

А. А. ПЕТРОВ и В. В. ЩЕКИН

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНА-1 НАД АКТИВНЫМ АЛЮМОСИЛИКАТОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 9 IV 1951)

Одним из нас (В. В. Щекин) было установлено, что циклогексен при пропускании его над алюмосиликатным катализатором при температуре, исключающей возможность крекинга, претерпевает превращения, в результате которых образуется смесь предельных и непредельных углеводородов различного молекулярного веса. Доказано, что в полученной углеводородной смеси находятся: в мономерной фракции циклогексан, циклогексен, метилциклопентан и метилциклопентен; в полимерной фракции (состоящей в основном из димера) — циклогексилметилциклопентан и фенилметилциклопентан. Характерной особенностью процесса явилось отсутствие в легких продуктах реакции бензола и в полимерных продуктах бициклических углеводородов с двумя шести- или пятичленными кольцами. Ароматические углеводороды были найдены только в полимерных продуктах (фенилметилциклопентан).

Поскольку образование углеводородов типа циклогексилметилциклопентана могло явиться результатом сополимеризации образующихся в процессе метилциклопентенов с циклогексеном, представляло интерес выяснить, каков будет характер продуктов при превращении метилциклопентена.

Опыты проводились в проточной системе над алюмосиликатным катализатором. Исходный 1-метилциклопентен-1 был получен обычным путем, реакцией Гриньяра, из циклопентанона и иодистого метила. Спирт дегидратирован перегонкой с иодом.

Очищенный продукт обладал следующими свойствами: т. кип. 75—76°; $n_D^{20} = 1,4270$; $d_4^{20} = 0,7761$; бромное число 194.

Для сопоставления результатов в одинаковых условиях были проведены опыты с циклогексеном, имевшим следующие свойства: т. кип. 82,5—83°; $n_D^{20} = 1,4445$; $d_4^{20} = 0,8109$; бромное число 196.

Условия проведения и результаты опытов приведены в табл. 1.

Как видно из этих данных, метилциклопентен и циклогексен в одинаковых условиях дают примерно и одинаковую картину превращения. Однако в случае метилциклопентена полимеризация, коксообразование и перераспределение водорода протекают несколько глубже, нежели с циклогексеном, т. е. превращение метилциклопентена над алюмосиликатом совершается с большей легкостью.

Исследование продуктов реакции подтвердило общность характера превращения в обоих случаях. Приводим свойства мономерных фракций после гидрирования их над платиной при температуре 100° (см. табл. 2).

Таблица 1

Условия и результаты опытов с циклогексеном (опыты №№ 2, 4, 6) и с метилциклопентеном (опыты №№ 1, 3, 5)

№№ опытов	Условия опытов				Выход продуктов в % к исходному*			Свойства мономерной фракции				Свойства полимерной фракции					
	т-ра в °	объемная скорость л/л час	длительн. цикла в мин.	соотношение катализатор : сырье по объему	мономерная фракция	полимерная фракция	кокс	т. кип. в °	n_D^{20}	d_4^{20}	содерж. непредельн. в вес. %	т. кип. в °	n_D^{20}	d_4^{20}	мол. в.	содерж. непредельн. в вес. %	сульфируемых в %
1	250	0,2	100	3	35	31	24	71—73	1,4082	0,7476	0,7	200—240	1,4805	0,8720	155	7,3	31
2	250	0,2	100	3	39	28	32	72—73	1,4090	0,7488	0,8	200—230	1,4870	0,8854	—	1,3	32
3	250	0,6	100	1	40	40	17	72—75	1,4155	—	29	—	1,5015	—	—	20	45
4	250	0,6	100	1	44	30	16	72—82	1,4265	—	54	—	1,4950	—	—	27	40
5	316	1,0	50	1,2	50	41	6	71—75	1,4117	—	14	200—240	1,5204	0,9242	167	7	69
6	316	1,0	50	1,2	53	43	4	71—85	1,4167	0,7630	22	200—240	1,5137	—	166	21	68

* Недостача до 100% отнесена за счет потерь.

Таблица 2

№№ опытов	n_D^{20}	d_4^{20}	Пятичленные нафтены в %	Шестичленные нафтены в %
1	1,4082	0,7476	100	0
2	1,4090	0,7488	100	0
3	1,4100	0,7476	100	0
4	1,4160	0,7580	68	32
5	1,4095	0,7477	100	0
6	1,4134	0,7591	66	34
	1,4098	0,7487	Метилциклопентан (1)	

Как видно, в опытах с метилциклопентеном (№№ 1, 3, 5) в мономерных фракциях не содержится шестичленных нафтенов, так как продукт гидрирования является практически чистым метилциклопентаном. Следовательно, расширения пентаметиленового кольца в этих условиях не происходит. Детальное исследование мономерной фракции опытов 4 и 6 показало, что в ее предельной части содержится, соответственно, 95 и 75% метилциклопентана, что указывает на большую легкость изомеризации циклогексена по сравнению с его насыщением.

Элементарный анализ полимерных фракций опытов 2 и 5 дал следующие результаты:

	Найдено	%: С 88,86,	88,74;	Н 11,13,	11,24 (оп. 5)
	Найдено	%: С 88,14,	88,08;	Н 11,80;	11,90 (оп. 2)
$C_{12}H_{22}$	Вычислено	%: С 86,75;		Н 13,25	
$C_{12}H_{20}$	Вычислено	%: С 87,82;		Н 12,18	

Принимая во внимание малое содержание непредельных в этих фракциях, данные сожжения явно свидетельствуют о наличии ароматических углеводов.

Далее, полимерные фракции опытов 1, 5 и 6 были обработаны серной кислотой для удаления непредельных и ароматических углеводородов, а остатки подвергнуты исследованию. Свойства этих фракций приведены в табл. 3.

Таблица 3

№№ опытов	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка	С, %	Н, %	Формула
1	1,4631	0,8522	53,6	86,94	13,06	$C_{12}H_{22}$
5	1,4663	0,8618	52,8	86,93	13,07	$C_{12}H_{22}$
6	1,4650	0,8606	58,0	86,70	13,30	$C_{12}H_{22}$
	1,4701*	0,8680	—	86,75	13,25	$C_{12}H_{22}$

* 1-метил-2-циклогексилциклопентан (2).

Предельная часть полимерных фракций при дегидрировании над платиной дала продукт следующего состава:

Найдено %: С 89,96, 89,91; Н 10,05, 10,12
 $C_{12}H_{16}$ Вычислено %: С 89,92; Н 10,07

Вещество это полностью растворялось в 98% серной кислоте, имело высокий показатель преломления и удельный вес: $n_D^{20} = 1,5194$, $d_4^{20} = 0,9151$, и анилиновую точку ниже -12° , т. е. являлось ароматическим углеводородом.

Из приведенных данных видно, что полимерные продукты, образующиеся в результате превращений как метилциклопентена, так и циклогексена над алюмосиликатом, идентичны и, судя по свойствам и способности к дегидрированию над платиной, представляют собой бициклический нафтен — циклогексилметилциклопентан.

Способность полученного нами углеводорода к дегидрогенизационному катализу исключает для него возможность строения диметилдициклопентана, а отсутствие в продуктах дегидрирования дифенила делает невозможным для него также и строение дициклогексила.

Отсутствие в легких продуктах превращения метилциклопентена шестичленных нафтенных (а также и бензола) заставляет предполагать, что расширение кольца у простейших пентаметиленов над алюмосиликатом может происходить только одновременно с полимеризацией. Дегидрирование (над алюмосиликатом) шестичленного кольца в ароматическое также, повидимому, может протекать только одновременно с образованием полимеров. Характерно также, что полимеризация в описываемых случаях обязательно связана с изомеризацией одного из колец, о чем свидетельствует отсутствие в продуктах реакции заметных количеств бициклических углеводородов с одинаковыми кольцами.

Институт нефти
 Академии наук СССР

Поступило
 7 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Д. Оболенцев, Физико-химические константы компонентов легких моторных топлив, 1943. ² Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин и Л. Фатеев, ЖОХ, 2, 671 (1932).