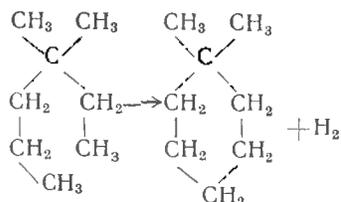


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН и М. И. БАТУЕВ

**ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С ЧЕТВЕРТИЧНЫМ АТОМОМ УГЛЕРОДА И МЕХАНИЗМ
АРОМАТИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ**

Ранее ⁽¹⁾ уже отмечалось, что каталитическая ароматизация парафинов на платинированном угле может протекать либо по схеме: парафин → гексаметиленовый углеводород → ароматический углеводород, либо по схеме: парафин → ароматический углеводород. Попытка доказать реальность той или иной схемы путем сравнительного изучения кинетики ароматизации парафина и дегидрогенизации циклогексана не дала удовлетворительного ответа ⁽¹⁾, так как оказалось, что кинетические данные могут быть истолкованы с обеих точек зрения. Более того, оказалось, что попытка доказать механизм реакции путем выделения промежуточного гексаметиленового углеводорода была заранее обречена на неудачу потому, что скорость дегидрогенизации гексаметиленовых углеводородов превышает возможную скорость их образования приблизительно в 100 раз ⁽¹⁾.

Однако Н. Д. Зелинский с сотрудниками ⁽²⁾ показали, что 1,1-диметилциклогексан проявляет чрезвычайную пассивность к реакции дегидрогенизации в присутствии платинированного угля или асбеста. Позднее нами ⁽³⁾ было доказано, что он все же способен дегидрироваться с образованием ароматических углеводородов, но значительно медленнее, чем циклогексан и его гомологи, не имеющие заместителей в гем-положении. Инертность 1,1-диметилциклогексана давала нам основание ожидать, что парафиновый углеводород с четвертичным атомом углерода в присутствии платинированного угля будет превращаться в гем-замещенный циклогексан, который хотя бы частично сохранится в продуктах реакции:



тем подтверждая промежуточное образование гексаметиленовых углеводородов в процессе ароматизации.

Первые опыты, проведенные нами с 3,3-диметилгексаном в 1939 г. ⁽⁴⁾, не дали положительного результата: в продуктах реакции не удалось найти 1,1-диметилциклогексана, но было доказано присутствие толуола и *m*-ксилола. Выделившийся при реакции газ состоял только из водорода и метана. Проводя значительно позднее опыты аромати-

зации 3,3-диметилгексана при более низких температурах (290 и 300° вместо 306—346°), мы нашли в продуктах реакции, наряду с толуолом и *m*-ксилолом, также и 1,1-диметилциклогексан.

Таким образом, можно считать доказанным, что первым продуктом каталитической циклизации является циклогексановый углеводород и что, следовательно, схема парафин → циклогексан → ароматический углеводород вполне реальна.

При попытке добиться тех же результатов, исходя из 2,2-диметилгексана, мы наблюдали очень малую скорость реакции. В аналогичных условиях толуола и ксилола образовалось в 10 раз меньше, чем из 3,3-диметилгексана, а фракция, в которой следовало бы искать 1,1-диметилциклогексан, оказалась слишком мала для ее детального исследования.

Экспериментальная часть

1. Методика проведения опытов. Опыты проводились в условиях, подробно описанных ранее (3). Катализаторами служили три образца платинированного угля, приготовленного по Н. Д. Зелинскому и М. Б. Туровой-Поляк (5). Образец № 1 служил ранее для измерения кинетики ароматизации диизобутила; образцы №№ 2 и 3 были свежеприготовленными.

3,3-диметилгексан получался из третичного амилмагнийхлорида и хлористого аллила с последующим гидрированием образовавшегося 4,4-диметилгексена-1 (6).

Т. кип. 111,5—111,8° (752 мм); $n_D^{20} = 1,4010$; $d_4^{20} = 0,7103$; $MR_D = 39,07$; вычислено для $C_{10}H_{20}$ $MR_D = 39,14$.

2,2-диметилгексан, приготовленный из третичного бутилмагнийхлорида и масляного альдегида через вторичный спирт и непредельный углеводород, подвергавшийся затем гидрированию, получен нами от О. Д. Стерлигова, которому мы выражаем за него благодарность.

Т. кип. 106,0—106,2° (739 мм); $n_D^{20} = 1,3937$; $d_4^{20} = 0,6953$; $MR_D = 39,27$.

2. Контактные превращения 3,3-диметилгексана. а) Опыты при 306—346°. 3,3-диметилгексан пропускался через трубку с катализатором № 1 при 306, 319, 322 и 346° и над катализатором № 2 при 315°. Во всех случаях наблюдалось выделение газа, состоявшего из CH_4 и H_2 , и повышение n_D^{20} и d_4^{20} (табл. 1).

Таблица 1

№ опыта	№ катализатора	Темп-ра опыта в °С	Всего пропущено 3,3-диметилгексана в мл	Объемная скорость ^б	Свойства катализата	
					n_D^{20}	d_4^{20}
1	1	306	9,3	0,20	1,4043	0,7194
2	1	319	9,2	0,14	1,4087	—
3	1	322	11,1	0,22	1,4050	0,7215
4	1	346	8,0	0,17	1,4094	—
5	2	315	8,0	0,16	1,4210	0,7411

В катализате опыта № 5 методом комбинационного рассеяния света обнаружен толуол.

Катализаты из опытов №№ 1—5 были соединены вместе и вновь пропущены через трубку с катализатором № 2 при 315°. В полученном продукте ($n_D^{20} = 1,4115$ и $d_4^{20} = 0,7316$) определено содержание ароматики сульфированием смесью Катвинкеля (найдено 7% аромати-

ческих углеводородов по объему) и нитрованием по Эглоффу—Моррелю (?) (8% объемн. ароматики). Образовавшиеся нитропродукты были донитрованы дымящей HNO_3 ; получившийся 2,4,6-тринитро-*m*-ксилол с т. пл. 176—178° в смешанной пробе с чистым образцом плавился при 178—180°. В остатке от нитрования методом комбинационного рассеяния света 1,1-диметилциклогексан обнаружен не был.

б) Опыты при 290—300°. 23,1 г 3,3-диметилгексана пропущены с объемной скоростью 0,11 при 300° через трубку с катализатором № 3 (дегидрирует циклогексан при 300° и объемной скорости 0,33 на 92%). Выделившийся газ (850 мл) содержал 85,6% H_2 и 9,8% CH_4 . Катализат (21,2 г, $n_D^{20} = 1,4040$ и $d_4^{20} = 0,7174$) разогнан на колонке в 38 теоретических тарелок (табл. 2).

Таблица 2

№№ фракций	Т. кип. в °С при 766 мм	Вес фракций в г	Выход в %	Свойства фракций		
				n_D^{20}	d_4^{20}	$1/d_4^{20}$
1	99,1—112,1	5,5	26,5	1,4030	0,7153	1,3980
2	112,1—112,4	12,9	62,0	1,4010	0,7145	1,3996
Остаток . .		2,0	9,6	1,4239	0,7577	1,3198
Потери . .		0,4	1,9	—	—	—

Из фракции 1 получен динитротолуол (т. пл. 68—69°, смешанной пробы 68,5—69,5°); из остатка—2,4,6-тринитро-*m*-ксилол (т. пл. 180—181°, смешанной пробы 180—181°). Остаток просульфирован, бариевые соли сульфокислот выделены и гидролизваны; получено 0,09 г ксилольной фракции, при окислении перманганатом давшей изофталевую кислоту с т. пл. 341° (исправл.). Орто- и терефталевой кислот не обнаружено. Несульфлирующийся остаток обладал $n_D^{20} = 1,4131$ и $d_4^{20} = 0,7425$ и не давал формолитовой реакции. На снимке спектра комбинационного рассеяния света, несмотря на наличие фона, обусловленного малыми размерами сосуда, вполне можно обнаружить наиболее интенсивную линию спектра 1,1-диметилциклогексана 705 (*F*). Исходя из аддитивности удельных объемов углеводородов, можно оценить содержание в катализате толуола ~ 2%, *m*-ксилола ~ 1%, 1,1-диметилциклогексана ~ 3%.

Далее 25 г 3,3-диметилгексана пропускались над катализатором № 3 при 290° с объемной скоростью 0,1. Фракции, отгонявшиеся на прецизионной колонке ниже 113°, вновь пропускались над катализатором, продукт реакции снова перегонялся и т. д. Остатки от перегонок катализаторов, полученных в каждой из этих многократных операций, смешивались вместе и обрабатывались смесью Катвинкеля (поглотилось свыше 5%) и после этого имели $n_D^{20} = 1,4050$ и $d_4^{20} = 0,7202$ (6 г).

В спектре комбинационного рассеяния света, наряду с частотами 3,3-диметилгексана, который в катализате преобладал, были обнаружены также характерные для 1,1-диметилциклогексана частоты (8): 459 (*m*), 705 (*F*), 829 (*m*), 963 (*m*), 1029 (*aF*) и др. Дисперсия спектрографа оказалась вполне достаточной для того, чтобы можно было промерить наиболее интенсивную линию 1,1-диметилциклогексана 705 (*F*) вблизи от интенсивного триплета 3,3-диметилгексана 715, 724, 732 см^{-1} .

3. Контактные превращения 2,2-диметилгексана. 2,2-диметилгексан (19,5 г) пропускался при 300° с объемной скоростью 0,10 над свежей порцией катализатора № 3. Собрано 18,3 г катализата с $n_D^{20} = 1,3955$ и $d_4^{20} = 0,6961$ и только 100 мл газа. Ката-

лизатор имел ту же активность, что и в предыдущих опытах, как было доказано специальным опытом с 3,3-диметилгексаном.

Полученный катализат 2,2-диметилгексана разогнан на колонке (табл. 3).

Таблица 3

№№ фракций	Т. кип. в °С при 735 мм	Вес фракций в г	Выход в %	Свойства фракций		
				n_D^{20}	d_4^{20}	$1/d_4^{20}$
1	100,9—105,4	1,1	6,1	1,3948	0,6970	1,4347
2	105,4—106,1	14,0	77,8	1,3938	0,6959	1,4370
3	Остаток	1,9	10,5	1,3973	0,7006	1,4273

Нитрованием во фракции 1 было доказано присутствие толуола (динитротолуол с т. пл. 67,5—68,5°, смешанная проба 68—69,5°), а остаток от нитрования представлял собой 2,2-диметилгексан ($n_D^{20} = 1,3936$, $d_4^{20} = 0,6954$). Из фракции 3 получен 2,4,6-тринитрот-ксилол (т. пл. 177—178°, смешанная проба 178—179°). Остаток после нитрования, обработанный смесью Катвинкеля, имел $n_D^{20} = 1,3937$ и $d_4^{20} = 0,6957$.

Поступило
3 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский и А. Л. Либерман, ЖОХ, 9, 1431 (1939). ² Н. Д. Зелинский и Н. Н. Дельцова, Бер., 56, 1716 (1923); Н. Д. Зелинский, К. Г. Пакендорф и Е. Г. Хохлова, Бер., 68, 98 (1935). ³ Б. А. Казанский и А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 265 (1947). ⁴ Б. А. Казанский и А. Л. Либерман, Н.-и. работы хим. ин-тов и лабораторий АН СССР за 1940 г., изд. АН СССР, 1941, стр. 75. ⁵ Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Бер., 58, 1298 (1925). ⁶ А. Л. Либерман и Б. А. Казанский, ДАН, 40, 402 (1943). ⁷ G. Egloff and T. Morrell, Ind. Eng. Chem., 18, 354 (1926). ⁸ J. Lecomte, L. Piaux et O. Miller, Bull. Soc. chim. Belg., 45, 123 (1936).