

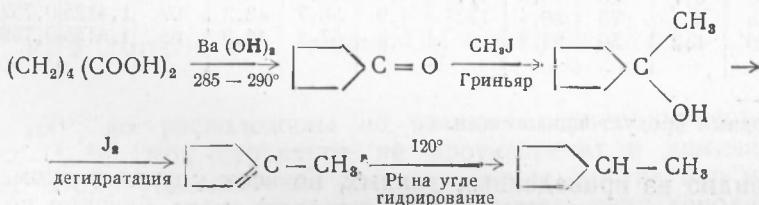
ХИМИЯ

И. А. МУСАЕВ и В. В. ЩЕКИН

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛПЕНТАНА ИЗ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 VII 1950)

Обычным методом получения метилцикlopентана является получение его из адипиновой кислоты по следующей схеме:



При этом методе, требующем значительной затраты времени, применения больших количеств абсолютного серного эфира и сравнительно дорогостоящих реагентов (адипиновая кислота, иодистый метил), выходы, повидимому, в лучшем случае не превышают 40% на исходное сырье<sup>(1)</sup>.

Превращение бензола в метилцикlopентан под давлением водорода (140 атм. при температуре 400°) в присутствии MoS<sub>2</sub> требует применения специальной громоздкой аппаратуры и, кроме того, вследствие частичного размыкания пентаметиленовых колец, конечный продукт представляет трудно разделяемую смесь метилцикlopентана, гексанов и циклогексана. Выход здесь также не превышает 35% на исходный бензол<sup>(2)</sup>.

Изомеризация циклогексена над алюмосиликатным катализатором под давлением при 450° хотя и дает лучшие выходы, однако также требует применения аппаратуры, рассчитанной на работу под давлением, и, кроме того, дает, вследствие частичной деструкции углеводородов и неполной изомеризации исходного циклогексена, трудно разделяемую фракционировкой смесь продуктов<sup>(3)</sup>.

Ранее одним из нас (В. В. Щекин) было показано, что циклогексен над активным алюмосиликатом при 320° дает продукт с большим содержанием метилцикlopентана и метилцикlopентенов, из которого путем гидрирования над платиной и фракционирования удается получить чистый метилцикlopентан. Можно было рассчитывать, что, подбирая соответствующие условия, окажется возможным получить метилцикlopентан и непосредственно из циклогексанола с выходами не худшими, чем описано в литературе.

Опыты проводились по проточному методу над крекирующим алюмосиликатным катализатором типа катализатора Гудри; для гидрирования продуктов применялась платина на угле. Исходный циклоге-

ксанол имел следующие свойства: т. кип. 160,5—161°; т. пл. 23°;  $n_D^{25} = 1,4640$ ;  $d_4^{25} = 0,9453$ . Условия опытов, выход и свойства продуктов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Дегидратация и изомеризация циклогексанола  
(катализатор типа Гудри)

№№ опыта	Условия опыта			Выход в % к исходн.			Выход фракций на полуц. смесь углеводородов в %		Характеристика фракции от н. к. до 75°			
	т-ра в °С	объемн. скорость в мл/мл·ч	продолжит. опыта в мин.	смесь углеводородов	вода	газ, смолы и потери	до 75°	>75°	н. к.°	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	непред. в вес. %
86	340	1,2	50	75,9	17,4	6,7	60,3	39,7	69	1,4194	0,7613	42,8
91	340	0,6	100	77,6	17,5	4,9	57,5	42,5	68	1,4133	0,7532	21,9
107	360	0,7	60	78,6	17,4	4,0	57,7	42,3	67	1,4131	0,7518	19,9
108	375	0,7	75	80,4	17,7	1,9	56,7	43,3	67	1,4125	0,7522	19,9
87*	340	1,2	50	94,5	—	5,5	57,1	42,9	68	1,4155	0,7597	24,0

\* Исходный продукт циклогексен.

Как видно из приведенных данных, во всех случаях, кроме опыта 86, получаются с примерно равным выходом очень близкие по свойствам фракции, несмотря на значительные различия в условиях проведения опытов. Сравнение опытов 86 и 87 показывает, что в равных условиях циклогексен дает более насыщенный продукт, чем циклогексанол, и что для получения сравнимых результатов требуется в случае циклогексанола снижение объемной скорости в два раза.

Соединенные фракции опытов 107 и 108 прогидрированы над катализатором (платина на угле) при 120° и дали чистый метилцикlopентан; т. кип. 71,6—72,3°;  $n_D^{20} = 1,4096$ ;  $d_4^{20} = 0,7483$ . По литературным данным (4), метилцикlopентан имеет: т. кип. 71,85°;  $n_D^{20} = 1,4098$ ;  $d_4^{20} = 0,7487$ .

Считая на исходный циклогексанол, выход метилцикlopентана достигает в этих опытах приблизительно 45%, а на циклогексен 54%.

Таким образом, катализитическое превращение циклогексанола (и циклогексена) над активным алюмосиликатом может быть рекомендовано как простой метод получения метилцикlopентана.

Поступило  
20 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Казанский и З. А. Румянцева, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 183 (1947). <sup>2</sup> П. В. Пучков и А. Ф. Николаева, ЖОХ, 8, 1677 (1938); 8, 1756 (1938). <sup>3</sup> М. В. Юшкевич-Гавердовская, К. П. Лавровский, А. А. Михновская, З. М. Зиновьевна и В. И. Якимочкина, Вестн. МГУ, 11, 41 (1948). <sup>4</sup> Р. Д. Оболенцев, Физические константы компонентов легких моторных топлив, М., 1943, стр. 36.