $+180^{\circ}$.

Таблица 1

Изомерный состав фенилалканов

Исходный олефин	Катали- затор	Соотношение олефин : бен- зол : катализатор	Темпера- тура, °C	Изомерный состав, %					Источник
				2-	3-	4-	5-	6-	
Додецен-1	HF	5 : 50 : 50, моль	10	20	17	16	23	24	[3]
То же	AlCl ₃	2 : 10 : 0,1, моль	37	32	22	16	15	15	[3]
" "	H ₂ SO ₄	0,15 : 1,5, 5 мл	10	41	20	13	13	13	[3]
" "	HF		0	18,5	15,5	18,3		47,7	[8]
" "	HF		55	25,2	16,9	17,4		40,6	[8]
Додецен-6	HF		0	10,6	12,7	17,9		58,6	[8]
То же	HF		55	14,8	14,5	16,6		54,1	[8]
Децен-1	AlCl ₃			37	26	19	18	—	[5]
Нонен-1	AlCl ₃		5	49	28		23	—	[4]
" "	AlCl ₃		30	49	25		26	—	[4]
" "	AlCl ₃		60	42	29		29	—	[4]
Октен-1	AlCl ₃	1 : 2 в нитробензоле 15% от олефина	35	42,5	31,7	25,8	—	—	[6; 7]
Октен-2 (смесь цис- и транс-изомеров)	AlCl ₃	То же	35	40,1	31,6	28,9	—	—	[7]
Октен-3 (транс)	AlCl ₃	" "	35	42,5	31,7	25,8	—	—	[7]
Октен-4 (транс)	AlCl ₃	" "	35	40,1	31,6	28,9	—	—	[7]
Октен-2	AlCl ₃	1 : 2 в нитробензоле 15% от олефина	37	41,5	33,0	25,5	—	—	[7]
То же	AlCl ₃	1 : 4	37	46,9	28,0	24,7	—	—	[7]
" "	AlCl ₃	1 : 8	37	45,9	29,8	23,3	—	—	[7]

Таблица 2

Изомерный состав фенилалканов, полученных алкилированием бензола олефинами в присутствии различных катализаторов

Исходный олефин	Номер катализатора	°C	Изомеры, %		
			2-	3-	4-, 5-, 6-, 7-
Гептен-1	1	+10	44,11	55,35 *	
	2	+10	54,59	45,41	
	3	+10	51,05	48,95	
	4	+35	52,93	47,07	
	5	+35	49,85	50,15	
	6	+60	51,96	48,04	
	7	+35	50,77	49,23	
Нонен-1	2	+10	42,36	27,22	30,41
	3	+10	42,36	27,56	30,07
	4	+35	41,96	27,70	30,44
	5	+35	42,21	27,48	30,31
	7	+35	41,82	27,69	30,59
Ундецен-1	1	+10	37,1	26,35	36,55
	2	+10	37,41	24,72	37,87
	3	+10	37,93	23,33	38,74
	4	+35	35,79	22,80	41,41
	5	+35	36,04	23,31	40,64
	7	+35	35,32	24,00	40,68
Тридецен-1	1	+10	45,69	23,12	31,19
	2	+10	37,64	21,28	41,48
	3	+10	37,23	22,86	39,91
	4	+35	35,76	22,08	42,16
	5	+35	36,22	22,21	41,57
	7	+35	36,34	22,16	41,50

* Σ 3-, 4-

Катализаторы: 1 — H_2SO_4 94%; 2 — $\text{Al} + \text{HCl}$ (Г) + C_{11}Ag ; 3 — $\text{Al} + \text{HBr}$ (Г) + изопропилбензол; 4 — $\text{AlCl}_3 + \text{C}_7\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ (следы); 5 — $\text{AlCl}_3 + \text{C}_{11}\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ (следы); 6 — $\text{AlCl}_3 + \text{C}_7\text{Ag}$ + толуолсульфохлорид; 7 — AlCl_3 .

В качестве катализаторов использовались серная кислота концентрации 95%, безводный AlCl_3 , каталитические комплексы на базе безводного AlCl_3 фенилгептана и фенилундекана, каталитические комплексы на базе $\text{Al} + \text{HCl}$ и ундецилбензола, на базе $\text{Al} + \text{HBr}$ и изопропилбензола.

Из данных таблицы 2 следует, что вид катализатора, способ его получения и температура алкилирования существенно не влияют на изомерный состав выходящих фенилалканов.

Далее была выяснена возможность выделения индивидуальных фенилалканов с помощью ректификации. Для этого были синтезированы октилбензол, децилбензол, ундецилбензол и додецилбензол.

Ректификация осуществлялась на колонке эффективностью 12 ТТ, вакуум 5—6 мм Hg . Фракции анализировались на хроматографе, и идентичные фракции объединялись.

Состав объединенных фракций, полученных вакуумной ректификацией, приведен в табл. 3.

Ректификацией удастся выделить фракции, обогащенные 2-изомером (с небольшим выходом, даже чистый изомер). Выход 2-изомера увеличивается с удлинением алкильной цепи.

Таблица 3

**Изомерный состав фенилалканов, выделенных
вакуумной ректификацией (объединенные фракции)**

Исходный олефин	Номер фракции	Вес. %	Изомерный состав, %			
			2-	3-	Σ 3-, 4-	4-, 5-, 6-
Октен-1	1	12,3	27,6	35,0		37,4
	2	59,9	39,0	34,0		27,0
	3	27,8	64,4		35,6	
Децен-1	1	27,3	21,2	27,1		51,7
	2	51,9	44,9	26,3		28,8
	3	20,8	77,3	14,7		8,0
Ундецен-1	1	48,2	—	26,5		73,5
	2	23,3	42,0	38,2		19,8
	3	28,4	95,6		4,4	
Додецен-1	1	43,9	2,5	19,1		78,5
	2	17,8	39,2	44,0		16,8
	3	18,4	79,3	8,9		1,8
	4	19,9	100	—		—

Переалкилирование и алкилирование внутренних изомеров

Возможность выделения ректификацией чистых 2-изомеров позволяет увеличить выход этих изомеров путем переалкилирования внутренних изомеров.

Смесь внутренних изомеров децилбензола и ундецилбензола подвергалась обработке $AlCl_3$ при 35° в бензоле при мольном соотношении бензола к алкилбензолу в пересчете на олефин 8 : 1.

Изучалось также алкилирование бензола соответствующими олефинами в присутствии внутренних изомеров: октил-, ундецил- и додецилбензол получали в присутствии $AlCl_3$, а октил- и додецилбензол также в присутствии H_2SO_4 .

Изомерный состав полученных фенилалканов приведен в табл. 4.

Таблица 4

**Изомерный состав фенилалканов, полученных переалкилированием
внутренних изомеров и алкилированием в их присутствии**

Исходный олефин	Исходная смесь внутренних изомеров			Ката- лизатор	Переалкилирование			Алкилирование		
	2-	3-	4-, 5-, 6-		2-	3-	4-, 5-, 6-	2-	3-	4-, 5-, 6-
Октен-1	40,47	30,90	28,84	$AlCl_3$ H_2SO_4				45,62 39,97	27,69 29,92	26,68 30,11
Децен-1	25,71	25,98	49,01	$AlCl_3$ H_2SO_4	34,17 25,52	23,47 25,59	42,40 48,88			
Ундецен-1	—	26,49	73,51	$AlCl_3$ H_2SO_4	20,52 —	21,52 —	57,96 —	21,73 —	23,20 —	55,07 —
Додецен-1	—	6,48	93,52	$AlCl_3$ H_2SO_4	— —	— —	— —	26,09 4,36	17,70 7,07	56,21 88,57

Выводы

1. При алкилировании в присутствии галоидов алюминия изомерный состав фенилалканов не зависит от способа получения катализаторного комплекса, от температуры алкилирования, от галоида, входящего в состав галоида алюминия. Содержание 2-фенилалканов с увеличением длины алкильной цепи уменьшается. 2. Практически возможно выделение чистых 2-фенилалканов с длиной цепи более 10 атомов углерода вакуумной ректификацией на колонке эффективностью 12 ТТ. 3. С целью увеличения выхода 2-изомера возможно переалкилирование внутренних изомеров в присутствии $AlCl_3$. При переалкилировании относительное содержание 2-изомера значительно ниже, чем при прямом алкилировании бензола α -олефинами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Swisher, R. D. Intermediates in ABS (alkylbenzenesulfonates) degradation. — Soap and Chem. Specialities, 1963, v. 39, N 7, p. 47—50, 95.
2. Неволин Ф. В., Краль-Осикина Г. А., Бушуева Е. И., Файнгольд С. И., Томсон Р. М. Исследование поверхностно-активных свойств и моющей способности растворов индивидуальных 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-фенилдодекан-сульфонатов. — Тр. ВНИИЖ, 1967, вып. XXVI, с. 356—368.
3. Olson, A. C. Alkylation of aromatic with 1-alkenes. — Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, N 10, p. 833—836.
4. Файнгольд С. И., Корв М. И., Тээдумяэ В. К. О некоторых закономерностях алкилирования бензола 1-ноненом. — Изв. АН ЭССР, Хим., Геол., 1967, т. 16/3, с. 217—222.
5. Skrzypek, I., Gasztych, D. Alkilowanie benzenu α -olefinami C_{10} i C_{12} . — Przemysl chemiczny, 1972, v. 51, N 6, p. 359—362.
6. Вооре Х. Ю. Алкилирование ароматических углеводородов моноолефинами C-5, C-12. — Автореф. дис. Таллин, 1964.
7. Файнгольд С. И., Лесмент Т. Н., Степанова Г. Г. Алкилирование бензола октенами. — В сб.: Синтез и применение новых поверхностно-активных веществ. Таллин, 1973, с. 15—22.
8. Alul, H. R., McEwan, G. I. Solvent effects in the alkylation of benzene with 1-dodecene and *trans*-6-dodecene in the presence of hydrogen fluoride. — J. Org. Chem., 1967, N 32, p. 3365—3369.
9. Файнгольд С. И., Лесмент Т. Н. Механизм миграции двойной связи в алкенах под действием кислотных катализаторов. — В сб.: Синтез и применение новых поверхностно-активных веществ. Таллин, 1973, с. 8—14.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/IV 1980

A. RESETILOV, Tatjana LESMENT, S. FAINGOLD

**BENSEENI ALKÜÜLIMISEL α -OLEFIINIDEGA SAADUD
FENÜÜLALKAANIDE ISOMEERNE KOOSTIS**

Artiklis on esitatud järeldus, et erinevates tingimustes sünteesitud fenüülalkaanide isomeerne koostis ei sõltu oluliselt katalüsaatori liigist ega temperatuurist. Vaakuum-rektifikatsioon võimaldab saada 2- ja 3-fenüülalkaanidega rikastatud segu ning puhta 2-fenüülalkaani. Siseisomeeride ümberalküülimisel sünteesi tingimustes tekkiv isomeeride segu sisaldab vähem 2-isomeeri kui otsesünteesiga saadud produkt.

A. RESHETILOV, Tatyana LESMENT, S. FAINGOLD

BENZENE ALKYLATION WITH α -OLEFINES

The paper deals with research into the alkylation of benzene with α -olefines under various conditions. The isomerization of phenylalkanes was studied. Pure 2-phenylalkanes and mixtures of 2- and 3-phenylalkanes were prepared by vacuum rectification.