

С. Д. МЕХТИЕВ, Ю. Г. КАМБАРОВ и Т. А. ЗЕЙНАЛОВА

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 VII 1952)

Из полиалкилциклогексанов в литературе известны только некоторые полиметил- и полиэтилциклогексаны. Нами впервые синтезированы следующие ди- и триалкилциклогексаны: 1,4-ди-изопропилциклогексан, 1,2,4-триизопропилциклогексан, 1,4-ди-втор-бутилциклогексан и 1,4-ди-трет-бутилциклогексан.

Для синтеза этих углеводородов мы исходили из соответствующих алкилбензолов. Алкилароматические углеводороды нами были получены по известному способу сернокислотного алкилирования бензола олефинами. Этим путем, в частности, были синтезированы: моно-, ди-, три- и тетраизопропилбензолы, моно- и ди-втор-бутилбензолы и моно- и ди-трет-бутилбензолы.

Синтезированные алкилароматические углеводороды путем каталитического гидрирования превращались в соответствующие нафтенy.

Гидрирование отчасти проводилось на атмосферной проточной установке в присутствии никеля, осажденного на кизельгуре, а в большинстве случаев во вращающемся автоклаве под давлением водорода порядка 50—70 атм при помощи никеля, приготовленного по Ренею.

Гидрирование кумола, втор-бутилбензола и трет-бутилбензола над никелевым катализатором в литературе описано. Наши опыты также показали, что эти углеводороды при 180—200° и атмосферном давлении легко гидрируются над никель-кизельгуровым катализатором и за один пропуск на 60—90% превращаются в соответствующие нафтенy.

Во вращающемся автоклаве под давлением водорода в присутствии никеля по Ренею эти моноалкилбензолы легко практически полностью переходят в алкилциклогексаны. Заметное поглощение водорода по падению давления начинается при 150—160°, при 170—180° давление быстро падает до 0 атм. Подача водорода продолжалась до тех пор, пока не прекращалось его поглощение при 180°.

Ди- и триизопропилбензолы и ди-втор-бутилбензол в атмосферной системе гидрируются намного труднее, чем моноалкилбензолы. За один пропуск процент превращения этих углеводородов, судя по изменению показателя преломления, не превышал 15—20. Это обстоятельство объясняется, по видимому, тем, что указанные ди- и триалкилбензолы, в отличие от моноалкилбензолов, в условиях процесса находятся в жидком состоянии, вследствие чего их гидрирование затрудняется.

В автоклаве под высоким давлением водорода эти углеводороды гидрируются легко.

1,4-ди-трет-бутилбензол, являющийся кристаллическим веществом, был прогидрирован только в автоклаве.

На вопросе о гидрируемости тетраизопропилбензола особо остановимся в конце сообщения.

Гидрогенизаты алкилароматических углеводородов, полученные гидрированием на никеле Ренея во вращающемся автоклаве, для удаления следов ароматики обрабатывались олеумом. Свободные от ароматики гидрогенизаты ди- и триалкилбензолов были подвергнуты вакуумной разгонке при помощи ректифицирующей колонки высотой 28 см, наполненной насадкой из стеклянных колечек.

Характеристика впервые синтезированных углеводородов приводится ниже.

1,4-диизопропилциклогексан. Исходный 1,4-диизопропилбензол имел т. кип. 204—206°; d_4^{20} 0,8572; n_D^{20} 1,4922. Литературные данные (1): т. кип. 206,3°; d_4^{20} 0,858; n_D^{20} 1,4912.

21,6 г гидрогенизата 1,4-диизопропилбензола, свободного от следов ароматики, были подвергнуты вакуумной разгонке. В процессе разгонки (остаточное давление 7 мм рт. ст.) наметились две температурные остановки: 60 и 65°. От начала кипения (35°) до 60° перешло всего 1,3 г продукта. При 60° было собрано 3,7 г, при 65°—12,2 г продукта. Для фракции 65°, составляющей главную часть гидрогенизата, были определены: т. кип. 210,5—211°; d_4^{20} 0,8192; n_D^{20} 1,4498; молекулярный вес, определенный криоскопически, равен 163,6; MR_D найдено 55,098, для $C_{12}H_{24}$ MR_D вычислено 55,416.

Для фракции 60° были определены: d_{4D}^{20} 0,8145; n_D^{20} 1,4480; MR_n найдено 55,216; для $C_{12}H_{24}$ MR_D вычислено 55,416.

Б. А. Казанский и сотр. (2) при характеристике стереоизомеров двузамещенных циклогексанов указывают, что цис-изомеры имеют более высокие константы, чем транс-изомеры. Исходя из этого, можно полагать, что фракция 65°/7 мм состоит из цис-изомера, а фракция 60°/7 мм — из транс-изомера 1,4-диизопропилциклогексана.

1,2,4-триизопропилциклогексан. Исходный 1,2,4-триизопропилбензол имел: т. кип. 241—244°; d_4^{20} 0,8642; n_D^{20} 1,4916. По литературным данным (3), 1,2,4-триизопропилбензол имеет: т. кип. 244°; d_4^{20} 0,8620; n_D^{20} 1,4924.

43,7 г гидрогенизата 1,2,4-триизопропилбензола было разогнано в вакууме при остаточном давлении 10 мм. Наметились три температурные остановки 90,5; 104 и 107°. От начала кипения до 90,5° перегналось всего 0,3 г вещества. При 90,5° было собрано 4,5 г продукта, при 104°—4,6 г, а при 107°—30,9 г продукта.

Фракция 107° была подробно изучена. Для нее были найдены следующие константы: т. кип. 251—253°; d_4^{20} 0,8355; n_D^{20} 1,4594; молекулярный вес, определенный криоскопически, 212,9 и 211,5; MR_D найдено 68,77, для $C_{15}H_{30}$ MR_D вычислено 69,27.

Найдено %: С 85,34; Н 14,12
С_nН_{2n}. Вычислено %: С 85,71; Н 14,29

Для фракции 104° были определены: d_4^{20} 0,8345; n_D^{20} 1,4597; молекулярный вес, определенный криоскопически, 202; MR_D найдено 68,884; для $C_{15}H_{30}$ MR_D вычислено 69,27.

Фракция 107°, судя по всему, состоит из 1^c, 2^c, 3^c-триизопропилциклогексана; фракция 104°, а также неисследованная фракция 90,5°, по-видимому, состоят из транс-изомеров 1,2,4-триизопропилциклогексана.

1,4-ди-втор-бутилциклогексан. Исходный 1,4-ди-втор-бутилбензол имел следующие константы: т. кип. 235—237°; d_4^{20} 0,8582; n_D^{20} 1,4893. Литературные данные для этого углеводорода (3): т. кип. 237°; d_4^{20} 0,8573; n_D^{20} 1,4873.

28,1 г свободного от ароматики гидрогенизата 1,4-ди-втор-бутилбензола было разогнано в вакууме. Давление все время поддерживалось 10 мм. Первая температурная остановка была при 103,5°. При этой температуре было собрано 8,9 г продукта, следующая температурная остановка при 109°. При 109° перешло 8,0 г продукта.

Фракции 103,5 и 109° были подробно изучены. Фракция, переходящая при 109° (10 мм), имела следующие константы: т. кип. 255—256° (при нормальном давлении); d_4^{20} 0,8313; n_D^{20} 1,4575; молекулярный вес, определенный криоскопически, 195,2; MR_D найдено 64,273, для $C_{14}H_{28}$ MR_D вычислено 64,652.

Найдено %: С 85,87; Н 14,22
 C_nH_{2n} . Вычислено %: С 85,71; Н 14,29

Для фракции 103,5°/10 мм найдены следующие константы: т. кип. 241,5—243,5°; d_4^{20} 0,8305; n_D^{20} 1,4578; молекулярный вес, определенный криоскопический, 199,0; MR_D найдено 64,388; для $C_{14}H_{28}$ MR_D вычислено 64,652.

Судя по полученным константам, можно полагать, что фракция 109°/10 мм состоит из цис-изомера, а 103,5°/10 мм — из транс-изомера 1,4-ди-втор-бутилциклогексана.

1,4-ди-трет-бутилциклогексан. Исходный 1,4-ди-трет-бутилбензол является кристаллическим веществом с т. пл. 77° и т. кип. 236—237°. Литературные данные (3): т. пл. 77,8° и т. кип. 237°.

После полного гидрирования 100 г 1,4-ди-трет-бутилбензола было обнаружено, что гидрогенизат состоит из жидкой (30 г) и кристаллической (около 70 г) фаз. Для освобождения от следов ароматики кристаллы были растворены в чистом *n*-гептане и обработаны олеумом. После этого кристаллический 1,4-ди-трет-бутилциклогексан путем разгонки был освобожден от растворителя — гептана и перегнан.

Кристаллический 1,4-ди-трет-бутилциклогексан имел следующие константы: т. кип. 242—243°; т. пл. 57°; молекулярный вес, определенный криоскопически 203,1.

Найдено %: С 85,03; Н 13,92
 C_nH_{2n} . Вычислено %: С 85,71; Н 14,29

Жидкая часть гидрогенизата, которая, несомненно, содержала в растворенном виде определенное количество кристаллического 1,4-ди-трет-бутилциклогексана, после освобождения от следов ароматики была подвергнута вакуум-разгонке. Значительное количество ее перегналось при 96°/10 мм. Остаток в количестве 25% от исходного состоял из кристаллов.

Для фракции 96° были определены: т. кип. 239—240° (при нормальном давлении); т. замерзания 18,5°; d_4^{20} 0,8309; n_D^{20} 1,4568; молекулярный вес, определенный криоскопически, 190,8; MR_D найдено 64,166, для $C_{14}H_{28}$ MR_D вычислено 64,652.

Процесс гидрирования 1,4-ди-трет-бутилбензола наглядно показывает, что вследствие гидрирования получается два стереоизомера 1,4-ди-трет-бутилциклогексана: около 75% кристаллического цис-изомера и около 25% жидкого транс-изомера.

При попытке прогидрировать 1,2,4,5-тетраизопропилбензол было обнаружено, что последний не гидрируется. 100 г двукратно перекристаллизованного чистого тетрапропилбензола и 25 г никеля по Ренею были помещены во вращающийся автоклав. Первоначальное давление водорода в автоклаве было 60 атм. По мере повышения температуры давление поднималось и при 180° достигло 110 атм. В течение 3 час. в авто-

клавe температура поддерживалась в пределах 180—200°, однако падения давления не наблюдалось.

Для исключения сомнения в активности катализатора после остывания автоклава водорода был выпущен и к содержимому автоклава прибавлено было 30 г кумола. Подавался водород в 55 атм, падение давления наступило уже при 150°, а при 180° давление быстро упало до 0 атм.

Анализ гидрогенизата показал, что кумол полностью превратился в изопропилциклогексан, а тетраизопропилбензол остался без изменения. Это можно объяснить тем, что наличие четырех изопропильных групп у бензольного ядра создает пространственное затруднение и делает невозможным присоединение атомов водорода к бензольному ядру.

Поступило
12 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Д. Оболенцев, Физические константы компонентов легкого моторного топлива, М.—Л., 1943, стр. 50—51 и 91—93. ² Б. А. Казанский, А. В. Коперина, М. И. Батуев, ДАН, 56, № 8, 819 (1947). ³ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 3, 1946, стр. 158—159 и 167.