

С. Р. СЕРГИЕНКО

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ИЗОАМИЛБЕНЗОЛА

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 11 IV 1940)

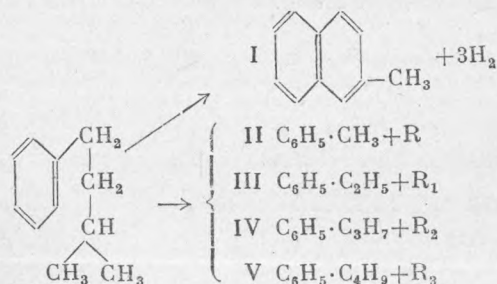
Открытая Казанским и Платэ (1) и независимо от них Молдавским, Камушер и Кобыльской (2) реакция каталитической циклизации алифатических углеродов в ароматические изучается очень интенсивно последние 2—3 года.

В настоящее время уже опубликован ряд работ по каталитической циклизации как индивидуальных углеводородов (парафинов и олефинов) (3,4), так и смесей различных гомологов парафинов и олефинов [различные фракции синтина (5, 6, 7)]. Представляло интерес изучить способность к циклизации гомологов бензола, боковая цепь которых содержит не меньше 4 атомов углерода.

Отношение к каталитической циклизации первого представителя гомологов бензола, способного к дальнейшей циклизации, —бутилбензола, было изучено Молдавским с сотрудниками (2); они показали, что при температуре около 472° и скорости пропускания 6 мл/час над окисью хрома, *n*-бутилбензол на 12% превращается в нафталин, т. е. происходит дальнейшая циклизация в полициклическую систему.

Мы изучали способность к каталитической циклизации изоамилбензола. Опыты велись при 475° в присутствии катализатора (окись хрома, отложенная на окиси алюминия), промотированного соединениями элементов 8-й группы, а также в присутствии Pt на угле при 320—325°. В обоих случаях катализат состоял из трех фракций: I—низшие гомологи бензола (C₆H₅CH₂, C₆H₅C₂H₅, C₆H₅—C₃H₇ и др.), образовавшиеся путем расщепления боковой цепи, II—неизменный изоамилбензол и III—β-метилнафталин, возникший в результате циклизации исходного изоамилбензола.

Этот процесс циклизации, осложненный крекингом боковой цепи, можно выразить следующей схемой:



Непредельные осколки молекул R, R₁, R₂ и R₃ могут гидрироваться в момент рождения водородом, выделяющимся при первой реакции, купелироваться с образованием насыщенного углеводорода R—R или, наконец, алкилировать ароматическое ядро.

Интересно отметить, что ни бензола, ни нафталина не удалось обнаружить в продуктах реакции; это указывает на большую прочность связи метильной группы с бензольным или нафталиновым ядром. О наличии реакции метилирования бензола в условиях каталитической дегидрогенизации свидетельствуют наблюдения Зелинского и Шуйкина⁽⁸⁾ по образованию толуола из циклогексана при 350° в присутствии Ni на Al₂O₃. В дальнейшем мы ставим своей задачей выяснить, идет ли алкилирование бензольного ядра в наших условиях, т. е. образуются ли в этих условиях двух- и трехзамещенные гомологи бензола.

Экспериментальная часть

Изоамилбензол был синтезирован действием металлического Na на смесь бромбензола и изоамилбромида⁽⁹⁾. Реакция велась в отсутствии растворителя⁽¹⁰⁾ и с непрерывным перемешиванием реакционной массы механической мешалкой. Бромбензол и металлический Na брались с 35%-ным избытком. Сначала реакция велась на холоду, а затем реакционная смесь нагревалась почти до кипения в течение 25—30 часов.

Такое видоизменение в проведении синтеза позволило значительно повысить выход изоамилбензола; так, в двух синтезах выход фракции с т. кип. 194—204° составил 63,6 и соответственно 64,75% от теории в пересчете на изоамилбромид. После тщательной фракционировки и многократного кипячения с металлическим Na был выделен изоамилбензол (выход 47,22%) с т. кип. 195,8—197,2°/753,8 мм; $d_4^{20} = 0,8529$; $n_D^{20} = 1,4858$ и $MR_D = -49,80$; вычислено для C₁₁H₁₆ 48,40.

Дьякова и Лозовой⁽¹⁰⁾ приводят для него следующие данные: т. кип. 194—195°/755,5 мм; $d_4^{20} = 0,8550$ и $n_D^{20} = 1,4853$. Трубка с катализатором нагревалась в горизонтальной печи типа Гергеуса с магнитным прерывателем завода Динамо.

Диаметр трубки 13 мм, длина слоя катализатора 30 см и вес катализатора 13,5 г. Перед началом работы катализатор прогревался 5—7 час. в токе азота до 475°, а затем начинали пропускать над катализатором изоамилбензол. Углеводород подавался в каталитическую трубку со скоростью 5,0 мл/час при помощи автоматической бюретки. Транспортирующим газом служил азот; температура опыта 475°. Пропущено над катализатором 38,5 мл изоамилбензола, получено 34,0 мл катализата с $n_D^{20} = 1,5258$. Потери составляют 11,69% по объему, если же учесть увеличение удельного веса катализата по сравнению с исходным углеводородом, а также потери за счет выделяющегося водорода, то истинные потери составят всего 5—8% (весовых).

Катализат был перегнан с 50 см дефлегматором Вигре. Результаты перегонки 31,6 г катализата следующие:

I фр.	90—150°	n_D^{20}	1,4947	7,5 г	} 32,28%
II »	150—190°	n_D^{20}	1,4945	2,7 г	
III »	190—205°	n_D^{20}	1,5015	11,12	35,44%
IV »	205—220°	n_D^{20}	1,5247	4,1 г	} 32,28%
V »	220—237°	n_D^{20}	1,5960	5,5 г	
Остаток				0,6 г	

I и II фракции представляют собой смесь продуктов, образовавшихся в результате отрыва части боковой цепи (см. схему II, III, IV и V). Из I фракции были выделены две более узкие фракции: 1) с т. кип. 109—117°, n_D^{20} 1,4970 и 2) с т. кип. 134—144° и n_D^{20} 1,4903. Нитрованием фракции 109—117°⁽¹¹⁾ удалось получить кристаллический продукт, который после двух перекристаллизаций из спирта плавился при 69,5—70°, т. е. представлял собой динитротолуол.

Фракция с т. кип. 134—144° была окислена⁽¹²⁾ перманганатом калия, причем из продуктов окисления была выделена только бензойная кислота (т. пл. 121—120°).

II фракция (т. кип. 150—190°) ближе не исследовалась, но, судя по температуре кипения и показателю рефракции, в ней могут содержаться *n*-пропилбензол (т. кип. 157—159°) и *n*-бутилбензол (т. кип. 180°); если же идет реакция алкилирования ядра, то не исключено присутствие и полизамещенных бензола.

III фракция (190—205°) представляет собой неизменный изоамилбензол с примесью β-метилнафталина.

В IV фракции (205—220°) можно было подозревать наличие нафталина (т. кип. 248°), однако, даже при охлаждении до—20° из раствора не выделялись кристаллы. С целью окончательного доказательства отсутствия в этой фракции нафталина она была обработана пикриновой кислотой; получен пикрат, который после двух перекристаллизаций из спирта выкристаллизовался в виде длинных светложелтых игл с т. пл. 117—117,5°.

В литературе приведена температура плавления пикрата β-метилнафталина 116—117°⁽¹³⁾. Никакого другого пикрата обнаружить не удалось. Анализ пикрата:

11,23 мг вещества, 22,77 мг CO₂, 3,60 мг H₂O
 найдено в %: С 55,30, Н 3,59,
 вычислено в %: С 55,00, Н 3,50.
 3,58 мг вещества, 0,355 мл N (21°, 762 мм)
 найдено в %: N 11,54,
 вычислено в %: N 11,32.

Таким образом, никаких указаний на образование нафталина мы не нашли.

Основная часть фракции V (220—237°) перегонялась при 237—240° и закристаллизовывалась при 28°, по литературным данным⁽¹⁴⁾ β-метилнафталин имеет т. кип. 241—242° и т. пл. 37—38°.

Анализ дал следующие результаты:

7,35 мг вещества, 24,90 мг CO₂, 4,80 мг H₂O
 10,35 мг » 35,49 мг CO₂, 6,71 мг H₂O
 C₁₁H₁₀ { найдено в %: С 92,30, 92,73; Н 7,31, 7,25
 вычислено в %: С 92,96; Н 7,0.

Получен пикрат обработкой пикриновой кислотой этой фракции; т. пл. 117—117,5°.

Анализ пикрата дал следующие результаты:

9,68 мг вещества, 19,60 мг CO₂, 3,157 мг H₂O
 14,65 мг » 29,63 мг CO₂, 4,700 мг H₂O
 найдено в %: С 55,22; 55,16; Н 3,65; 3,59,
 вычислено в %: С 55,00; Н 3,50.
 3,21 мг вещества, 0,346 мл (22°, 762 мм).
 4,57 мг » 0,455 мл (19°, 742 мм).
 найдено в %: 11,42; 11,36,
 вычислено в %: 11,32.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что в условиях наших опытов изоамилбензол циклизовался с последующей дегидрогенизацией бициклического ядра до β -метилнафталина, приблизительно на 25—30% (по данным, полученным при перегонке). Наряду с циклизацией изоамилбензола имеет место также реакция крекинга боковой цепи его с образованием низших гомологов изоамилбензола (от толуола до бутилбензола).

Было также испытано отношение изоамилбензола к катализатору Зелинского: платинированный активный уголь.

В стеклянную трубку диаметром 11 мм загружали 8,5 г платинированного угля (23% Pt), длина слоя катализатора 40 см. Изоамилбензол пропусклся над катализатором со скоростью 2—3 мл/час при 320—325°.

Полученный катализат с n_D^{20} 1,4950, в количестве 14,0 г перегонялся:

I фр.	150—190°	1,5 г	10,7%	n_D^{20}	1,4811
II »	190—200°	11,3 г	80,7%	n_D^{20}	1,4870
Остаток		1,1 г	8,0%	n_D^{20}	1,5715

При обработке остатка спиртовым раствором пикриновой кислоты был получен пикрат с т. пл. 116—117°.

Следовательно, и в присутствии платинового катализатора идет циклизация изоамилбензола с образованием β -метилнафталина. Однако здесь, вследствие более мягких условий реакции, расщепления боковой цепи изоамилбензола почти не наблюдается (I фракция перегоняется при 180—190°, а от 150 до 180° перегонялось всего несколько капель), а процесс циклизации идет в значительно меньшей степени, чем в первом случае.

Выводы. 1. Показано, что в присутствии катализаторов дегидрогенизации (платинированный уголь и окись хрома на окиси алюминия, промотированная соединениями элементов 8-й группы) идет циклизация изоамилбензола с образованием β -метилнафталина.

2. Наряду с циклизацией изоамилбензола имеет место также крекинг боковой цепи его, в результате которого образуются гомологи бензола, стоящие между бензолом и изоамилбензолом (толуол-бутилбензол). Процесс этот усиливается с повышением температуры.

3. Образование бензола и нафталина в условиях опыта не обнаружено, что указывает на значительно большую прочность связи метильной группы с бензольным или нафталиновым ядром по сравнению с более длинными боковыми цепями (этил, пропил и т. д.).

4. Изоамилбензол циклизуется значительно легче, чем *n*-бутилбензол (приблизительно в 2—2,5 раза), что объясняется наличием у него двух возможностей замыкания (две метильные группы на конце боковой цепи с одинаковой вероятностью могут образовать новый шестичленный цикл).

Отделение академика Н. Д. Зелинского
Института органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
13 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Казанский и Плате, ЖОХ, 7, 328 (1937). ² Молдавский, Камушер и Кобыльская, ЖОХ, 7, 169 (1937). ³ Goldwasser a. Taylor, Jour. Am. Chem. Soc., 61, 1766 (1939). ⁴ Pitkethly a. Steiner, Trans. Farad. Soc., 35, 979 (1939). ⁵ Ноог и др., Trans. Farad. Soc., 35, 993 (1939). ⁶ Каржев, Северьянова, Хим. тв. топлива, 7, 559 (1936). ⁷ Koch, Brennstoff-Chemie, 20, № 1, 1—9 (1939). ⁸ Зелинский и Шуйкин, ДАН, III, 255 (1934). ⁹ Tollens, Fittig, Ann., 131, 313 (1864). ¹⁰ Дьякова и Лозовой, ЖОХ, 11, 28. ¹¹ Beilstein, K. Meberg, Ann., 155, 13 (1870). ¹² Ullmann, Uzbashian, Ber., 36 (1903). ¹³ Camigian, Ber., 11, 272 (1936). ¹⁴ Wichelhang, Ber., 24, 3920 (1891).