

Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Ю. А. АРБУЗОВ

**О КОНТАКТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ШЕСТИЧЛЕННОГО ЦИКЛА В ПЯТИЧЛЕННЫЙ**

Движущей мыслью, направляющей прежние и текущие исследования наши, является высказанное много лет тому назад Менделеевым положение, обоснованное теоретическими соображениями, что одного соприкосновения часто достаточно бывает, чтобы вызвать тот или иной ход химического процесса.

Контакт конечно имеется в каждом каталитическом действии, но это не значит, что в многочисленных случаях чисто контактных реакций надо исходить из классических представлений о сущности катализа, когда присутствие малых доз катализатора или фермента ускоряет течение процесса и дает ему значительное количественное выражение.

Опытный материал, кратко изложенный в этой работе, служит достаточным доказательством тому, что мы имеем здесь дело с контактным процессом, а не с катализом.

Иное <sup>(1)</sup> например в работе о действии японской кислой земли на циклогексанол считает эту землю катализатором, что с нашей точки зрения не отвечает действительности. В литературе вообще часто можно встретить исследования, когда чисто контактные реакции принимаются за каталитические.

Нас интересовал вопрос, в чем выразится поведение непредельного и предельного шестичленного цикла в контакте с окислами металлов при той повышенной температуре, при которой сам по себе вне соприкосновения с окислами такой цикл не претерпевает никаких изменений.

О к и с ь а л ю м и н и я и ц и к л о г е к с е н. Свеже перегнанный над натрием циклогексен—т. к. 83—84°/775 мм,  $n_D^{17} = 1.4480$ —(110 г) вводился со скоростью 5.5—6 г в час в контакт при 450° с окисью алюминия (технический препарат, содержащий немного кремнезема). Внутренний диаметр реакционной трубки 16 мм; длина слоя окиси алюминия 60 см. Полученный конденсат (105.4 г) фракционировкой над натрием был разделен на две части:

- |                     |        |                     |
|---------------------|--------|---------------------|
| 1. 75—80° . . . . . | 64.8 г | $n_D^{18} = 1.4381$ |
| 2. 80—84° . . . . . | 33.6 г | $n_D^{18} = 1.4420$ |

Обе эти фракции соединены и вновь контактированы при тех же условиях. Из полученного конденсата фракционировкой собрана главная часть (87.5 г) с т. к. 73—84°. Она в третий раз была проведена над

контактом, и полученный конденсат при фракционировке разбился на такие части:

1. 71—73° . . . . .	1.3 г	$n_D^{20} = 1.4299$
2. 73—77° . . . . .	53.6 г	$n_D^{20} = 1.4322$
3. 77—80° . . . . .	14.7 г	$n_D^{20} = 1.4359$
4. 80—84° . . . . .	6.7 г	$n_D^{20} = 1.4390$

В этом опыте выше кипящих продуктов, оставшихся в колбе, было всего 9 г. Большая часть этих продуктов уплотнения переходит в пределах 175—245° и имеет  $n_D^{20} = 1.506$ .

Фракция 73—77° оказалась явно непередельной и для выяснения ее природы она в количестве 34.6 г подвергнута была гидрированию над платинированным углем при 150°. Полученный катализат (32.4 г) вполне предельного характера показал  $n_D^{19} = 1.4141$ . Для решения вопроса о том, не содержится ли в этом продукте гидрирования некоторого количества циклогексана, он был подвергнут дегидрогенизации над тем же платинированным углем при 300° с той же скоростью контактирования. Получено 28.9 г катализата, давшего повышенную рефракцию  $n_D^{20} = 1.4238$ . Следовательно в 32.4 г катализата гидрирования действительно содержалось некоторое количество циклогексана, который и был превращен в бензол. Для удаления последнего катализат дегидрирования был обработан 5% олеумом, промыт, высушен и перегнан над натрием: все без остатка (23.5 г) перешло при 72—73°/772 мм. Рефракция полученного углеводорода  $n_D^{20} = 1.4099$ , удельный вес  $d_4^{20} = 0.7476$ ;  $M_D = 27.86$ ; вычислено для  $C_6H_{12}$  27.71.

Во втором опыте после двукратного контактирования циклогексана с окисью алюминия мы выделили главную фракцию 70—74° с показателем преломления  $n_D^{19} = 1.4290$ . Эта фракция (22.1 г) была восстановлена, как и в первом случае, причем катализат гидрирования (17.7 г) имел  $n_D^{18} = 1.4122$ . После дегидрогенизации его получилось 15.8 г продукта при  $n_D^{19} = 1.4169$ . Этот катализат после удаления бензола дал 12.6 г углеводорода с т. к. 71—72°/749 мм;  $n_D^{20} = 1.4094$ ;  $d_4^{20} = 0.7466$ ;  $M_D = 27.87$ ; теория для  $C_6H_{12}$  требует 27.71. Приведенные константы не оставляют никакого сомнения, что, исходя из циклогексана, мы контактными реакциями в конечном результате получили метил-циклопентан, последний же мог образоваться только гидрированием метилциклопентана, который и представляет собою прямой продукт контактного превращения циклогексана. Таким образом последний изомеризовался в пятичленный непередельный цикл с боковой метильной группой.

В 1933 г. Зелинским и Казанским (2) было установлено, что циклопентановые углеводороды превращаются гидрогенизационным катализом при 300° в углеводороды парафинового ряда, причем из однозамещенных циклопентанов образуется смесь парафиновых углеводородов с преобладанием в ней изоформ.

После трех проведенных нами полученных нами метил-циклопентана ( $n_D^{20} = 1.4094$ ) в токе водорода над платинированным силикагелем при 250° со скоростью пяти капель в минуту катализат имел  $n_D^{20} = 1.3751$  и перегнанный над натрием обладал константами: т. к. 61.5—63.5°/761 мм,  $n_D^{20} = 1.3749$ ,  $d_4^{20} = 0.6585$ ;  $M_D = 29.93$ ; вычислено для  $C_6H_{14}$  29.91. Следовательно метилциклопентан даже при 250° может быть нацело превращен этим контактом в парафиновый углеводород.

Силикагель и циклогексен. 31.3 г циклогексена подвергнута однократному контактированию с силикагелем при 450°,

с той же скоростью, как и в предыдущих опытах. Полученный конденсат дал такие фракции:

1. 68—72° . . . . .	0.2 г	$n_D^{20} = 1.4263$
2. 72—76° . . . . .	23.6 г	$n_D^{20} = 1.4308$
3. 76—80° . . . . .	2.3 г	$n_D^{20} = 1.4344$
4. Остаток . . . . .	2.3 г	

23.3 г фракции 72—76° восстановлены в токе водорода платинированным углем и дали предельного характера катализат (21.5 г), имевший  $n_D^{19} = 1.4122$ . Затем он был подвергнут дегидрированию при 300° и продукт дегидрогенизации показал рефракцию  $n_D^{20} = 1.4160$ . Очищенный олеумом для удаления образовавшегося бензола полученный углеводород (14.2 г) кипел 71.5—72.5°/755 мм, имея  $n_D^{20} = 1.4089$ ,  $d_4^{20} = 0.7445$ ;  $M_D = 27.92$ ; вычислено для  $C_6H_{12}$  27.71.

После однократного проведения этого углеводорода над платинированным силикагелем в токе водорода при 275° со скоростью пяти капель в минуту достигается полное размыкание его цикла. Катализат имел  $n_D^{20} = 1.3749$  и после перегонки над натрием обладал константами: т. к. 61.5—63.5°/760 мм,  $n_D^{20} = 1.3748$ ,  $d_4^{20} = 0.6584$ ;  $M_D = 29.94$ ; для  $C_6H_{14}$  требуется 29.91.

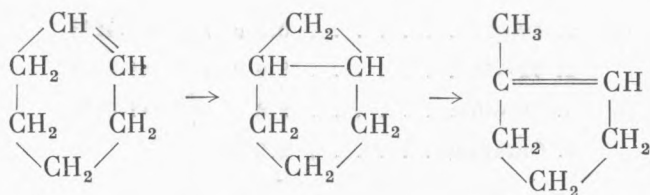
Силикагель уже при однократном проведении над ним циклогексена при 450° вызывает почти полное превращение его в метил-циклопентен. Опыты с силикагелем были повторены несколько раз и с тем же положительным результатом. Если вести контактирование циклогексена при низшей температуре 400°, то фракция 72—76° из полученного конденсата имеет несколько высшую рефракцию  $n_D^{17} = 1.4338$ , но процесс идет в том же направлении. Что касается продуктов уплотнения, то их образуется очень немного, и главная часть отгоняется в пределах 200—250°, имея  $n_D^{20} = 1.500$ .

1-метил-циклогексен-3 (т. к. 102—102.8°/741 мм,  $n_D^{20} = 1.4412$ ) в контакте с окисью алюминия и силикагелем ведет себя совершенно так же, как и циклогексен. В опыте с силикагелем при 450° конденсат, состоящий из продукта превращения, дал главную фракцию 92—105°,  $n_D^{19} = 1.4340$ , которая после восстановления над платиной превратилась в гидрированный катализат, имевший  $n_D^{20} = 1.4168$ . Дегидрогенизацией его получен продукт с  $n_D^{20} = 1.4321$ , который был промыт олеумом для удаления образовавшегося толуола, а оставшийся в чистом виде углеводород показал константы\*, свойственные диметил-циклопентану: т. к. 92—95°/755 мм,  $n_D^{20} = 1.4130$ ;  $d_4^{20} = 0.7508$ ;  $M_D = 32.58$ ; теория для  $C_7H_{14}$  требует 32.33. Отсюда следует, что непосредственным продуктом превращения метил-циклогексена является диметил-циклопентен, который после гидрирования дал нам диметил-циклопентан.

После двух проведенных полученного нами диметил-циклопентана над платинированным силикагелем в токе водорода при 275° со скоростью пять капель в минуту катализат имел  $n_D^{20} = 1.3904$  и после перегонки над натрием обладал следующими свойствами: т. к. 86.0—93.0°/761 мм;  $n_D^{20} = 1.3900$ ,  $d_4^{20} = 0.6891$ ;  $M_D = 34.44$ ; теория для  $C_7H_{16}$  требует 34.53. Таким образом нами осуществлен переход от метил-циклогексена к диметил-циклопентану, а от него через диметил-циклопентан — к смеси изомерных гептанов.

\* См. Beiestein, 5, 33, 34.

Механизм изомеризации циклогексена, под влиянием контакта, можно представить себе так:



т. е. через промежуточное образование бицикло-(0.1.3)-гексана; такую же схему превращения надлежит принять и для изомеризации метилциклогексена в диметил-циклопентен. С точки зрения химической стойкости приходится признать, что молекула циклогексена менее устойчива в условиях соприкосновения ее с нагретой поверхностью окиси алюминия или силикагеля, чем молекулы метилциклопентена.

Для того, чтобы убедиться в прочности неопредельной кольчатой системы циклопентена, мы провели 23 г циклопентена, — т. к.  $45.5-46^\circ/777$  мм;  $n_D^{16} = 1.4255$ ;  $n_D^{20} = 1.4229$ , — полученного дегидратацией циклопентанола окисью алюминия при  $320^\circ$ , над этой же окисью при  $450^\circ$  с такой скоростью, как в вышеизложенных опытах. Полученный конденсат (22.8 г) при фракционировке не изменил ни точки кипения, ни лучепреломления: т. к.  $45-46^\circ/776$  мм,  $n_D^{16} = 1.4255$ . Такой точно результат получился и в контакте циклопентена с силикагелем: т. к.  $44.5-45^\circ/750$  мм,  $n_D^{20} = 1.4229$ .

Только циклогексен так легко изомеризуется в неопредельный цикл с пятью атомами углерода.

В этом отношении интересно было посмотреть, как будет вести себя в описанных условиях контактирования циклогексан ( $n_D^{20} = 1.4269$ ). Он оказался совершенно стойким: при проведении со скоростью 3—3.5 г в час при  $450^\circ$  как над окисью алюминия, так и над силикагелем, циклогексан нисколько не изменился: т. к.  $80.5-81^\circ/750$  мм,  $n_D^{20} = 1.4269$ .

Таким образом стало ясно, что только неопредельный характер циклогексена делает его мало устойчивым углеводородом, тогда как такой же характер циклопентена не мешает ему оставаться прочным соединением при повышенной температуре в контакте с окисью алюминия и с силикагелем.

Окись хрома и циклогексен. Испытана была чистая зеленая окись хрома, осажденная аммиаком из азотнокислого хрома, высушенная и предварительно нагретая в токе углекислоты до  $450^\circ$ . При этой температуре поставлено несколько опытов, и все они приводили к одному и тому же результату. Циклогексен ( $n_D^{17} = 1.4480$ ) вводился многократно в контакт с окисью хрома со средней скоростью 5 г в час. С каждым проведением у конденсата повышалась рефракция и замечалось выделение водорода:  $n_D^{21} = 1.4592$ ; 1.4671; 1.4748; 1.4832.

После четвертого проведения конденсат встряхивался с равным объемом 80% серной кислоты для удаления следов оставшегося неизменным циклогексена, промывался водой, высушивался хлористым кальцием и фракционировался над натрием. За исключением очень небольшого остатка углеводород перешел при  $77-78^\circ/745$  мм и показал рефракцию  $n_D^{21} = 1.4900$ , т. е. состоял по преимуществу из бензола и содержал небольшую примесь циклогексана. Немногим менее активно, но в том же направлении ведет процесс окись хрома при  $400^\circ$ .

Окись хрома и 1-метилциклогексен-3. Этот углеводород ( $n_D^{20}=1.4412$ ) в количестве 12 г после третьего проведения над окисью хрома при  $450^\circ$  дал конденсат с сильно повышенной рефракцией:  $n_D^{20}=1.4862$ . Полученный углеводород, промытый 80% серной кислотой, перешел при  $103-108^\circ$  в количестве 8 г и показал  $n_D^{20}=1.4843$ . 1-метилциклогексен-3 превращен главным образом в отвечающий ему ароматический углеводород (толуол), который затем целиком связан был обработкой двумя объемами моногидрата. Небольшой слой оставшегося углеводорода, около 1 г, перегнанный над натрием ( $100^\circ$ ), имел рефракцию  $n_D^{20}=1.4276$ , отвечающую метилциклогексану. Следовательно окись хрома ведет дегидрогенизацию метилциклогексена, которая сопровождается параллельной реакцией гидрогенизации небольшой части молекул его насчет выделяющегося при дегидрогенизации водорода.

Циклогексан и окись хрома. В последнее время было установлено<sup>(3)</sup>, что окись хрома, предварительно прогретая в токе водорода при  $450^\circ$ , в зависимости от метода ее приготовления является более или менее активным катализатором дегидрогенизации циклогексана. Поэтому важно было узнать, как же ведет себя циклогексан при контактировании с окисью хрома, не подвергнутой такому предварительному восстановлению водородом. Выше было показано, что такая окись хрома интенсивно дегидрирует циклогексен и метилциклогексен до бензола и толуола.

Циклогексан ( $n_D^{20}=1.4269$ ) в количестве 9.3 г проведен со скоростью 4.5 г в час при  $450^\circ$ . Полученный конденсат (8.9 г) при перегонке над натрием перешел при  $80-80.5^\circ/746$  мм, имея  $n_D^{20}=1.4283$ , что указывает на почти полное отсутствие дегидрогенизации циклогексана окисью хрома, не подвергнутой предварительно нагреванию в токе водорода.

Циклопентен и окись хрома. Циклопентен ст. к.  $45.5-46^\circ/777$  мм и  $n_D^{20}=1.4229$  в количестве 9.7 г контактирован в тех же условиях и получен конденсат, 7.5 г, кипевший над натрием  $43.5-44.5^\circ/745$  мм; показатель рефракции его  $n_D^{20}=1.4251$ . Циклопентен так же, как и циклогексан, весьма стойко ведет себя в контакте с окисью хрома при  $450^\circ$ .

Лаборатория органической химии  
им. академика Н. Д. Зелинского.  
Московский государственный университет.

Поступило  
9 V 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Иноуэ, Bull. Chem. Soc. Japan, I, 219 (1926). <sup>2</sup> Зелинский, Казанский и Платэ, ЖОХ, 4, 168 (1934); Ber., 66, 1415 (1933); Зелинский и Казанский, ДАН, 168 (1934). <sup>3</sup> Lazier Vaughen, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 3080 (1932); Баландин и Брусов, ЖОХ, 7, 18 (1937); ZS. physik. Chem., Abt. B., 34, 96 (1936); Молдавский, Камушери Лившиц, ЖОХ, 7, 131 (1937); Taylor, Jédđanarali, Bull. Soc. Chim. Belgique, 47, 162 (1938).