

Я. Т. ЭЙДУС и Н. И. ЕРШОВ

О МЕТИЛИРОВАНИИ ЦИКЛОГЕКСЕНА МЕТИЛЕНОВЫМИ РАДИКАЛАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 19 IX 1952)

До сих пор реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами была осуществлена с ациклическими олефинами, этиленом и его ближайшими гомологами, имеющими характер α -олефинов (1). Остается пока неизвестным, вступают ли в эту реакцию симметрично-двузамещенные этиленовые углеводороды. Этот вопрос, казалось, проще всего исследовать на примере бутена-2. Однако можно было заранее предположить, что при получении положительных результатов с этим углеводородом потребовалось бы дополнительно выяснить, не изомеризуется ли он предварительно в бутен-1, который уже далее вступает в реакцию гидроконденсации с окисью углерода. Подобную изомеризацию с перемещением двойной связи к концу молекулы и с образованием α -олефина претерпевали триметилэтилен, тетраметилэтилен и 2,4-диметилпентен-2 в условиях реакции оксосинтеза, о чем можно было судить по характеру продуктов этой реакции (2).

Следовательно, для решения вопроса о возможности вступления симметрично-двузамещенных олефинов в гидроконденсацию с окисью углерода необходимо испытать в этой реакции такой олефин, чтобы уже само его строение исключало возможность перемещения двойной связи с образованием α -олефина. Таким строением обладает циклогексен, так как α -олефин может из него получиться только при размыкании устойчивого шестичленного цикла, что маловероятно в сравнительно мягких условиях реакции гидроконденсации (температура 190°, давление атмосферное).

В настоящей работе кратко изложены некоторые результаты исследования отношения циклогексена к реакции каталитической гидроконденсации с окисью углерода.

Ранее рядом исследователей было показано, что циклогексен вступает в реакцию оксосинтеза (давление 150—200 атм.) и родственных ей превращений (3). Присоединяя CO и H₂, CO и H₂O, CO и C₂H₅OH и, наконец, CO и NH₃, циклогексен превращается, соответственно, в гексагидробензиловый спирт (2), гексагидробензойную кислоту, этилгексагидробензоат и гексагидробензамид (4).

В настоящем исследовании аппарата и порядок проведения опытов оставались такими же, как в ранее проводившихся нами работах (1). Исходный циклогексен (т. кип. 82,0°/750 мм, d_4^{20} 0,8104, n_D^{20} 1,4470) получался дегидратацией циклогексанола (т. кип. 158—161°/750 мм, d_4^{20} 0,9477) в присутствии концентрированной серной кис-

лоты (5). Циклогексен поступал в контактную стеклянную трубку (диаметр 10 мм) из автоматической бюретки и пропусклся при температуре 190° и атмосферном давлении в токе газовой смеси H₂ и CO.

Опыт I. Контакт свежеприготовленный, вес 15,5 г, длина слоя 43 см.

Циклогексен пропусклся 20 час. с объемной скоростью 0,20 л/л·час. Объемная скорость газовой смеси (11,4 CO:88,6 H₂) 74 л/л·час. Состав паро-газовой фазы: 38,3% C₆H₁₀, 7,0% CO и 54,7% H₂. Общая объемная скорость паро-газовой фазы 120 л/л·час. Контракция газовой смеси H₂—CO 44%.

Таблица 1

№ фракций	Пределы кипения в °	Объемн. % от исходн катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
Опыт I, P = 753 мм				
1	35—72	5,5	0,7363	1,4011
2	73—76	8,6	0,8090	1,4514
3	77—78	52,8	0,8105	1,4504
4	78—80	14,6	0,8137	1,4314
5	82—99	4,5	0,7756	1,4255
6	99—100	3,6	0,7790	1,4330
7	102—110	2,3	0,8170	1,4458
8	110—133	2,2	0,8028	1,4464
9	133—152	0,4	—	—
Исходный катализат	35—152	—	0,7972	1,4413

Опыт II, P = 757 мм				
1	38—56	1,5	0,7101	1,3970
2	72—75	4,8	0,7995	1,4464
3	76—78	31,5	0,8076	1,4485
4	78,5—80	48,0	0,8036	1,4438
5	80—81	8,2	0,7955	1,4370
6	100—133	5,0	0,8272	1,4392
Остаток . .	—	0,4	—	—
Исходный катализат	38—133	—	0,8007	1,4440

и константы (удельные веса и показатели лучепреломления). Промежуточные фракции, составляющие меньше 0,2% от исходного катализата, в таблице не приводятся.

Опыт II. Контакт до опыта II применялся в опытах со смесью циклогексена с водородом, вес 15,0 г, длина слоя 45 см.

Длительность опыта 23 часа. Объемная скорость циклогексена 0,28 л/л·час, газовой смеси (10,6 CO:89,4 H₂) 82 л/л·час. Паро-газовая фаза содержала 42,7% C₆H₁₀, 6,1% CO и 51,2% H₂. Общая объемная скорость 142 л/л·час. Контракция смеси H₂—CO 48,5%. Конечный газ содержал 98,8% H₂ и 1,2% C_nH_{2n+2}.

Из 230,7 мл пропущенного циклогексена было получено 229,0 мл (99,3%) жидкого катализата с константами (после сушки): d_4^{20} 0,8007 и n_D^{20} 1,4440. Этот катализат в количестве 202 мл был разогнан на вышеупомянутой колонке. Было отогнано 93,0 объемн. % катализата в пределах 38—81°. Остаток отгонялся из колбочки Фаворского в пределах 100—133°. В табл. 1 приведены отобранные фракции, их объемный процент и константы.

Состав конечного газа: 0,9% CO₂, 75,1% H₂, 0,0% CO, 24,0% C_nH_{2n+2} (отношение C₂H₆:CH₄ = 1:10, согласно анализу на аппарате Подбильняка).

Из 140,5 мл пропущенного циклогексена было получено 138,2 мл (98,4%) жидкого катализата с константами (после сушки): d_4^{20} 0,7972 и n_D^{20} 1,4413. Высушенный над безводным сульфатом меди катализат в количестве 110 мл был разогнан на колонке с насадкой из металлических одновитковых спиралей в 40 теоретических тарелок. Было отогнано 89,6 объемн. % катализата в пределах 35—100°. Остаток отгонялся из колбочки с елочным дефлегматором (Фаворского) в пределах 102—152°. В табл. 1 приведены отобранные фракции, их объемный процент по отношению к разгоняемому катализату

Из табл. 1 видно, что полученные катализаты состоят из трех частей: 1) части, кипящей выше, чем исходный циклогексен; 2) средней части, по температуре кипения близкой к циклогексену, и 3) части, кипящей значительно ниже, чем циклогексен.

Как видно из табл. 1, опыт II, продукты разложения, представленной фракцией 1 с интервалом кипения 38—56°, составляют 1,5%. Фракции 2—5 состоят в основном из шестичленных углеводородов: циклогексена, циклогексана и бензола. Последние два углеводорода получались в результате необратимого катализа.

В настоящей работе нас более интересовало исследование части катализатов, кипящей выше исходного циклогексена и являющейся продуктом гидроконденсации (табл. 1, фракции 5—9 опыта I и фракция 6 опыта II). Она составляет 5—13 объемн. % катализата и имеет конец интервала кипения 133—152°.

Фракции 5—9 опыта I и фракция 6 опыта II были соединены вместе. Часть этой смеси в количестве 14 мл с интервалом кипения 95—145° и n_D^{20} 1,4390 была подвергнута дегидрогенизационному катализу по Н. Д. Зелинскому путем двукратного пропускания с объемной скоростью 0,12 л/л. час в токе водорода при 306—308° над катализатором Pt-уголь⁽⁶⁾.

Полученный дегидрогенизат имел n_D^{20} 1,4862, что указывало на большое содержание ароматики. Другая часть этой смеси (10 мл) подвергалась гидрогенизационному катализу пропусканием над тем же катализатором в токе водорода при 162—165°. Полученный катализат имел n_D^{20} 1,4239, близкий к n_D^{20} 1,4230, который имеет метилциклогексан. Гидрогенизат (5 мл) был в свою очередь дегидрирован над тем же катализатором при 307° в слабом токе водорода. Дегидрогенизат имел n_D^{20} 1,4900, т. е. отличался сильно ароматическим характером. Оба дегидрогенизата (n_D^{20} 1,4862 и 1,4900) были слиты вместе, и 16,5 мл смеси были разогнаны при атмосферном давлении (754 мм) из колбочки Фаворского на три фракции:

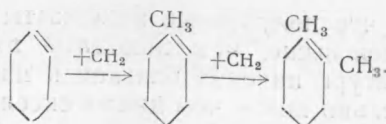
Фракция I 95—105°	4,4 мл	d_4^{20}	0,8458	n_D^{20}	1,4825
Фракция II 105—118°	10,2 »	»	0,8516	»	1,4872
Фракция III Остаток	1,7 »	»	0,8542	»	1,4882

Фракции I и II давали положительную реакцию на толуол при их исследовании по методу Я. Т. Эйдуса и Т. Л. Федичкиной⁽⁷⁾. Фракция II была в свою очередь разогнана. Отобрана узкая толуольная фракция 108—112°. Часть ее в количестве 2,5 г была окислена по Ульману⁽⁸⁾, в результате чего получена чистая бензойная кислота с выходом более 45%, с т. пл. 121,6°. Смешанная проба с чистым препаратом бензойной кислоты не дала понижения температуры плавления.

Таким образом доказано, что основная масса вышекипящих фракций катализата, полученного из смеси циклогексена, окиси углерода и водорода, представляет собой углеводороды с метилированными шестичленными циклами, что указывает на то, что в условиях гидроконденсационного катализа происходит метилирование циклогексена.

Фракция III (остаток) в количестве 0,5 мл окислялась по Норрису и Ваала⁽⁹⁾. В продуктах реакции была доказана лишь фталевая кислота положительной реакцией с резорцином (зеленая флуоресценция)⁽¹⁰⁾. Изофталевая и терефталевая кислоты не найдены.

Таким образом показано, что при гидроконденсации CO с циклогексеном образуются также думетильные замещенные в положении 1,2 по схеме:



Образование 1,3- и 1,4-диметилзамещенных, повидимому, не происходит. Это объясняется тем, что метиленовый радикал, образующийся восстановлением CO, присоединяется к атому углерода при двойной связи.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110 (1949); № 3, 326 (1949); № 1, 98 (1950); Я. Т. Эйдуc, Н. И. Ершов, М. И. Батуев, Н. Д. Зелинский, там же, № 6, 722 (1951); Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, ДАН, 54, 35 (1946); Н. Д. Зелинский, ДАН, 60, № 2, 235 (1948); Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов, ДАН, 60, 599 (1948).
² A. Willemart, Bull. Soc. Chim., 152 (1947). ³ Я. Т. Эйдуc, Усп. хим., 18, 32 (1950). ⁴ G. Dupont, P. Piganiol, J. Viaile, Bull. Soc. chim., 529 (1948).
⁵ Синтезы орг. препарат., Сборн. 1, пер. А. Ф. Платэ, под ред. Б. А. Казанского, М., 1949, стр. 509. ⁶ Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 2, 151, 1941. ⁷ Я. Т. Эйдуc, Т. Л. Федичкина, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 275, 282 (1940). ⁸ C. Ullman, Ber., 36, 1798 (1903). ⁹ J. F. Norris, G. T. Vaala, J. Am. Chem. Soc., 61, 2131 (1939). ¹⁰ Г. Майер, Анализ и опред. орг. соединений, под ред. В. Роднонова, 1937, стр. 318; E. H. Huntress, S. P. Mulliken, Identification of Pure Organic Compounds, Order 1, N. Y., 1941, p. 148