

С. И. ХРОМОВ, С. С. НОВИКОВ, И. Л. РАСУЛОВА
и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

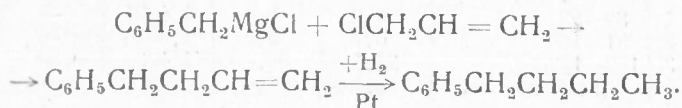
КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНА

В предыдущем сообщении (1) нами было показано, что при контактировании этилбензола с никелем, отложенным на окиси алюминия, при 350° происходит полное или частичное деалкилирование боковой цепи этилбензола и продуктами реакции являются бензол и толуол. При катализе этилциклогексана в тех же условиях, помимо процесса деалкилирования, происходит дегидрогенизация гексаметиленового цикла и продуктами реакции являются также бензол и толуол.

Представлялось интересным выяснить поведение некоторых изомеров бутилбензола и бутилциклогексана над никелевым катализатором с целью изучения реакции деалкилирования этих углеводородов.

Нами были синтезированы первичные *n*-бутилбензол и *n*-бутилциклогексан, а также третичные бутилбензол и бутилциклогексан. Полученные углеводороды подвергнуты контактными превращениями над никелевым катализатором, в котором в качестве носителя применялась окись алюминия; данный катализатор обладал высокой гидрирующей и дегидрирующей способностью. Контактные превращения углеводородов проводились в стеклянной трубке, помещенной в электропечь с терморегулятором. Катализируемое вещество вводилось в трубку равномерно из автоматической бюретки. Катализат собирался в приемнике, охлаждаемом ледяной водой. Углеводороды подвергались катализу при 425° с объемной скоростью 0,3, в токе водорода, при молярном соотношении водорода и углеводорода 4:1. Получаемые катализаты подвергались аналитическому фракционированию на колонке в 40 теоретических тарелок.

n-Бутилбензол был синтезирован по следующей схеме реакций:



Полученный углеводород обладал следующими свойствами: т. кип. 182—182,5° (756 мм); n_D^{20} 1,4885; d_4^{20} 0,8671. Литературные данные для первичного *n*-бутилбензола (2): т. кип. 182,6°; n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 0,8668.

Третичный бутилбензол получался алкилированием бензола изобутиловым спиртом, под влиянием конц. серной кислоты. Синтезированный углеводород обладал следующими константами: т. кип. 168—168,5° (757 мм); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,8671. Литературные данные для третичного бутилбензола (3): т. кип. 168,9°; n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 0,8669.

n-бутилциклогексан был получен гидрогенизацией *n*-бутилбензола и обладал следующими константами: т. кип. 179° (759 мм); n_D^{20} 1,4423, d_4^{20} 0,7985. Литературные данные для первичного *n*-бутилциклогексана (4): т. кип. 179°; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,7997.

Третичный бутилциклогексан получался гидрогенизацией третичного бутилбензола, и углеводород обладал следующими константами: т. кип. 170° (758 мм); n_D^{20} 1,4462; d_4^{20} 0,8142. Литературные данные (5) для третичного бутилциклогексана следующие: т. кип. 170,6°; n_D^{20} 1,4464; d_4^{20} 0,813.

Превращения *n*-бутилбензола. *n*-бутилбензол (50 г) подвергался катализу в указанных условиях. Получено 42,7 г конденсата. Катализат в количестве 40 г подвергался аналитическому фракционированию. Результаты разгонки приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ фракции	Пределы выкипания в °	Выход		d_4^{20}	n_4^{20}
		в г	в %		
1	80—82	0,5	1,2	1,4993	—
2	82—109,5	0,2	0,5	1,4981	—
3	109,5—111	4,8	12,0	0,4971	0,8670
4	111—182	1,2	3,0	1,4941	—
5	182—182,5	30,5	76,3	1,4883	0,8669
6	Остаток и потери	2,8	7,0	—	—

Из данных табл. 1 следует, что при катализе *n*-бутилбензола в принятых нами условиях происходит процесс деалкилирования. Основным продуктом этого процесса является толуол (12%). Бензол, этилбензол и *n*-пропилбензол, повидимому, образуются лишь в незначительных количествах.

Катализ третичного бутилбензола. Третичный бутилбензол (40 г) подвергался катализу в тех же условиях, что и *n*-бутилбензол, при этом было получено 36,5 г катализата. Данные аналитической разгонки 25 г катализата приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ фракции	Пределы выкипания в °	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}
		в г	в %		
1	80—82	0,2	0,8	1,4994	—
2	81—168	0,7	2,8	1,4958	—
3	168—168,5	21,4	85,4	1,4923	0,8668
	Остаток и потери	2,7	11,0	—	—

Опыты катализа третичного бутилбензола показывают, что этот углеводород деалкилируется в меньшей степени, чем *n*-бутилбензол. Из катализата третичного бутилбензола выделены в незначительном количестве фракции, в которых, повидимому, содержится бензол и толуол.

Превращения *n*-бутилциклогексана. *n*-бутилциклогексан (50 г) был проведен при описанных выше условиях над свежей порцией катализатора; получено 35 г конденсата. Данные разгонки 30 г катализата приведены в табл. 3 и на рис. 1, 1.

Таблица 3

№ фракции	Пределы выкипания в °	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}
		в г	в %		
1	80—82	0,5	1,7	1,4992	—
2	82—109,5	0,6	2,0	1,4970	—
3	109,5—111	8,0	26,7	1,4960	0,8670
4	111—135,5	0,7	2,3	1,4958	—
5	135,5—136,5	4,5	15,0	1,4957	0,8668
6	136,5—158	0,4	1,3	1,4941	—
7	158—159,5	3,3	11,0	1,4922	0,8665
8	159,5—181,5	0,5	1,7	1,4903	—
9	181,5—183	8,5	28,3	1,4879	0,8665
	Остаток и потери	3,0	10,0	—	—

Из сопоставления констант полученных фракций с литературными данными следует, что фракция 1-я состоит из бензола, фракция 3-я (т. кип. 109,5—111°) представляет собой толуол, фракция 5-я (т. кип. 135,5—136,5°) состоит из этилбензола, для которого Тиммерманс (6) дает следующие константы: т. кип. 136,1°; n_D^{20} 1,4959; d_4^{20} 0,8669. Фракция 7-я (т. кип. 158—159,5°) представляет собой *n*-пропилбензол, для которого Эванс (2) дает следующие константы; т. кип. 158,6°; n_D^{20} 1,4919; d_4^{20} 0,8628. Фракция 9-я (т. кип. 181,5—183°) состоит из бутилбензола, образовавшегося в результате дегидрогенизации исходного бутилциклогексана.

Из данных табл. 3 и рис. 1 следует, что *n*-бутилциклогексан в принятых условиях опыта, в отличие от *n*-бутилбензола, деалкилируется в большей степени и образует при одновременной дегидрогенизации циклогексанового кольца смесь углеводородов, содержащую в малом количестве бензол и в значительном количестве толуол, этилбензол, *n*-пропилбензол и *n*-бутилбензол.

Превращение третичного бутилциклогексана. Третичный бутилциклогексан (40 г) был проведен в стандартных условиях над свежей порцией катализатора. Получено 33 г конденсата. Для аналитического фракционирования его взято 30 г. Результаты разгонки приведены в табл. 4 и на рис. 1, 2.

Из рассмотрения кривой разгонки катализатора третичного бутилциклогексана и данных табл. 4 следует, что катализат содержит только ароматические углеводороды. Обращает на себя внимание тот факт, что третичный бутилциклогексан деалкилируется, в отличие от третичного бутилбензола, в большей степени, и при этом основным продуктом деалкилирования является толуол.

Сопоставляя результаты изучения контактных превращений бутилзамещенных бензола и циклогексана в присутствии никель-глиноземного катализатора, видно, что углерод-углеродные связи боковой

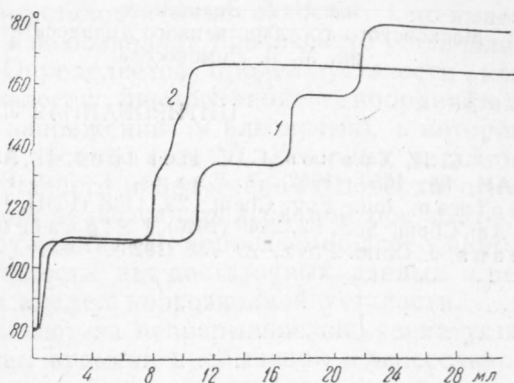


Рис. 1. Кривые разгонки катализатора контактного превращения: 1 — *n*-бутилциклогексана, 2 — третичного бутилциклогексана

Таблица 4

№ фракции	Пределы выкипания в °	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}
		в г	в %		
1	80—82	0,2	0,7	1,4997	—
2	82—109,5	0,7	2,3	1,4973	—
3	109,5—111	5,7	19,0	1,4967	0,8668
4	111—168	2,5	8,3	1,4945	—
5	168—169	18,1	60,4	1,4925	0,8667

цепи у гомологов циклогексана разрываются с большей легкостью, чем у гомологов бензола. Интересно отметить, что основным продуктом деалкилирования во всех изученных случаях является толуол. Из данных, полученных в наших опытах, следует также, что при катализе бутилпроизводных циклогексана, процесс дегидрогенизации гексаметиленового кольца, видимо, не предшествует процессу деалкилирования, а обе эти реакции протекают одновременно.

Исследования выполнены в
Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. И. Хромов, С. С. Новиков, Н. А. Раджабли, Н. Д. Зелинский, ДАН, **85**, 1053 (1952). ² Evans, J. Inst. Petr. Techn., **24**, 537 (1938). ³ Parks, Huffman, Ind. Eng. Chem., **23**, 1138 (1931). ⁴ J. Smerling, B. Friedman et al., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2446 (1940). ⁵ Signaigo, *ibid.*, **55**, 3331 (1933). ⁶ J. Timmermans, J. Chim. Phys., **23**, 758 (1926).