

Alkylácia fenolu triizobutylénom

I. HRABOVECKÝ, T. FÁBRY, J. PAULEN

*Chemické závody Juraja Dimitrova, n. p., závodný výskum,
Bratislava*

Preskúšal sa postup alkylácie fenolu triizobutylénom za katalytického účinku viacerých katalyzátorov, najmä kyseliny benzénsulfonovej a chloridu hlinitého za účelom prípravy alkylfenolov s dlhším rozvetveným bočným reťazcom.

Sledoval sa vplyv jednotlivých parametrov na výťažok a frakčné zloženie získaných alkylfenolov. Okrem destilačného hodnotenia alkylátov vyplýva i z analýz získaných chromatografiou na papieri, že produkty obsahujú väčšie množstvo nižších alkylfenolov, ktoré vznikajú vedľajšími reakciami pri alkylácii.

Na zavedenie dlhšieho alkylového reťazca do aromatického jadra fenolu pomocou oligomérov izobutylénu sa používa viacero katalyzátorov, z ktorých sa v literatúre, okrem kyseliny sírovej, najčastejšie uvádzajú kyseliny arylsulfonové, chlorid hlinitý a v poslednom čase aj katexy [1].

Alkylácia fenolu diizobutylénom vedie za optimálnych reakčných podmienok a za prítomnosti vhodných katalyzátorov v podstatnej miere k tvorbe oktylfenolov [6]. V prípade alkylácie fenolu triizobutylénom, ktorý je zmesou štyroch izomérov [4], nevzniká ako produkt len dodecylfenol, ale aj väčšie množstvo nižších alkylfenolov [5]. Na základe tohto sa sledoval vplyv niektorých alkylačných katalyzátorov a ďalších faktorov na priebeh alkylácie fenolu triizobutylénom, aby sa zistili podmienky, za ktorých štiepne reakcie prebiehajú v čo najmenšej miere.

Účelom práce bolo určiť podmienky pre získanie dodecylfenolov, prípadne ich zmesí s oktylfenolmi, ktoré by boli vhodnou východiskovou surovinou najmä pre prípravu prísad do mazív. S ohľadom na uvedené zameranie sa táto časť práce nezaoberaá izoláciou dodecylfenolov z reakčných produktov a ich bližšou identifikáciou.

Experimentálna časť

Chemikálie

Fenol čistý (Lachema).

Triizobutylén (TIB*), získaný rektifikáciou zo zmesi oligomérov izobutylénu; frakcia o b. v. 172—185 °C/760 torr.

Kyselina sírová konc. čistá (Lachema).

Bieliaca hlinka (BH*), výrobok CHZJD v Bratislave.

Kyselina benzénsulfonová techn. (94,4 %-ná).

Kyselina *p*-chlórbenzénsulfonová techn. (80 %-ná).

* Použité skratky: TIB triizobutylén, BH bieliaca hlinka.

Kyselina *p*-toluénsulfonová techn. (89,45 %-ná).

Chlorid hlinitý bezvodý, presublimovaný v prúde HCl.

Kyselina štvorfosforečná, pripravená z čistých chemikálií.

Kyslíčnik zinočnatý čistý (Lachema).

Chlorid železitý čistý (Lachema).

Oxidochlorid fosforečný čistý (Lachema).

Chlorid zinočnatý čistý (Lachema).

Aparatúra a pracovný postup

Použila sa trojhrdlá zábrusová banka (500 ml) s KPG miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a prikvpávacím lievikom.

Reakcia sa uskutočnila prikvpávaním TIB do vyhriatej predloženej zmesi fenolu s katalyzátorom za miešania a postupného zvyšovania teploty na 75–130 °C. Po pridaní celého množstva TIB sa nechala zmes doreagovať pri zvýšenej teplote. Po skončení alkylácie sa katalyzátor a nezreagovaný fenol odstránili niekoľkonásobným praním reakčnej zmesi teplou vodou (70–80 °C) do negatívnej reakcie na fenol vo vzorke práce vody. Prítomnosť fenolu v práci vode sa zisťovala diazotovaným *p*-nitroanilínom. Zo surového produktu, získaného katalytickým účinkom chloridu hlinitého, železitého alebo zinočnatého, odstránil sa katalyzátor použitím 3 %-nej kyseliny chlorovodíkovej pri prvom praní. Vypraný produkt sa sušil zahrievaním do teploty 110 °C a po pridaní trietanolamínu ako stabilizátora sa rozdestiloval pri tlaku 3 torr. Pri teplote do 60 °C sa zachytávala *I.* frakcia, ktorá pozostávala prevažne z nezreagovaného triizobutylénu. *II.* frakcia, vrúca v rozmedzí 60–130 °C, obsahovala nižšie alkylfenoly, a to prevažne mono-*terc.*-butylfenoly, di-*terc.*-butylfenoly a časť oktylfenolov. Vo zvyšku po destilácii ostali vyššie alkylfenoly, vrátane dodecylfenolov. Toto rozdelenie frakcií vyplývalo z nomogramu závislosti bodov varu alkylfenolov od tlaku [2], podľa ktorého by mali byť vo frakcii nad 130 °C (3 torr) prítomné prevažne dodecylfenoly, disubstituované oktylfenoly a alkylfenoly s vyšším alkylom.

Výsledky a diskusia

Vplyv katalyzátora na výťažok a zloženie produktov

V úvodnej časti pokusov sa porovnával účinok viacerých zlúčenín, ktoré sa podľa údajov v literatúre osvedčili ako katalyzátory pri alkyláciách fenolu a aromatických zlúčenín olefinmi, najmä izobutylénom a jeho oligomérmi [1]. Na základe konverzie fenolu a vzniku vyšších alkylfenolov, vrúcich pri teplotách nad 130 °C (pri 3 torr), hodnotili sa katalytické účinky kyseliny sírovej, niektorých kyselín arylsulfonových, chloridu hlinitého, železitého a zinočnatého, kyseliny štvorfosforečnej, oxidochloridu fosforečného a kyslíčnika zinočnatého v prúde chlorovodíka. Katalyzátory sa dávkovali väčšinou v množstvách, ktoré sa uvádzajú v literatúre. Niektoré z katalyzátorov sa skúšali i v zmesi s aktivovaným bentonitom (BH). Reakcia sa uskutočnila v rozmedzí teplôt 80–120 °C po dobu 5 hodín (trojhodinové dávkovanie TIB pri 75 až 100 °C a dvojhodinové doreagovanie pri 100–130 °C). Výsledky získané alkyláciou fenolu s TIB za uvedených podmienok s rozličnými katalyzátormi sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1
Vplyv rozličných katalyzátorov na alkyláciu fenolu s TIB

Číslo pokusu	Katalyzátor		Molárny pomer TIB : fenol	Výťažok		
	Druh	Množstvo % váh. na fenol		1	2	3
				% váh.	g AF/100g F	% váh.
1	konc. kyselina sírová	21,3	1,5	28,0	99,5	14,9
2	konc. kyselina sírova + BH (1 : 1 váh.)	28,4	1,5	40,0	131,7	44,5
3	kyselina benzénsulfonová	16,6	1,5	66,2	235,0	84,5
4	kyselina benzénsulfonová + BH (1 : 1 váh.)	28,4	1,5	66,7	245,0	82,9
5	monohydrát kyseliny <i>p</i> -toluénsulfonovej	20,2	1,4	70,0	242,5	60,0
6	kyselina chlórbenzénsulfonová	14,2	1,5	72,8	268,0	69,7
7	bezvodý chlorid hlinitý	16,15	1,5	69,5	249,0	67,5
8	bezvodý chlorid hlinitý + BH (1 : 1 váh.)	20,0	1,95	60,0	207,0	61,8
9	kyselina štvorfosforečná + BH (1 : 5,6 váh.)	42,5	1,5	52,7	187,2	55,7
10	kyslíčnik zinočnatý v prúde HCl	6,4	1,5	67,8	242,5	56,0
11	chlorid železitý	32,0	1,5	60,0	215,0	25,0
12	oxidochlorid fosforečný	25,0	1,1	8,7	25,0	100,0
13	chlorid zinočnatý	6,4	1,5	9,4	33,5	100,0
14	kyselina benzénsulfonová + H ₂ SO ₄ (1 : 1 váh.)	16,0	1,35	61,3	210,0	86,7

Vysvetlivky:

1. celková konverzia reakčných zložiek, stanovená po odstránení nezreagovaného fenolu a olefinu,
2. celkové množstvo alkylfenolov vzniknutých zo 100 g fenolu použitého na reakciu,
3. množstvo vyšších alkylfenolov (vrúcich nad 130 °C pri 3 torr) v získanej zmesi alkylfenolov.

S ohľadom na to, že produkty reakcie sú zmesou väčšieho počtu alkylfenolov, ktoré nie je možné jednoducho identifikovať, považovali sme za najvhodnejšie hodnotiť výsledky získané orientačnými pokusmi takto:

1. z celkovej konverzie východiskových zložiek, stanovenej po odstránení nezreagovaného fenolu a olefinu;

2. z celkového množstva alkylfenolov vzniknutých zo 100 g fenolu použitého na reakciu;

3. z percentuálneho množstva vyšších alkylfenolov vrúcich pri teplotách nad 130 °C (3 torr), prítomných v získanej zmesi alkylfenolov.

Takto vyjadrený výťažok ukazuje tiež, aká časť olefinu sa pri alkylácii naviazala na fenol.

Z výsledkov v tab. 1 vidieť, že zo skúšaných katalyzátorov možno ako účinné hodnotiť dve skupiny, a to kyseliny arylsulfonové a niektoré chloridy, najmä chlorid hlinitý, pri ktorých výťažok získaných alkylfenolov presahoval 240 g produktu na 100 g fenolu použitého na reakciu.

Osobitný význam má aj obsah vyšších alkylfenolov (frakcie vrúcej nad 130 °C pri 3 torr). V tomto ohľade sa ako najvhodnejší katalyzátor ukázala kyselina benzénsulfonová, s ktorou sa získali produkty obsahujúce vyše 80 % váh. alkylfenolov vrúcich nad 130 °C pri tlaku 3 torr.

V ďalších pokusoch sa sledoval vplyv ostatných faktorov na priebeh alkylácie fenolu s TIB, a to vplyv molárneho pomeru, množstva použitého katalyzátora, teploty pri reakcii a reakčnej doby. Skúšky sa uskutočnili za použitia kyseliny benzénsulfonovej a chloridu hlinitého na katalýzu.

Vplyv molárneho pomeru reagujúcich zložiek

a) Pokusy s kyselinou benzénsulfonovou

V prvej časti pokusov sa prešetril molárny pomer TIB : fenol 0,9; 1,0 a 1,5 za použitia 30 % katalyzátora na váhu východiskového fenolu. Reakcia prebiehala pri teplote 110–115 °C dovedna 7 hodín, z čoho dávkovanie TIB trvalo 2 hodiny.

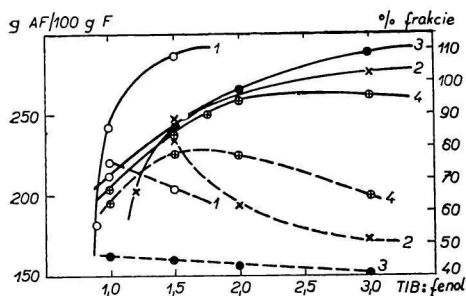
V druhej časti pokusov sa za použitia katalyzátora v množstve 20 % na váhu fenolu odskúšal molárny pomer TIB : fenol 1,2; 1,5; 2,0 a 3,0. Výsledky pokusov v tab. 2 ukazujú, že so stúpajúcim molárnym pomerom východiskových zložiek rastie výťažok alkylfenolu na východiskový fenol. Výťažok počítaný na váhu východiskových zložiek použitých na reakciu klesá so stúpajúcim molárnym pomerom, pretože pri väčšom nadbytku značná časť TIB nezreaguje. Takisto obsah vyšších alkylfenolov (frakcia nad 130 °C pri tlaku 3 torr) klesá pri použití vyšších molárnych nadbytkov TIB na fenol. Pri vyššom molárnom pomere (TIB : fenol) sa získa väčšie váhové množstvo alkylfenolov, počítané

Tabuľka 2

Vplyv molárneho pomeru na výťažky alkylfenolov, získaných za katalytického účinku kyseliny benzénsulfonovej

Číslo pokusu	Molárny pomer TIB : fenol	Množstvo katalyzátora % váh. na fenol	Výťažok		
			1	2	3
			% váh.	g AF/100 g F	% váh.
15	0,9	30	68	182	66
16	1,0	30	80	222	75
17	1,5	30	78	286	72
18	1,2	20	60	202	71
19	1,5	20	68	247	82
20	2,0	20	58	258	62
21	3,0	20	48	275	51

na váhu fenolu použitého na reakciu, čo znamená, že na molekulu fenolu sa viaže viac alkylových skupín. Výsledky sú znázornené na obr. 1.



Obr. 1. Vplyv molárneho pomeru TIB : fenol na výťažok.

1. 30 % BSK; 2. 20 % BSK;
3. 20 % AlCl_3 ; 4. 12,5 % AlCl_3 .

———— g AF/100 g F,
- - - - % frakcie vrúcej nad 130 °C/3 torr v zmesi AF.

b) Pokusy s chloridom hlinitým

Podobne ako s kyselinou benzénsulfonovou sledovala sa alkylácia fenolu s TIB za katalytického účinku bezvodého chloridu hlinitého, použitého v množstve 20 a 12,5 % na váhu fenolu. Zistovala sa závislosť výťažku alkylfenolov od molárneho pomeru východiskových zložiek, ktorý sa menil v pomere 1 až 3. Vo všetkých pokusoch sa udržiavala teplota 100–110 °C a doba reakcie 8 hodín. Výsledky sú uvedené v tab. 3. Ako vidieť, so stúpajúcim molárnym pomerom rastie výťažok, počítaný na váhu použitého fenolu, podobne ako to bolo pri kyseline benzénsulfonovej. Pri molárnom pomere vyššom než 1,75 až 2,0 dochádza už iba k malému zvyšovaniu výťažkov. Použitie vyššieho molárneho pomeru (nad 2,0) nemá prakticky význam, keďže s tým súvisí aj znížené prereagovanie olefinu a nevyhnutnosť jeho regenerácie vo väčšom množstve. Z hľadiska obsahu vyšších alkylfenolov sa dosiahli lepšie výsledky za použitia 12,5 % chloridu hlinitého (počítané na váhu fenolu).

Tabuľka 3

Vplyv molárneho pomeru na výťažky alkylfenolov. Katalyzátor: chlorid hlinitý

Číslo pokusu	Molárny pomer TIB : fenol	Množstvo katalyzátora % váh. na fenol	Výťažok		
			1	2	3
			% váh.	g AF/100 g F	% váh.
33	1,0	20	76,3	212	46,0
34	1,5	20	66,0	243	45,0
35	2,0	20	57,5	264	43,0
36	3,0	20	43,7	278	40,0
37	1,0	12,5	73,9	205	62,5
38	1,5	12,5	65,0	239	78,6
39	1,75	12,5	60,5	250	67,6
40	2,0	12,5	56,3	258	77,2
41	3,0	12,5	40,8	260	64,8

Vplyv množstva katalyzátora

a) Pokusy s kyselinou benzénsulfonovou

Pokusy sa robili jednak pri molárnom pomere TIB fenol 1,5 pri teplote 100—110 °C a dobe reakcie 7 hodín, jednak pri molárnom pomere 3 pri teplote 100—120 °C a dobe reakcie 16 hodín. Dosiahnuté výsledky uvádzame v tab. 4.

Tabuľka 4

Vplyv množstva kyseliny benzénsulfonovej na výťažok

Číslo pokusu	Molárny pomer TIB : fenol	Množstvo katalyzátora % váh. na fenol	Reakčné podmienky		Výťažok		
					1	2	3
			teplota °C	doba (hod.)	% váh.	g AF/100 g F	% váh.
22	1,5	10	110—	7	52	187	85
19	1,5	20	110—	7	68	247	82
23	1,5	30	110—	7	75	272	75
24	3,0	10	100—	16	38	231	48
25	3,0	20	100—	16	49	313	51
26	3,0	40	100—	16	58	338	42

Z týchto údajov vyplýva, že so vzrastajúcim množstvom katalyzátora do 40 % na váhu fenolu narastá výťažok alkylfenolov, avšak podiel vyšších alkylfenolov (frakcie nad 130 °C pri 5 torr) v nich klesá. Hoci sa pokusy pre

molárny pomer TIB : fenol 1,5 a 3 nerobili za rovnakých podmienok (trvanie pokusov), možno z nich posúdiť aj vplyv množstva katalyzátora na výťažok.

b) Pokusy s chloridom hlinitým

Skúšalo sa množstvo katalyzátora 10–20 % na váhu použitého fenolu pri teplote 100–110 °C a reakčnej dobe 8 hodín. Reakčné zložky TIB a fenol sa dávkovali v molárnom pomere 2. Z výsledkov v tab. 5 vyplýva, že výťažok

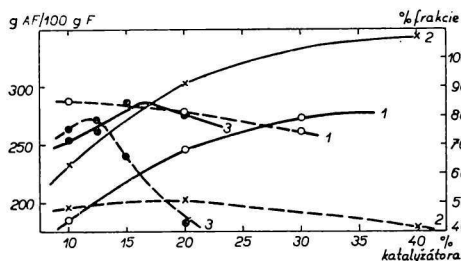
Tabuľka 5

Vplyv množstva chloridu hlinitého na výťažok. Molárny pomer TIB : fenol = 2

Číslo pokusu	Množstvo katalyzátora % váh. na fenol	Výťažok		
		1	2	3
		% váh.	g AF/100 g F	% váh.
42	10	55,5	254	75
40	12,5	56,3	258	77,2
43	15,0	61,8	283	66,4
35	20,0	57,5	264	43,0

alkylfenolov stúpa s množstvom použitého AlCl_3 do 15 % na váhu fenolu. Pri väčšom množstve katalyzátora nastal mierny pokles výťažku a výsledný alkylfenol obsahoval menší podiel vyššievrúcich zložiek.

Jednotlivé závislosti vyplývajú z obr. 2.



Obr. 2. Vplyv množstva katalyzátora na výťažok.

1. molárny pomer 1,7; katalyzátor BSK;
 2. molárny pomer 3; katalyzátor : BSK;
 3. molárny pomer 2; katalyzátor : AlCl_3 .
- g AF/100 g F,
 - - - - % frakcie vrúcej nad 130 °C/3 torr v zmesi AF.

Vplyv teploty a trvania reakcie

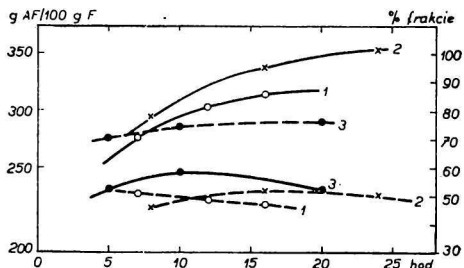
a) Pokusy s kyselinou benzénsulfonovou

Vplyv teploty na výťažok a zloženie alkylfenolov možno posúdiť z troch pokusov, ktoré sa vykonali pri teplote 70, 90 a 100–110 °C. Pri všetkých pokusoch sa udržiaval trojnásobný molárny nadbytok olefinu na fenol a 20 % množstvo katalyzátora na váhu dávkovanej fenolu pri celkovej reakčnej dobe 6 hodín.

Obr. 3. Vplyv doby reakcie (hod.)
na výťažok.

1. 20 % BSK; molárny pomer 3,
110 °C; 2. 40 % BSK, molárny pomer 3,
110 °C; 3. 10 % AlCl_3 , molárny
pomer 1,5, 110 °C.

———— g AF/100 g F,
- - - - - % frakcie vrúcej nad 130 °C/3
torr.



Z pokusov uvedených v tab. 6 vyplýva, že so stúpajúcou teplotou do 110 °C sa výťažok alkylfenolu zvyšuje, pričom obsah vyššievrúcej frakcie a alkylfenolov sa podstatne nemení.

Vplyv trvania reakcie sa sledoval za tých istých podmienok, ako sme uviedli

Tabuľka 6

Vplyv teploty na alkyláciu fenolu s TIB (molárny pomer TIB : fenol = 3).
Katalyzátor: kyselina benzénsulfonová v množstve 20 % na váhu fenolu

Číslo pokusu	Teplota °C	Výťažok		
		1	2	3
		% váh.	g AF/100 g F	% váh.
27	70	26	155	49
28	90	34	199	48
21	100—110	48	275	51

Tabuľka 7

Vplyv reakčnej doby na výťažok (molárny pomer TIB : fenol = 3). Katalyzátor: kyselina benzénsulfonová

Číslo pokusu	Množstvo katalyzátora % váh. na fenol	Reakčná doba (hod.)	Výťažok		
			1	2	3
			% váh.	g AF/100 g F	% váh.
21	20	7	48	275	51
29	20	12	49	302	49
30	20	16	54	327	47
31	40	8	45	283	46
26	40	16	48	338	52
32	40	24	61	354	50

vyššie, pričom teplota sa udržiavala v rozmedzí 100—110 °C a množstvo katalyzátora v druhej časti pokusov bolo 40 % na váhu použitého fenolu.

Výsledky v tab. 7 ukazujú, že predĺžením reakčnej doby za týchto podmienok sa výťažok zvyšuje. Pri použití väčšieho množstva katalyzátora (40 %) sa výťažok zvyšuje len v malej miere (obr. 3).

b) Pokusy s chloridom hlinitým

Pri pokusoch sa udržiaval molárny pomer TIB : fenol 1,5 : 1 a chlorid hlinitý sa dával v množstve 10 % na váhu fenolu. Ako ukazuje tab. 8, teplota a trvanie reakcie sa v pokusoch menili.

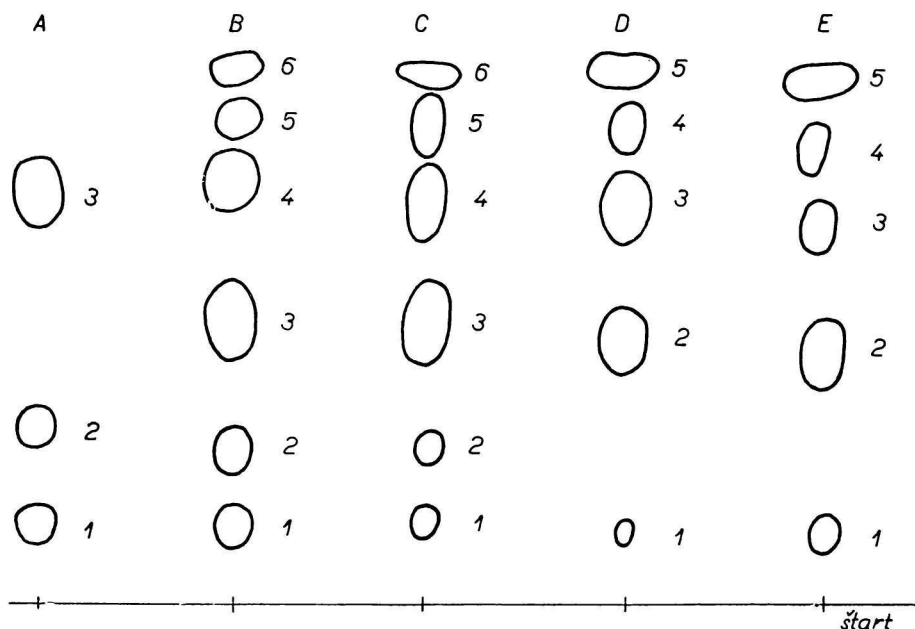
Tabuľka 8

Vplyv teploty a reakčnej doby na výťažok (pri molárnom pomere TIB : fenol 1,5).
Katalyzátor: chlorid hlinitý v množstve 10 % na váhu fenolu

Číslo pokusu	Reakčné podmienky		Výťažok		
	doba (hod.)	teplota (°C)	1	2	3
			% váh.	gAF/100 gF	% váh.
44	5	75—80	53,0	190	85,6
45	5	90—100	58,2	214	78,4
46	5	110	63,0	232	70,0
47	5	130	56,6	208	63,0
48	10	110	66,5	245	74,0
49	20	110	64,1	236	76,4

Z výsledkov vyplýva, že s teplotou do 110 °C sa výťažok zvyšuje. Pri zvýšení teploty na 130 °C nastal pokles výťažku. Pri sledovaní vplyvu trvania reakcie sa najlepšie výsledky získali pri celkovej reakčnej dobe 10 hodín (obr. 3). Výsledky pri 5 hodinovom trvaní reakcie neboli podstatne horšie.

Celkove z uvedených výsledkov vyplýva, že optimálne parametre pre alkyláciu fenolu s TIB za katalytického účinku kyseliny benzénsulfonovej sa nezhodujú s optimálnymi parametrami pre katalýzu uvedenej reakcie chloridom hlinitým. S kyselinou benzénsulfonovou možno najlepšie výsledky dosiahnuť pri jej použití v množstve 30—40 % na váhu fenolu. Nadbytok olefinu má vplyv na zvýšenie výťažku, ale z hľadiska nižšieho obsahu vyšších alkylfenolov v produkte nie je vhodné prekročiť molárny pomer 2 : 1. Teplota pod 100—110 °C nie je postačujúca a výťažok možno zvýšiť predĺžením doby trvania reakcie do 16 hodín. Pri použití chloridu hlinitého na katalýzu uvedenej reakcie sa priaznivý vplyv predĺženia reakčnej doby nad 10 hodín neprejavil. Potreba katalyzátora pri použití chloridu hlinitého je menšia (12,5—15 % na váhu fenolu pri molárnom pomere 2 : 1). Pritom sa však nedosahujú také vysoké



Obr. 4. Chromatografické hodnotenie alkylfenolov z olefinov.

A. Štandard: 1. zmes *p-terc.*-butylfenolu; 2. *o-terc.*-butylfenolu; 3. *o-terc.*-oktylfenolu v pomere 1 : 1 : 1 váh.

B. Alkylfenol bez triméru; frakcie II + III + IV vrúce od 60 °C nahor.

1. 5,15 % *p-terc.*-butylfenol; 2. *o-terc.*-butylfenol; 3. 7 % *p-terc.*-oktylfenol; 4. 25 % *o-terc.*-oktylfenol; 5. dioktylfenol; 6. vyššie alkylfenoly: dodecylfenol + 2,4,6-tri-*terc.*-butylfenol.

C. Nižšievrúce frakcie II + III tekuté podiely (60–130 °C/3 torr).

1. 24 % *p-terc.*-butylfenol; 2. *o-terc.*-butylfenol; 3. 24 % *p-terc.*-oktylfenol; 4. 18 % *o-terc.*-oktylfenol; 5. dioktylfenol; 6. vyššie alkylfenoly: dodecylfenol + 2,4,6-tri-*terc.*-butylfenol.

D. Vyššievrúca frakcia IV (nad 130 °C/3 torr).

1. 0,4 % *p-terc.*-butylfenol; 2. 4,8 % *p-terc.*-oktylfenol; 3. 9,8 % *o-terc.*-oktylfenol; 4. dioktylfenol; 5. vyššie alkylfenoly: dodecylfenol + 2,4,6-tri-*terc.*-butylfenol.

E. Dodecylfenolová frakcia (160–170 °C/3 torr).

1. 1 % *p-terc.*-butylfenol; 2. 3,6 % *p-terc.*-butylfenol; 3. 1,2 % *o-terc.*-oktylfenol; 4. dioktylfenol; 5. vyššie alkylfenoly: dodecylfenol + 2,4,6-tri-*terc.*-butylfenol.

výťažky ako s kyselinou benzénsulfonovou. Teplota 100—110 °C je pre uvedenú reakciu postačujúca.

Identifikácia alkylfenolov

Pre bližšie určenie zloženia získaných alkylfenolov sa vybraná vzorka z pokusu 26 podrobila chromatografickému rozboru, a to:

1. celkový produkt vrúci nad 60 °C pri 3 torr (po oddestilovaní nezreagovaného TIB);
2. nižšievrúca frakcia alkylfenolov o b. v. 60—130 °C pri 3 torr;
3. vyššievrúca frakcia alkylfenolov s b. v. nad 130 °C pri 3 torr;
4. úzka frakcia alkylfenolov vrúca v rozmedzí teplôt 160—170 °C pri 3 torr.

Použila sa vzostupná chromatografia na papieri Whatman 3 v sústave 30 % dimetylformamid—*n*-heptán s postrekom $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v pomere 1 : 1. Škvrny sa stabilizovali zriedenou kyselinou chlorovodíkovou a vyprali sa vodou.

Chromatogramy sa porovnali so štandardom, získaným rozdelením zmesi čistých alkylfenolov: *p*-*terc*.-butylfenolu, *o*-*terc*.-butylfenolu a *o*-*terc*.-oktylfenolu vo váhovom pomere 1 : 1 : 1. Výsledky sa použili na kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie obsahu alkylfenolov v získanom produkte.

Zistili sme, že všetky frakcie alkylfenolov, ba i pomerne úzka frakcia vrúca v rozmedzí 160—170 °C pri tlaku 3 torr obsahujú ešte nižšie alkylfenoly: *terc*.-butylfenoly a oktylfenoly. Obsah týchto nižších alkylfenolov je však vo vyššievrúcich frakciách menší než v nižšievrúcich frakciách alebo v produkte zbavenom olefinu (obr. 4).

Prítomnosť *terc*.-butylfenolu vo frakcii vrúcej pri 160—170 °C/3 torr zaiste súvisí s nedostatočnou stálosťou dodecylfenolov a s ich čiastočným rozkladom pri destilácii.

Pretože vzorky štandardov vyšších alkylfenolov neboli k dispozícii a ani z literatúry nie sú známe údaje R_F hodnôt pre vyššie alkylfenoly, ako sú dodecylfenoly, nemohla byť chromatografia na papieri spresnená na oblasť stanovenia týchto látok.

Záverom možno dosiahnuté výsledky zhodnotiť tak, že za sledovaných podmienok nebolo možné získať alkyláciou fenolu triizobutylénom za katalýzy chloridom hlinitým a kyselinou benzénsulfonovou dodecylfenoly bez značnejšieho množstva nižších alkylfenolov. Práce však ukázali, že je možné potlačiť štiepne reakcie a voliť také reakčné parametre, pri ktorých získaný alkylfenol obsahuje až 85 % oktylfenolov a dodecylfenolov, vhodných pre spracovanie na prísady do mazív. Výťažok závisí predovšetkým od množstva katalyzátora a od molárneho pomeru zložiek. Má však naň vplyv i teplota a trvanie reakcie.

Ďakujeme inž. A. Kompišovej za chromatografické rozborly.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ТРИИЗОБУТИЛЕНОМ

И. Грабовецки, Т. Фабри, Я. Паулен

Химические заводы Г. Димитрова, н. п., заводское научное учреждение,
Братислава

Испытался метод алкилирования фенола триизобутиленом при каталитическом действии некоторых катализаторов, особенно бензолсульфоновой кислоты и хлористого алюминия, с целью получения алкилфенолов с более длинной разветвленной побочной цепью.

Изучалось влияние отдельных параметров на выход и состав полученных фракций алкилфенолов. Из оценки полученных фракций алкилатов, а также бумажно-хроматографических анализов вытекает, что полученные продукты содержат большое количество низших алкилфенолов, которые образуются побочными реакциями при алкилировании.

Preložil M. Fedoroňko

ALKYLIERUNG VON PHENOL MITTELS TRIISOBUTYLEN

I. Hrabovecký, T. Fábry, J. Paulen

Chemische Werke Georgi Dimitroff, Nationalunternehmen, Betriebsforschung,
Bratislava

Es wurde das Verfahren der Alkylierung von Phenol mittels Triisobutylen unter katalytischer Wirkung mehrerer Katalysatoren, namentlich Benzolsulfosäure und Aluminiumchlorid, überprüft, u. zw. zwecks Herstellung von Alkylphenolen mit einer längeren verzweigten Seitenkette.

Es wurde der Einfluß der einzelnen Parameter auf die Ausbeute und auf die Fraktionszusammensetzung der hergestellten Alkylphenole untersucht. Außer der Destillationsbewertung der erhaltenen Alkylate geht auch aus den durch Papierchromatographie erhaltenen Analysen hervor, daß die so hergestellten Produkte eine größere Menge niedrigerer Alkylphenole enthalten, die sich durch Nebenreaktionen bei der Alkylierung bilden.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Šujkin N. I., Viktorova E. A., *Uspechi chim.* **29**, 1229 (1960).
2. Kolmickij O. V., Monastirskij V. N., *Chim. techn. topl. i masel* **3**, 35 (1961).
3. Gasparič J., *J. Chromatography* **5**, 408 (1961).
4. Fábry T., *Chem. listy* **59**, 578 (1965).
5. Belorossova A. G., Farberov M. J., *Uč. zap. Jarosl. tech. inst.* **2**, 19 (1957).
6. Asinger F., *Chemie und Technologie der Monoolefine*, 799. Akademie-Verlag, Berlin 1957.

Do redakcie došlo 20. 4. 1964

V revidovanej podobe 2. 6. 1965

Adresa autorov:

Inž. Imrich Hrabovecký, inž. Tibor Fábry, inž. Ján Paulen, Chemické závody Juraja Dimitrova, n. p., závodný výskum, Bratislava.