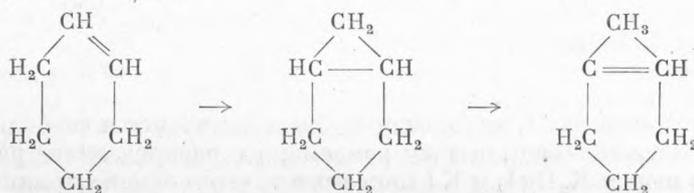


Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ, акад. и Ю. А. АРБУЗОВ

КОНТАКТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МЕНТЕНА

Недавно мы показали⁽¹⁾, что циклогексен в контакте с окисью алюминия и силикагелем при 400 и 450° изомеризуется в метил-циклопентен. В этих же условиях и 1-метил-циклогексен-3 изомеризуется в диметил-циклопентен. Для объяснения механизма этих превращений мы предложили следующую схему:



Следовало ожидать, что подобное превращение шестичленного непредельного цикла в непредельный пятичленный цикл будет происходить и у более сложно построенных производных циклогексена.

Нас интересовало распространить это наблюдение на моноциклические терпеновые углеводороды, содержащие шестичленный непредельный цикл, а также и на бициклические предельные терпеновые углеводороды, содержащие тетраметиленовый цикл (пINAN) и триметиленовый цикл (каран, туйан).

В первую очередь нами были проведены опыты по контактному превращению ментена.

p-ментен-3 был получен дегидратацией *l*-ментола силикагелем при 325° и обладал следующими константами: t° кип. 166—168°/735 мм, $n_D^{20} = 20.1.4527$; $d_4^{20} = 0.8161$; $[\alpha]_D = +9.56^{\circ}$.

Ментен (55.7 г) вводился в контакт с силикагелем при 375° со скоростью 6 г/час (внутренний диаметр реакционной трубки 15 мм; длина слоя силикагеля 60 см). Полученный конденсат (54.6 г) фракционировался над натрием и разделен был на две части:

- 1) 150—164° 22.0 г,
- 2) 164—172° 29.2 ».

Фракция 164—172° была вновь контактирована при тех же условиях. Из полученного конденсата (28.5 г) фракционировкой была собрана главная часть (26 г), перегнавшаяся в пределах 150—172°.

Фракция 150—164° от первого контактирования и фракция 150—172° от второго контактирования были соединены и продукт фракционировался над натрием; были получены такие фракции:

- 1) 150—158° 5.7 г $n_D^{25} = 1.4414$,
- 2) 158—165° 30.6 » $n_D^{25} = 1.4470$,
- 3) 165—170° 9.6 « $n_D^{25} = 1.4511$,
- 4) Остаток.

Основная фракция 158—165° обладала неопредельным характером и, как и в предыдущей работе, для выяснения химической природы она в количестве 30.4 г была подвергнута гидрированию на платинированном угле при 170°. Полученный предельного характера катализат (27.7 г) показал $n_D^{25} = 1.4302$. Так как в этом катализате гидрирования должно было содержаться некоторое количество неизмененного ментана, то этот катализат был подвергнут дегидрогенизации платинированным углем при 300°. Получено 25.8 г катализата, обладавшего значительно повышенным коэффициентом лучепреломления: $n_D^{25} = 1.4455$. Для удаления из катализата дегидрогенизации цимолы, он был обработан равным объемом 5%-го олеума, а оставшийся углеводород промыт, высушен и перегнан над натрием. Получено 17.4 г углеводорода с t° кип. 154.5—161.5/746 мм, $n_D^{20} = 1.4301$; $d_4^{20} = 0.7830$. $MR_D = 46.25$; вычислено для $C_{20}H_{20}$ 46.18.

Приведенные константы показывают, что, исходя из ментана, мы получили путем контактных превращений в конечном итоге пентаметиленовые углеводороды $C_{10}H_{20}$, которые образовались гидрированием циклопентановых углеводородов $C_{10}H_{18}$, представляющих непосредственный продукт контактной изомеризации ментана.

Во втором опыте после двукратного контактирования ментана (26.7 г) силикагелем при 400° мы выделили главную фракцию 150—165° (23.4 г) с показателем преломления $n_D^{20} = 1.4510$. Эта фракция в количестве 21.6 г была восстановлена на платинированном угле при 165°. Катализат гидрирования (20.4 г) имел $n_D^{20} = 1.4349$. После дегидрогенизации его тем же контактом при 300° было получено 18.6 г продукта, показавшего $n_D^{20} = 1.4472$. Оставшийся после обработки катализата олеумом углеводород был промыт, высушен и перегнан над натрием. Получено 11.8 г углеводорода с t° кип. 157—162°/749 мм; $n_D^{20} = 1.4308$; $d_4^{20} = 0.7820$; $MR_D = 46.38$; теория для $C_{10}H_{20}$ требует 46.18.

Размыкание пентаметиленового цикла. После двух проведенных продуктов с t° кип. 157—162° в токе водорода над платинированным силикагелем при 300° со скоростью 5 капель в минуту был получен катализат, обладавший $n_D^{21} = 1.4243$. Этот катализат был обработан олеумом для удаления образовавшихся при контактировании с платинированным силикагелем ароматических углеводородов, а оставшийся продукт промыт, высушен и перегнан над натрием: t° кип. 144—161°/743 мм; $n_D^{20} = 1.4198$; $d_4^{20} = 0.7535$; $MR_D = 47.73$ (требуется для $C_{10}H_{22}$ 48.38).

Таким образом, гидрированием пентаметиленовых углеводородов $C_{10}H_{20}$ нами получена смесь изомерных деканов. Несколько пониженная молекулярная рефракция объясняется тем, что гидрогенизационное размыкание циклопентановых углеводородов сопровождается и побочным еще процессом дальнейшего более глубокого расщепления образовавшихся парафиновых углеводородов.

Третий опыт контактного превращения ментена на силикагеле был проведен при 450°. В этом опыте после двух проведенных ментена (30.3 г) над силикагелем был получен конденсат (25.6 г), имевший $n_D^{21} = 1.4520$, который фракционировкой был разделен на следующие части:

- 1) До 150° 4.5 г $n_D^{21} = 1.4439$,
- 2) 150—165° 12.4 » $n_D^{21} = 1.4522$,
- 3) 165—170° 3.9 » $n_D^{21} = 1.4611$,
- 4) Небольшой остаток.

Таким образом, в опыте при 450° конденсат кипел в более широких пределах, чем в опытах при 375 и 400°, и здесь кроме основной фракции 150—165° получалась в сравнительно значительном количестве низкокипящая фракция.

Фракция 150—165° была прогидрирована на платинированном угле. Гидрированный продукт (11.1 г) имел $n_D^{20} = 1.4361$. После дегидрирования его при 300° получено 10.8 г углеводорода, показавшего $n_D^{20} = 1.4445$. Очищенный олеумом от цимола углеводород (7.1 г) имел t° кип. 155—162°/751 мм, $n_D^{20} = 1.4302$; $d_4^{20} = 0.7811$; $MR_D = 46.37$; теория требует для $C_{10}H_{20}$ 46.18.

Константы этого продукта почти совпадают с константами смеси пентаметиленовых углеводородов, полученной в вышеприведенных опытах.

Низкокипящая фракция (4.5 г) была также прогидрирована и катализат гидрирования обладал $n_D^{21} = 1.4291$. После дегидрирования этого катализата, при 300° был получен продукт, имевший $n_D^{20} = 1.4358$. Катализат дегидрирования был обработан олеумом, а оставшийся углеводород промыт, высушен и перегнан над натрием. Получено 1.5 г углеводорода, перешедшего до 150° и имевшего рефракцию $n_D^{20} = 1.4214$.

Вышеприведенные данные не оставляют сомнения в том, что этот продукт состоит по преимуществу из смеси парафиновых углеводородов.

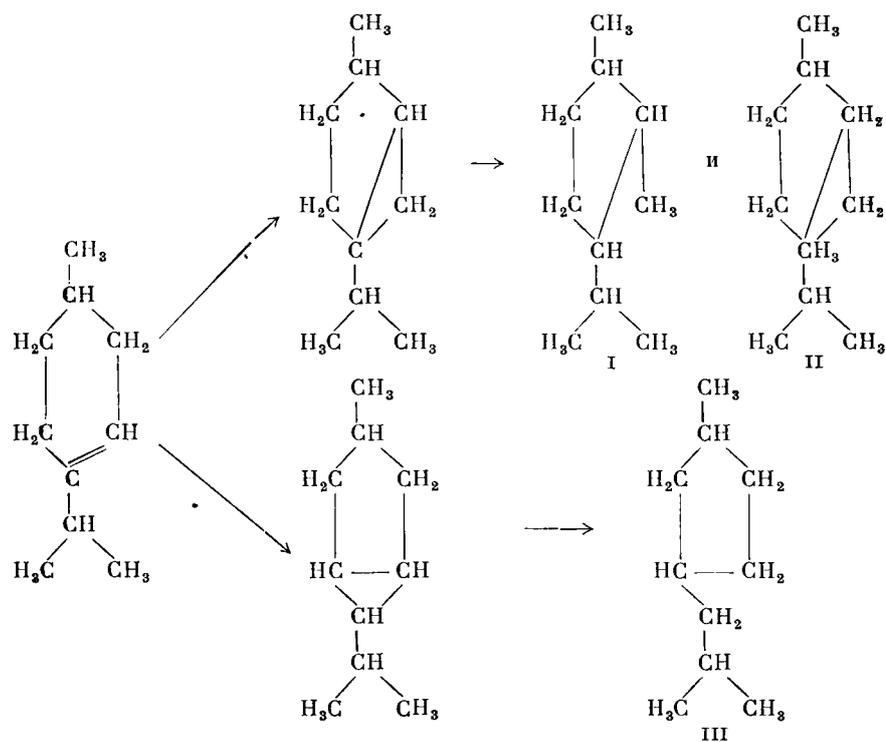
Следовательно при контактировании ментена на силикагеле наряду с изомеризацией его в циклопентеновые углеводороды происходит и частичное размыкание неопределенного шестичленного цикла с образованием неопределенных углеводородов жирного ряда.

Что касается строения циклопентановых углеводородов $C_{10}H_{20}$, полученных нами из *p*-ментена-3 путем последовательных контактных превращений, то теоретически можно ожидать образования из этого ментена трех изомерных насыщенных пентаметиленовых углеводородов (I, II, III). Так как несомненно, что при контактировании ментена на силикагеле при 375—450° может происходить и перемещение двойной связи, то возможно образование и других изомерных пентаметиленовых углеводородов (см. формулы на стр. 545).

Из этих углеводородов в литературе описан только 1,2-диметил-3-изопропил-циклопентан⁽¹⁾, полученный синтетическим путем⁽²⁾, а также, повидимому, получающийся при контактном гидрировании туйена^(3,4) туйяна⁽⁴⁾, сабинена⁽⁵⁾ и из продукта присоединения бромистого водорода к туйану⁽⁶⁾.

1,2-диметил-3-изопропил-циклопентан, приготовленный Б. А. Казанским каталитическим разложением туйа-метил-иден-гидразина, имеет следующие константы: t° кип. 159—160.5°/757 мм, $n_D^{21} = 1.4328$; $d_4^{21} = 0.7877$.

Исследование превращения терпеновых углеводородов на окисных контактах нами продолжается.



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

Поступило
2 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов, ДАН, XXIII, 793 (1939). ² Б. А. Казанский, Ber., 62, 2205 (1929); см. также Godchot et Tabury, C. r., 156, 472 (1913); Vl. soc. chim. [4], 13, 601 (1913); Godchot, C. r., 172, 686 (1921). ³ Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, 36, 768 (1904). ⁴ Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский, Ber., 60, 1096 (1927). ⁵ Richter u Presting, Ber., 64, 874 (1931). * Н. М. Кижнер, ЖРФХО, 44, 1759 (1912).