

М. Б. ТУРОВА-ПОЛЯК

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 16 III 1948)

Превращения углеводородных циклов, сопровождающиеся внутри-молекулярными перегруппировками, принадлежат к важным вопросам органической химии. Изучение этих превращений представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической стороны. Исследование условий перехода одной циклической системы в другую и выяснение механизма этой реакции важно для понимания протекающих в природе процессов. Кроме того, такое исследование дает возможность судить об относительной устойчивости циклов.

Если же подобное превращение циклов возможно практически осуществить в крупном масштабе и при этом получить вещества большей химической ценности, чем исходные, то важность исследования изомерных превращений становится очевидной.

Известно, что хлористый алюминий вызывает разнообразные изменения в химической природе органических соединений и активирует ряд реакций, в том числе и реакцию изомеризации.

При изучении изомерных превращений полиметиленовых углеводородов нам удалось установить, что четырех-<sup>(1)</sup>, пяти-<sup>(2)</sup>, семи-<sup>(3)</sup> и восьмичленные<sup>(4)</sup> цикланы под действием хлористого алюминия в достаточной мере легко изомеризуются в соединения с шестичленным циклом. Результаты этих исследований обобщены в настоящей работе.

Наблюдавшиеся нами изомерные превращения сопровождались выделением тепла. Это указывает на то, что шестичленные нафтены обладают меньшим запасом энергии, а следовательно, являются более устойчивыми по сравнению с другими нафтенами.

В результате исследования нам удалось выяснить, в какой мере строение цикла, длина и строение радикала влияют на реакцию изомеризации, а также выяснить влияние температуры опыта на выход продуктов изомеризации. В связи с последним вопросом часть опытов проводилась при нагревании до температуры кипения углеводородов, часть — без нагревания.

Нами было установлено, что при прибавлении хлористого алюминия к производным циклобутана, циклопентана, циклогептана, циклооктана реакция начинается сама по себе и сопровождается выделением тепла.

Иначе реакция протекает в случае циклогексана и его гомологов — в этом случае прибавление хлористого алюминия не вызывает разогревания, и углеводороды остаются неизменными.

Таблица 1

Исходные углеводороды	Продукты изомеризации	Выход продуктов реакции в вес. %	
		без нагревания	при нагревании
Этилциклобутан . . . . .	Циклогексан и небольшое количество метилциклопентана	36—37	—
Метилциклопентан . . . . .	Смесь метилциклопентана и циклогексана	11,4 и 88,6 *	21,5 и 78,5
Этилциклопентан . . . . .	Метилциклогексан	92,3	97,0
<i>n</i> -пропилциклопентан . . . . .	1,3 и 1,4-диметилциклогексаны	82,7	87,0
<i>n</i> -бутилциклопентан . . . . .	1,2,4-триметилциклогексан	66,2	76,3 80,3 **
<i>n</i> -амилциклопентан . . . . .	Смесь тетраметилциклогексанов	Реакция не идет	55,0 ***
Изопропилциклопентан . . . . .	1,3 и 1,4-диметилциклогексаны	—	84,5
1,2-диметилциклопентан . . . . .	Метилциклогексан	—	91,3
1-метил-2-этилциклопентан . . . . .	1,3 и 1,4-диметилциклогексаны	—	90,6
Циклогептан . . . . .	Метилциклогексан	94,5	94,5
Метилциклогептан . . . . .	1,3 и 1,4-диметилциклогексаны	100,0	100,0
Этилциклогептан . . . . .	1,3,5-триметилциклогексан	18—20	82,5
Циклооктан . . . . .	1,3 и 1,4-диметилциклогексаны	100,0	100,0

\* Опыт проводился при 20°.

\*\* Опыт проводился при 100°.

\*\*\* Опыт проводился при 150° во избежание крекинга.

В табл. 1 приведены результаты действия хлористого алюминия на четырех-, пяти-, семи- и восьмичленные нафтенны.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что изученные нами углеводороды, независимо от строения цикла исходного углеводорода, а также длины и строения входящих в них радикалов, изомеризуются в метилированные производные циклогексана. Выходы продуктов изомеризации почти во всех случаях очень высоки.

Особого внимания заслуживает изомерное превращение этилциклобутана. В этом случае удалось показать, что процесс изомеризации проходит ступенчато, а именно, изомеризация этилциклобутана в циклогексан проходит через образование метилциклопентана, который, как известно, также изомеризуется в циклогексан.

Таким образом, хлористый алюминий, действуя на разнообразные полиметиленовые углеводороды, вызывает изомеризацию не только циклической части молекулы, но действует и на боковые цепи, вызывая их диспропорционирование.

Как было указано выше, действие хлористого алюминия на циклогексан и его гомологи отличается от действия его на другие изученные нами углеводороды. В этом случае при прибавлении хлористого алюминия к углеводородам последние остаются неизменными. Поэтому все опыты с циклогексаном и его гомологами проводились при нагревании до температуры их кипения.

Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что хлористый алюминий только в отдельных случаях действовал на циклогексановые углеводороды изомерирующим образом. При этом в небольших количествах получались толь-

ко циклопентановые углеводороды, а углеводороды ряда циклогептана и циклооктана ни в одном случае не были обнаружены.

Сопоставляя результаты действия хлористого алюминия на сравнительно большой ряд полиметиленовых углеводородов, мы приходим к выводу о существовании глубокого различия в поведении их по отношению к хлористому алюминию.

Таблица 2

Исходные углеводороды	Продукты изомеризации	Выход продуктов изомеризации в вес. %
Циклогексан . . . . .	Смесь циклогексана и метилциклопентана	21% метилциклопентана и 79% циклогексана
Метилциклогексан . . . . .	Реакция не идет	—
Диметилциклогексан . . . . .	» » »	—
Этилциклогексан . . . . .	1,3-диметилциклогексан	100

На основании полученных результатов можно прийти к выводу, что в условиях наших опытов система циклогексана является более устойчивой по сравнению с другими циклическими системами и что под влиянием хлористого алюминия другие циклические системы стремятся перейти в систему с шестью углеродными атомами.

В связи с этим еще в 1941 г. было изучено изомеризирующее действие хлористого алюминия на бензиновые фракции (5). В результате впервые была установлена принципиальная возможность дополнительной ароматизации бензинов за счет изомеризации входящих в их состав циклопентановых углеводородов.

Роль хлористого алюминия в этих реакциях сводится, повидимому, к ослаблению межуатомных связей, результатом чего является их разрыв, предшествующий реакции изомеризации.

Поступило  
7 I 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Б. Турова-Поляк и М. Ю. Лукина, ЖОХ, 28, № 2 (1948) <sup>2</sup> М. Б. Турова-Поляк и сотр., ЖОХ, 9, 223 (1939); 9, 429 (1939); 9, 1279, (1939); 10, 172 (1940); 10, 2179 (1940); 10, 1435 (1940); 11, 824 (1941); 16, 825 (1946); 17, 137 (1947).  
<sup>3</sup> М. Б. Турова-Поляк и сотр., ЖОХ, 11, 817 (1941); 13, 353 (1943); 16, 829 (1946). <sup>4</sup> М. Б. Турова-Поляк и К. Ю. Новицкий, ЖОХ, 14, 337 (1944).  
<sup>5</sup> М. Б. Турова-Поляк, Н. Д. Зелинский и Г. Р. Гассан-Заде, ДАН, 32, № 8 (1941).