

И. Н. ТИЦ-СКВОРЦОВА, А. И. ЛЕОНОВА и С. Я. ЛЕВИНА

**ПРЕВРАЩЕНИЯ НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ
НЕКОТОРЫХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАФТЕНОВОГО РЯДА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 4 IV 1952)

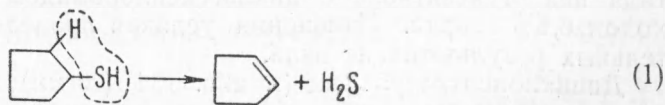
Для изучения каталитических превращений над алюмосиликатом синтезированы следующие сернистые соединения: циклопентантиол, циклогексантиол, дициклопентилсульфид, дициклопентилдисульфид.

Простейшие тиолы нафтенового ряда — циклогексантиол и циклопентантиол — получены по методике Майля и Мюрата (1), разработанной ими для синтеза циклогексантиола и состоящей во взаимодействии циклогексилмагнийбромид с серой и разложении образовавшегося комплекса водой. Циклогексантиол получен с выходом в 31,6% теории. Методика была использована для синтеза циклопентантиола, который получен с выходом в 39,5% теории. С лучшим выходом (52% теории) синтезирован циклопентантиол взаимодействием циклопентилбромид с гидросульфидом калия по методике Лёвениха (2). Циклогексантиол получается этим методом с очень низким выходом.

Циклопентантиол (т. кип. 129,5 — 130,5°; n_D^{20} 1,4871; d_4^{20} 0,9551) был проведен над алюмосиликатным катализатором при 300° в токе азота. Из катализата выделены: циклопентен (т. кип. 43,5 — 44°; n_D^{14} 1,4248; d_4^{14} 0,7733) (33,1% от веса катализата) и исходный циклопентантиол (т. кип. 128 — 130°; n_D^{20} 1,4890) (16,5%).

Литературные данные: циклопентен т. кип. 44,3 — 44,4°; n_D^{20} 1,4225; d_4^{20} 0,7736 (3).

При катализате 69,1% серы, находившейся в исходном циклопентантиоле, выделилось в виде сероводорода. Следовательно, циклопентантиол при проведении его над алюмосиликатом, теряя молекулу сероводорода, частично превращается в циклопентен (схема (1)).



Следует отметить аналогию с тиолами жирного ряда, которые в тех же условиях дают алкены и сероводород (4).

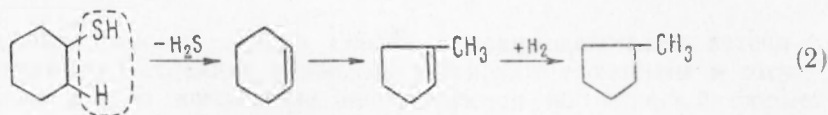
Циклогексантиол (т. кип. 88 — 89° (100 мм); n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 0,9525) при проведении над алюмосиликатом при 300° дал катализат, из которого был выделен метилциклопентан (т. кип. 72 — 73°; n_D^{20} 1,4130; d_4^{20} 0,7426) (43% от веса катализата).

Найдено %: С 85,42; Н 14,45
C₆H₁₂. Вычислено %: С 85,71; Н 14,28

Литературные данные: метилциклопентан т. кип. $71,85^\circ$; n_D^{20} 1,4098; d_4^{20} 0,7487 (5).

Из высшей фракции катализата выделен исходный циклогексантиол (n_D^{20} 1,4845) (9,4%).

Можно представить следующую схему образования метилциклопентана из циклогексантиола:



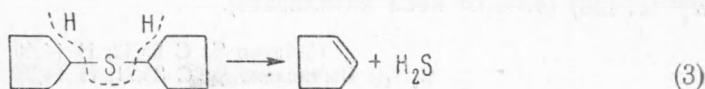
Правильность этой схемы подтверждается тем, что циклогексен (т. кип. $78-80^\circ$; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8073) при проведении его над алюмосиликатом при 300° дал катализат, из которого был выделен метилциклопентан (т. кип. $71,5-72^\circ$; n_D^{20} 1,4099; d_4^{20} 0,7454) (27% от веса катализата). Очень вероятно, что превращение циклогексена в метилциклопентан протекает через стадию образования метилциклопентена. Изомеризация циклогексена в метилциклопентен осуществлена экспериментально. Этот переход происходит при температуре $450-480^\circ$ под влиянием окиси алюминия (6, 7), силикагеля (6), окиси бериллия (6), двуокиси титана (6). Реальность превращения 1-метилциклопентена-1 в метилциклопентан тоже доказана работой А. А. Петрова и В. В. Щеткина (8), которые наблюдали это превращение над активным алюмосиликатом при 316° . В свете этих данных схема (2) становится очень вероятной. Образовавшийся из циклогексантиола циклогексен изомеризуется в метилциклопентен, последний же гидрируется в метилциклопентан.

Следует отметить, что продуктом контактирования циклопентантиола является непредельный углеводород — циклопентен, в то время как конечным продуктом контактных превращений циклогексантиола, циклогексена, 1-метилциклопентена-1 является предельное соединение — метилциклопентан. Специальным опытом была подтверждена устойчивость циклопентена при проведении его над алюмосиликатом при 300° . Циклопентен не испытывает при этом никаких изменений, циклопентановый цикл в этих условиях устойчив.

Простейший сульфид пентаметиленового ряда — дициклопентилсульфид — получен с выходом в 42,4% теории взаимодействием циклопентилбромида с сульфидом калия по методике, описанной Лёвенихом (2) с сотрудниками. Получить дициклогексилсульфид этим методом не удалось: продуктом реакции оказался циклогексен, образующийся из циклогексилбромида в результате отщепления бромистоводородной кислоты. Дициклогексилсульфид (т. кип. $136-138^\circ$ (8 мм); n_D^{20} 1,5146; d_4^{20} 0,9687) при взаимодействии калиевого меркаптида циклогексантиола с циклогексилбромидом получен лишь с выходом 6,8% теории. Изменения условий проведения опытов положительных результатов не дали.

Дициклопентилсульфид (т. кип. 134° (26 мм); n_D^{20} 1,5102; d_4^{20} 0,9726) был проведен над алюмосиликатным катализатором при 300° . Из катализата выделены: циклопентен (т. кип. $44-44,5^\circ$; n_D^{14} 1,4212; d_4^{14} 0,7737) и следы циклопентантиола (n_D^{20} 1,4880).

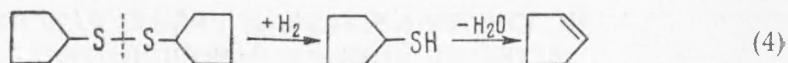
При катализе 75% серы, находившейся в исходном дициклопентилсульфиде, выделились в виде сероводорода. Разложение дициклопентилсульфида над алюмосиликатом можно изобразить схемой:



Жирные сульфиды в тех же условиях дают меркаптаны и алкены (4). Не описанный в литературе дициклопентилдисульфид получен с выходом в 81,2% теории окислением циклопентантиола иодом по методике Майля и Мюрата (1), использованной ими для синтеза дициклогексилдисульфида. Однако дициклогексилдисульфид (т. кип. 166—167° (7 мм); n_D^{20} 1,5482; d_4^{20} 1,0489) получен этим методом с выходом только в 28,2% теории.

Дициклопентилдисульфид (т. кип. 130,5—131° (5 мм); n_D^{20} 1,5478; d_4^{20} 1,0617) был проведен над алюмосиликатным катализатором при 300°. Из полученного катализата выделены: циклопентантиол (т. кип. 129,5—130°; n_D^{20} 1,4891; d_4^{20} 0,9532) (26,7% от веса катализата) и циклопентен (т. кип. 45°; n_D^{14} 1,4208; d_4^{14} 0,7754) (21,4%).

Можно представить следующую схему образования этих соединений:



В результате деструктивной гидрогенизации дициклопентилдисульфид восстанавливается до циклопентантиола, который, теряя молекулу сероводорода, частично переходит в циклопентен. Наблюдается полная аналогия с превращениями жирных дисульфидов, дающих в тех же условиях меркаптаны и алкены (4).

Выводы

1. Простейшие тиолы циклопентанового и циклогексанового ряда — циклопентантиол и циклогексантиол — ведут себя различно в присутствии алюмосиликатного катализатора при 300°. Циклопентантиол, теряя молекулу сероводорода, превращается в циклопентен. Конечным же продуктом превращения циклогексантиола является метилциклопентан. Очевидно, при этом протекают следующие процессы: циклогексантиол, теряя молекулу сероводорода, переходит в циклогексен; циклогексен изомеризуется в метилциклопентен, последний же гидрируется до метилциклопентана.

2. Дициклопентилсульфид при проведении над алюмосиликатом при 300° переходит в циклопентен. Содержавшаяся в нем сера выделяется в виде сероводорода.

3. Дициклопентилдисульфид при проведении его над алюмосиликатом при 300° восстанавливается в результате деструктивной гидрогенизации в циклопентантиол, который, теряя молекулу сероводорода, частично превращается в циклопентен.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Mailhe et M. Murat, Bull. Soc. Chim., (4), 7, 288 (1910). ² J. Loevenich, H. Utsch, P. Moldrix u. E. Schaefer, Ber., 62, 3084 (1929). ³ A. Vogel, J. Chem. Soc., 1938, 1330. ⁴ И. Н. Тиц-Скворцова, С. Я. Левина, А. И. Леонова и Е. А. Карасева, ЖОХ, 21, 242 (1951). ⁵ Н. Д. Зелинский, Ber., 35, 2683 (1902). ⁶ Ю. А. Арбузов, Уч. зап. МГУ, 89, 70 (1945). ⁷ H. Adkins and A. Roebuck, J. Am. Soc., 70, 4041 (1948). ⁸ А. А. Петров и В. В. Щекин, ДАН, 78, 913 (1951).