

Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Ф. ПЛАТЭ и Э. Э. ГОЛЬДМАН

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 2.6-ДИМЕТИЛОКТАНА
В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ**

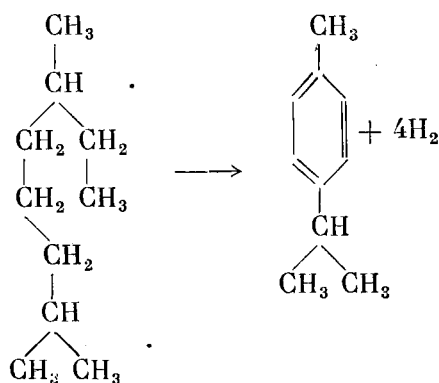
(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 11 II 1939)

Общеизвестна способность производных 2.6-диметилоктана (преимущественно кислородных) циклизоваться с образованием производных пара-ментана. Так, цитронеллаль под влиянием кислот легко переходит в изопулегол⁽¹⁾, гераниол—в терпингидрат и в α -терпинеол⁽²⁾, нерол—также в терпингидрат и т. д.

Интересно было посмотреть, как ведет себя сам 2.6-диметилоктан при нагревании в контакте с платинированным активным углем, т. е. в условиях, в которых, как было показано нами ранее⁽³⁾, парафиновые углеводороды циклизируются, частично превращаясь в гомологи бензола.

2.6-диметилоктан был приготовлен гидрированием аллооцимена и разложением гидразона цитраля по Кижнеру⁽⁴⁾. И в том, и в другом случае получились препараты 2.6-диметилоктана, весьма близкие по свойствам.

После пропускания 2.6-диметилоктана над платинированным углем наблюдалось заметное повышение рефракции катализата, что указывало на образование ароматического углеводорода. Он был извлечен серной кислотой, сульфопроизводное было переведено в бариевую соль и последняя оказалась по свойствам и составу отвечающей бариевой соли α -сульфокислоты пара-цимола⁽⁵⁾, т. е. реакция циклизации прошла, как и можно было ожидать, следующим образом:



Получение 2.6-диметил октана. Аллооцимен с темп. кип. 81—83° при 13 мм и n_D^{20} 1.5420 пропускался при 170° над никелем на асбесте в токе водорода; получен предельный продукт, не обесцвечивавший щелочного раствора перманганата и имевший такие свойства: темп. кип. 159—160° при 749.5 мм, n_D^{25} 1.4139, d_4^{25} 0.7280, MR 48.73, вычисл. для $C_{10}H_{22}$ MR 48.38.

Второй препарат 2.6-диметил октана получен из цитраля. Для этого в спиртовом растворе из него получен гидразон, который после отгонки спирта и высушивания твердым едким кали без предварительной перегонки в вакууме (для избежания образования пиразолинового основания) разлагался нагреванием с едким кали и платинированным углем. Разложение шло бурно при температуре масляной бани 140—168°. После промывания разбавленной соляной кислотой и высушивания хлористым кальцием полученный диеновый углеводород в присутствии никеля на асбесте прогидрирован в 2.6-диметил октан с темп. кип. 155—157° (749 мм), n_D^{17} 1.4170, d_4^{17} 0.7329, MR 48.74; MR, вычисл. для $C_{10}H_{22}$, —48.38.

Каталитическая циклизация 2.6-диметил октана. Реакция проводилась в обычном приборе—стеклянной трубке с платинированным углем, помещенной в электрическую печь, нагретую до 305—310°. Углеводород приливался по каплям из градуированной капельной воронки и проводился через трубку в медленном токе азота, предварительно пропущенного через нагретую до 430—450° трубку с восстановленной медью.

Катализат собирался в охлаждаемый льдом приемник и после двукратного проведения над катализатором имел коэффициент рефракции n_D^{27} 1.4214; серной кислотой, содержащей 3% SO_3 , из него извлекалось 10% ароматического углеводорода. Сернокислотный раствор нейтрализовался карбонатом бария, выпавший осадок кипятился многократно с горячей водой, отфильтрованный горячий раствор упаривался до начала кристаллизации бариевой соли сульфокислоты. Кристаллы отделялись, перекристаллизовывались из горячей воды, высушивались на фильтровальной бумаге, и в них определялось содержание кристаллизационной воды:

навеска соли 0.2050 г содержала 0.0152 г H_2O , т. е. 7.41%,
вычислено % H_2O для $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ —8.75%.

Навеска соли высушивалась при 140°, и в обезвоженной соли определялось содержание бария:

навеска 0.1876 г соли содержала Ba 0.0463 г, т. е. 24.58%,
вычислено Ba для $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ —24.33%.

В о д ы. При дегидрогенизации 2.6-диметил октана над платинированным углем при 305—310° происходит частичное превращение его в пара-цимол.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского
Московского государственного
университета.

Поступило .
21 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Tiemann u. Schmidt, Ber., 29, 913 (1896); 30, 27 (1897). ² Bergtram u. Gildemeister, Journ. pr. Ch., 49, 194 (1894). ³ Казанский и Плата, ЖОХ, VII, 328 (1937). ⁴ ЖРФХО, 43, 960 (1911). ⁵ Claus, Ber., 14, 2142 (1881); Kraut, Lieb. Ann., 192, 225 (1878).