

Л. М. РОЗЕНБЕРГ

## ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИНДАНА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 18 III 1949)

Подробное изучение циклопентановых углеводородов началось главным образом после того, как Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ (1) была впервые открыта реакция гидрогенизации циклопентана в нормальный пентан в присутствии платины и водорода. Открытие этой реакции резко изменило мнение ряда авторов на устойчивость циклопентана как циклической системы, лишенной байеровского напряжения.

Дальнейшие работы, проведенные в лаборатории Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского (2), показали, что циклопентановые углеводороды превращаются в соответствующие парафины с тем же числом углеродных атомов в молекуле. По мере увеличения длины цепи в пятичленном цикле происходит частичная деструкция ее, как это наблюдалось в случае пропил- и бутилциклопентана. При гидрогенизации бутилциклопентана также наблюдается образование ароматических углеводородов. Механизм образования последних освещен в работе М. Б. Туровой-Поляк (3) с платиновым катализатором на гидриндане и гидриндене в температурном интервале 330—380°; при этом автором было установлено, что пятичленный цикл гидриндена на платиновом катализаторе размыкается с образованием *o*-этилтолуола.

Крайне ограничено количество работ по изучению превращений циклопентановых углеводородов на хромовом катализаторе: к таким работам следует отнести исследование С. Р. Сергиенко (4) над действием окиси хрома на вторичный бутилциклопентан и работу Облад, Маршера и Херда (5) с метилциклопентаном.

Изучение механизма превращений циклопентановых углеводородов на хромовом катализаторе представляет не только теоретический, но и большой практический интерес.

### Экспериментальная часть \*

Получение индана. Индан был получен гидрированием индена в автоклаве при 280—300° и 100 атм. над купрированным асбестом (6). Полученный индан перегонялся в атмосфере азота над металлическим натрием при 175—175,5° при 765 мм и имел  $d_4^{20} = 0,9623$ ;  $n_D^{20} = 1,5379$ ;  $MR$  для  $C_9H_{10}$  вычислено 37,96, найдено 38,10.

Опыты проводились в проточной системе, по методике, описанной в предыдущих исследованиях (7). Превращение индана изучалось

\* В экспериментальной части работы принимали участие лаборанты П. А. Никитина и И. С. Генех.

при 470, 500, 520 и 530° в токе водорода (3 л в час) при постоянной объемной скорости 0,25. Помимо этого, были проведены две серии опытов при 470° в токе азота и обычных атмосферных условиях (без ввода какого-либо газа в зону реакции). Каждая серия опытов проводилась на свежей порции катализатора, приготовленного по разработанной нами рецептуре. Катализаты, полученные в одинаковых условиях, накапливались и в дальнейшем подвергались исследованию. В них определялись удельный вес, коэффициент преломления, бромное число; в дальнейшем они подвергались фракционировке на 3 фракции: от начала кипения до температуры кипения исходного углеводорода (индана), в пределах кипения индана и выше.

Экспериментальные данные всех опытов сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Условия опыта	Т-ра опыта в °С	Выход катализатора в вес. %	Кокс в вес. %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Бромное число	% неопределен. в пересчете на инден
В атмосфере водорода . . . . .	470	78,0	18,0	1,5520	0,9747	104,0	47,0
В атмосфере азота . . . . .	470	68,9	23,58	1,5574	0,9800	109,0	48,0
В атмосф. условиях (без ввода газа) . . . . .	470	66,0	25,3	1,5526	0,9754	83,2	37,6
В атмосфере водорода . . . . .	500	50,14	37,2	1,5592	0,9805	111,0	50,6
» » » . . . . .	520	46,0	40,0	1,5597	0,9807	115,0	52,5
» » » . . . . .	530	42,8	42,2	1,5601	0,9808	121,2	55,2

Таблица 2

Условия опыта	Т-ра опыта в °С	CO <sub>2</sub> в %	C <sub>m</sub> H <sub>2n</sub> в %	O <sub>2</sub> в %	CO в %	H <sub>2</sub> в %	C <sub>m</sub> H <sub>2n+2</sub> в %	N <sub>2</sub> в %
В атмосфере водорода . . . . .	470	0,0	0,0	0,5	0,3	97,2	0,0	2,0
	470	0,0	0,0	0,5	0,2	97,4	0,0	2,0
В атмосфере азота . . . . .	470	0,0	0,0	0,8	0,0	32,0	0,0	67,2
	470	0,0	0,0	0,9	0,0	32,0	0,0	67,1
При пересчете на газ без азота	470	0,0	0,0	0,5	0,0	97,5	0,0	2,0
В обычных атмосф. условиях . . . . .	470	0,0	0,0	0,6	0,4	96,6	0,0	2,4
	470	0,0	0,0	0,5	0,4	96,5	0,0	2,0
В атмосфере водорода . . . . .	500	0,0	0,0	0,4	0,4	95,6	0,0	3,6
	520	0,0	0,0	0,5	0,4	95,1	0,0	4,0
	530	0,0	0,0	0,4	0,4	94,8	0,6	3,6

Из фракции, кипящей выше 175°, неподвижной при комнатной температуре, было выделено кристаллическое вещество с т. пл. 232—233°.

Элементарный состав

Найдено %: C 94,32; H 5,69  
 C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Вычислено %: C 94,29; H 5,71  
 МВ найдено 225; для C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> вычислено 228

По элементарному составу и молекулярному весу выделенный углеводород соответствует дииндену.

Строение полученного углеводорода в литературе не описано. Установление структуры его является предметом нашего дальнейшего исследования.

### Обсуждение результатов

Результаты экспериментов, проведенных с инданом на хромовом катализаторе в различных условиях, резко отличны от тех, которые были получены другими авторами при изучении превращения циклопентановых углеводородов и, в частности, с инданом на платиновом катализаторе в присутствии водорода.

Как мы уже указывали, М. Б. Туровой-Поляк<sup>(3)</sup> было показано, что в интервале температур 330—380° в присутствии водорода и платины пентаметиленовое кольцо в индане размыкается с образованием *o*-метилэтилбензола.

В наших опытах с инданом на хромовом катализаторе при 470° и объемной скорости 0,25 в присутствии водорода, азота и в отсутствие последних не наблюдалось размыкания пятичленного цикла. Судя по анализу жидких и газообразных продуктов, полученных в результате превращения индана, можно считать, что основное направление реакции идет в сторону дегидрогенизации циклопентанового кольца с образованием индена. Это установлено нами не только бромными числами, а также выделением производного — оксипензилбензилдениндена. Продуктов деструкции индана нами не обнаружено. Это особенно наглядно подтверждается составом газа, выделившегося в процессе опытов.

Во всех случаях в газе отсутствуют метановые углеводороды при высоком содержании водорода 96,5; 97,5%.

Очень небольшое место в процессе реакции дегидрогенизации индана в этих условиях занимает реакция полимеризации индена в диинден.

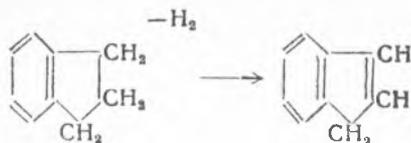
Следует указать, что реакция дегидрогенизации индана наблюдается одинаково как в атмосфере водорода или азота, так и без ввода в зону реакции последних. Однако в токе водорода процесс протекает в более мягких условиях, о чем можно судить по количеству отложившегося кокса и выходу катализата.

При 500 и 520° индан в токе водорода подвергается дегидрогенизации в инден до 52%, при этом в газе метановых углеводородов не обнаружено, что указывает на отсутствие реакции размыкания пятичленного цикла. Из табл. I видно, что с повышением температуры количество индена в жидком катализате возрастает с 47 до 55,2%. Незначительное возрастание последнего, по всей вероятности, связано с тем, что часть его полимеризуется на поверхности катализатора. Таким образом, истинное количество индена, полученного при дегидрогенизации индана, значительно выше того, которое обнаружено бромными числами.

С увеличением температуры до 530° реакция дегидрогенизации индана проходит на 55%, при этом, как мы указывали выше, в газе обнаружено 0,6% метановых углеводородов. Это указывает на начинающуюся деструкцию индана, связанную с размыканием пятичленного цикла.

Рассматривая состав газа (табл. 2), мы видим, что преобладающим компонентом является водород. Во всех случаях, за исключением опытов при 530°, метановые углеводороды не обнаружены. Это указывает на то, что основным направлением реакции превращения индана на хромовом катализаторе будет дегидрогенизация его. Сопоставляя данные анализа жидких и газообразных продуктов, можно считать

установленным, что дегидрогенизация индана в инден протекает без размыкания пятичленного цикла по схеме:



Это вполне укладывается в схему дублетного механизма дегидрогенизации циклических углеводородов на окисных катализаторах.

Выражаю благодарность акад. С. С. Наметкину за внимание к работе и ряд ценных советов.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
16 III 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ, 4, 168 (1934). <sup>2</sup> Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Бер., 68, 1869 (1935); Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ, 7, 327 (1937); Б. А. Казанский и С. Р. Сергиенко, ЖОХ, 9, 5 (1940); А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР, ОХН, 206 (1941). <sup>3</sup> М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, 6, 947 (1936). <sup>4</sup> С. Р. Сергиенко, ДАН, 27, 960 (1940). <sup>5</sup> A. G. Oblad, R. Marcher and L. Heard, J. Am. Chem. Soc., 62, 2066 (1940). <sup>6</sup> И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн, ЖПХ, 12, № 4, 572 (1939). <sup>7</sup> С. С. Наметкин, М. И. Хитимская и Л. М. Розенберг, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1947).