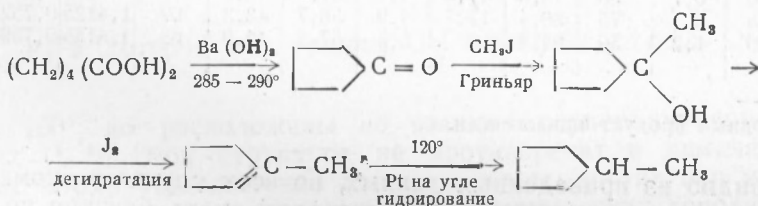


И. А. МУСАЕВ и В. В. ЩЕКИН

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА ИЗ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

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

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



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

Превращение бензола в метилциклопентан под давлением водорода (140 атм. при температуре 400°) в присутствии MoS₂ требует применения специальной громоздкой аппаратуры и, кроме того, вследствие частичного размыкания пентаметиленовых колец, конечный продукт представляет трудно разделяемую смесь метилциклопентана, гексанов и циклогексана. Выход здесь также не превышает 35% на исходный бензол⁽²⁾.

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⁽³⁾.

Ранее одним из нас (В. В. Щекин) было показано, что циклогексен над активным алюмосиликатом при 320° дает продукт с большим содержанием метилциклопентана и метилциклопентенов, из которого путем гидрирования над платиной и фракционирования удастся получить чистый метилциклопентан. Можно было рассчитывать, что, подбирая соответствующие условия, окажется возможным получить метилциклопентан 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 циклогек-

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)

№№ опытов	Условия опыта			Выход в % к исходн.			Выход фракций на получ. смесь углеводородов в %		Характеристика фракции от н. к. до 75°				
	т-ра в °С	объемн. скорость в мл/мл · час	продолжит. опыта в мин.	смесь углеводородов	вода	газ, смолы и потери	до 75°	>75°	н. к.°	n_D^{20}	d_4^{20}	н. непред. %	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 метилциклопентан; т. кип. 71,6—72,3°; $n_D^{20} = 1,4096$; $d_4^{20} = 0,7483$. По литературным данным (4), метилциклопентан имеет: т. кип. 71,85°; $n_D^{20} = 1,4098$; $d_4^{20} = 0,7487$.

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

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

Поступило
20 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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