

Е. С. ПОКРОВСКАЯ и Т. Г. СТЕПАНЦЕВА

ОБ УГЛЕВОДОРОДАХ РЯДА ЦИКЛОГЕКСИЛИНДАНА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 29 VIII 1946)

Углеводороды ряда индана мало изучены по сравнению с углеводородами других рядов. Известны главным образом, инданы с боковыми цепями в пятичленном цикле. Углеводороды этого ряда с заместителями в ароматическом ядре очень немногочисленны. Значительную часть известных инданов составляют его фенильные и бензиновые производные, которые следует отнести к полициклическим ароматическим углеводородам.

Из числа алкилинданов были получены некоторые метил-, этил-, пропил- и бутилинданы и изооктилиндан. Высокомолекулярные алкилинданы почти совершенно не изучены: известен лишь *n*-гексадецилиндан⁽¹⁾. Углеводороды же этого ряда с нафтеновыми боковыми цепями в литературе не описаны. Поэтому нам представлялось интересным синтезировать циклогексильные производные этого ряда, содержащие нафтеновые циклы в ароматическом ядре.

В настоящей работе описаны получение и свойства циклогексил-индана, дициклогексил-индана и трициклогексил-индана. Все указанные углеводороды были получены алкилированием индана циклогексеном в присутствии хлористого алюминия.

Индан получают из индена в результате гидрирования двойной связи в пятичленном цикле. Этот синтез описан у нескольких авторов: удачное проведение его зависит от подбора катализатора и условий гидрирования, при которых, наряду с восстановлением двойной связи в пятичленном цикле, ароматическое ядро оставалось бы незатронутым. Для этой цели Браун, Аркушевский и Келер⁽²⁾ применяли гидрирование при обыкновенном давлении и обыкновенной температуре в присутствии хлористого палладия. Браун и Киршбаум⁽³⁾ вели ту же реакцию с никелем под давлением 10—15 атм, а Мусаев и Гальперн⁽⁴⁾ — с медным катализатором при 100—150 атм и температуре 300°. У Сабатье и Мюра⁽⁵⁾ есть общее указание, что гидрирование двойной связи в присутствии ароматического ядра проходит удачно при температуре выше 200° над мало активным никелевым катализатором и что подходящей активностью обладает никель, восстановленный из окиси при температуре между 300 и 400°. Падоа и Фабри⁽⁶⁾ провели гидрирование индена в индан над никелем при 200°. Способ приготовления катализатора ими не указан.

Воспользовавшись вышеупомянутыми общими указаниями, мы приготовили катализатор, восстановив обыкновенную продажную окись никеля при 380°, и провели гидрирование индена при 215—220°. После трехкратного пропуска индена над катализатором был получен индан с небольшой примесью индена и совершенно свободный от гидриндана.

⁴ ДАН СССР, т. LV, № 9

После перегонки над металлическим натрием индан был получен в чистом виде и имел т. кип. $178,5^{\circ}\text{C}$ при 765 мм, $d_4^{20} = 0,9638$ и $n_D^{20} = 1,5385$, что хорошо совпадает с литературными данными (?): т. кип. $177,5-178,5^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,9639$ и $n_D^{20} = 1,5383$.

Алкилирование индана циклогексаном в присутствии хлористого алюминия производилось в стеклянной реакторе при быстром перемешивании и охлаждении льдом.

В результате алкилирования при молярном соотношении индан: циклогексен = 2:1 были получены продукты реакции, кипящие в

вязкость в сантипуазах циклогексил-индана и дициклогексил-индана

Температура, $^{\circ}\text{C}$	20	50	60	70	80	90	100
Циклогексилиндан	15,30	4,96	—	2,91	—	—	1,65
Дициклогексилиндан	—	547	166	72	35	20,9	13,4

пределах от 130° при 3 мм до 230° при 3 мм, из которых в результате тщательной фракционировки были выделены фракции: $130-131^{\circ}$ при 3 мм (с выходом около 25%) и $178-179^{\circ}$ при 3 мм (с выходом около 15%).

Первая фракция $130-131^{\circ}$ при 3 мм, бесцветное масло, застывала при температуре $2,5^{\circ}$, кристаллизуясь, и имела $d_4^{20} = 0,9877$; $d_4^{30} = 0,9807$; $n_D^{20} = 1,5460$; $MR_D = 64,02$; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ $MR_D = 63,40$.

Найдено %: С 89,82, 90,03; Н 10,04, 0,99; $M = 191$ и 194 .
Для циклогексиландана $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$
вычислено %: С 80,93; Н 10,07; $M = 200$.

Максимальная анилиновая точка углеводорода ниже -10° .

Для получения фракции $178-179^{\circ}$ при 3 мм в больших количествах была проведена конденсация индана с эквимолекулярным количеством циклогексана в вышеописанных условиях. Из продуктов этой реакции была выделена фракция с т. кип. $178-179^{\circ}$ при 3 мм (в количестве 34%), бесцветное прозрачное вещество, почти неподвижное при обыкновенной температуре, с $d_4^{50} = 0,9795$, $d_4^{60} = 0,9723$, $d_4^{20} = 1,0011$ (вычислено); $n_D^{20} = 1,5510$, $MR_D = 89,88$, для $\text{C}_{21}\text{H}_{30}$, вычислено $MR_D = 88,97$.

Найдено %: С 89,52, 89,46; Н 10,56, 10,53; $M = 280$ и 230 .
Для дициклогексиландана $\text{C}_{21}\text{H}_{30}$
вычислено %: С 89,29; Н 10,71; $M = 282$.

Можно отметить (см. таблицу) чрезвычайно большое увеличение вязкости с увеличением молекулы на одну циклогексильную группу, что вообще свойственно полициклическим углеводородам, содержащим нафтеновые циклы.

Другая фракция, выделенная из продуктов той же реакции, кипела при $230-240^{\circ}$ при 3 мм и после перегонки застыла в твердую, хрупкую стекловидную массу. В результате обработки этого вещества ацетоном были выделены белые кристаллы с т. пл. 115° . Это кристаллическое вещество хорошо растворимо на холоду в эфире, бензоле и петролейном эфире; труднее в этиловом спирте, кристаллизуется из ацетона.

Найдено %: С 88,45, 88,90; Н 10,97, 10,99; $M = 354$ и 359 .
Для трициклогексиландана $\text{C}_{27}\text{H}_{40}$
вычислено %: С 88,90; Н 10,97; $M = 364$.

Описанные выше углеводороды ряда циклогексил-индана интересно сопоставить с углеводородами ряда циклопентилтетралина, синтезированными ранее⁽⁸⁾. Мы имеем здесь интересный случай изомерии полициклических углеводородов. Циклогексилиндан $C_{15}H_{20}$

имеет пятичленное кольцо, конденсированное с ароматическим кольцом, и циклогексильное кольцо в виде боковой цепи ароматического ядра.

В циклопентил-тетралине $C_{15}H_{20}$ наоборот, шести-членное кольцо стоит на месте пятичленного кольца индана, и циклопентильная группа представляет собою боковую цепь в ароматическом цикле. Нафтеновые циклы этих двух углеводородов как бы обменялись местами. Циклопентил-тетралин имеет удельный вес $d_4^{20}=0,9948$ и показатель преломления $n_D^{20}=1,4410$, т. е. обе эти константы выше соответствующих констант циклогексил-индана.

Аналогичное соотношение можно проследить и для дициклогексилиндана $C_{21}H_{30}$ и дициклопентилтетралина

$C_{20}H_{28}$, различающихся между собой на одну группу CH_2 .

Дициклопентилтетралин имеет $d_4^{20}=1,0132$ и $n_D^{20}=1,5597$.

Трициклопентилтетралин $C_{25}H_{36}$, отличающийся от трициклогексил индана на две группы CH_2 , имеет почти одинаковую с ним т. пл. 116° .

Вязкость циклогексилинданов была определена в лаборатории П. И. Санина, за что выражаем ему нашу благодарность.

Институт горючих ископаемых
Академии Наук СССР

Поступило
29 VIII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. W. Schiessler and oth., Refiner, **22**, No. 11, 120 (1943). ² J. V. Braun-Z. Arkuzewski u. Z. Köhler, Ber., **51**, 291 (1918). ³ J. V. Braun u. Kirschbaum, Ber., **55**, 1880 (1922). ⁴ И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн, ЖПХ, **12**, 572 (1939). ⁵ P. Sabatier et M. Murat, Ann. Chim (9), **4**, 266 (1915). ⁶ M. Padoa, U. Fabris, Gazz. Chim. Ital., **39**, 327 (1909). ⁷ M. Doss, Constants of the Principal Hydrocarbons, 1943, p. 168. ⁸ Е. С. Покровская и Р. Я. Сущик, ЖОХ, **9**, 2291 (1939).