

С. Д. МЕХТИЕВ

**К МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ
ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 2 VI 1953)

На примере превращения этилциклопентана в метилциклогексан Н. Д. Зелинский и И. О. Паппе ⁽¹⁾ впервые установили реакцию изомеризации пятичленных цикланов в шестичленные под влиянием брома и бромистого алюминия. Впоследствии в литературе появилось большое число работ ⁽²⁻¹⁶⁾, посвященных вопросу изомеризации нафтеновых углеводородов. Механизм реакции изомеризации алкилцикланов в метилированные цикланы Гриньяр и Стратфорд ⁽¹¹⁾, а затем Пайнс и Ипатьев ⁽¹⁶⁾ объясняют расщеплением боковых цепей исходного углеводорода на метильные группы с последующим присоединением их к тому же кольцу.

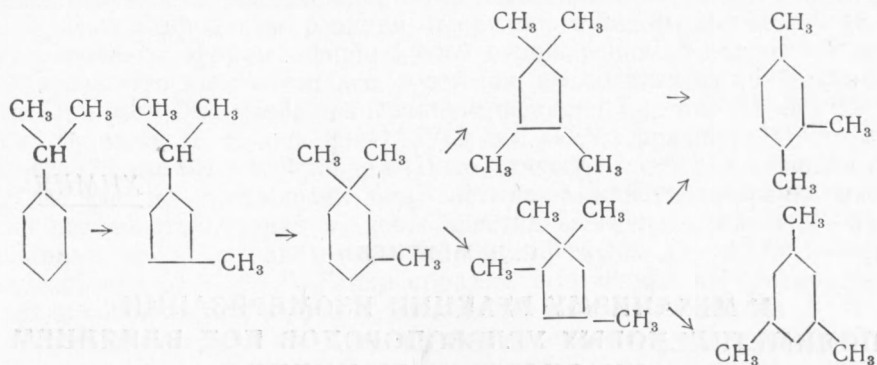
Настоящая работа предпринята с целью изучения реакции изомеризации изопропилциклогексана под действием хлористого алюминия и уточнения механизма реакции изомеризации алкилзамещенных цикланов.

В результате проведенных нами исследований установлено, что при температуре 85° под действием хлористого алюминия изомеризация изопропилциклогексана как в отдельности, так и в смеси с бензолом приводит к одному и тому же продукту реакции, состоящему, главным образом, из симметричного триметилциклогексана.

Абсолютное отсутствие в продуктах реакции изомеризации (изопропилциклогексана в смеси с бензолом) метилированного бензола и возвращение исходного количества бензола в неизменном виде дает основание считать несостоятельной точку зрения Гриньяра и Стратфорда, а следовательно, и Пайнса и Ипатьева на механизм реакции изомеризации алкилзамещенных цикланов. Ибо если бы реакция изомеризации алкилцикланов сопровождалась расщеплением боковых цепей на метильные или любые алкильные группы, то в силу несравнимо большей склонности бензольного ядра к реакции алкилирования, чем нафтенового цикла образующиеся алкильные группы скорее присоединились бы к бензолу, нежели к полиметиленовому кольцу, тем более, что молярное соотношение изопропилциклогексана к бензолу во взятой нами исходной их смеси составляло 1 : 4.

Вышеизложенное соображение и результаты проведенных нами экспериментов позволяют сделать предположение, что изомеризирующее действие хлористого алюминия на алкилзамещенные цикланы сводится к внутримолекулярной перегруппировке, сопровождающейся расширением и сужением цикла и тем самым переходом шестичленного цикла в пятичленный и наоборот. При этом динамика перехода циклов друг в друга продолжается до образования термодинамически наиболее устойчивых изомерных форм углеводородов.

Согласно выдвинутому нами соображению, механизм реакции изомеризации для изопропилциклогексана можно выразить следующей схемой:



Экспериментальная часть

Исходными продуктами для проведения опытов служили химически чистый бензол и изопропилциклогексан. Последний был приготовлен нами каталитически гидрированием изопропилбензола.

Катализатором для проведения процесса изомеризации служил продажный безводный хлористый алюминий. Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром, опущенным в жидкость. Опыты проводились при температуре 85° и непрерывном механическом перемешивании.

Образования газообразных продуктов реакции в процессе работы не наблюдалось.

Изомеризация изопропилциклогексана в смеси с бензолом. Была приготовлена смесь из 63 г изопропилциклогексана и 156 г бензола, что соответствует молярному отношению компонентов 1 : 4.

Условия и результаты опыта: взято в реакцию исходной смеси 100 г.; содержание бензола в смеси 71,2 вес. %; катализатора AlCl_3 10 г; температура опыта 85°; длительность опыта 5 час.; выход катализатора 98 г (98 вес. %).

Разгонка катализата: фракция I, 78—85° (главная часть при 78—80°) — выход 68,4 вес. %, n_D^{20} 1,4998, d_4^{20} 0,8788; фракция II, 105—140° (главная часть при 135—140°) — выход 23,2 вес. %, n_D^{20} 1,4332, d_4^{40} 0,7788; фракция III, 140—153° — выход 3,0 вес. %, n_D^{20} 1,4424, d_4^{20} 0,8003; остаток 2,2 вес. %; потери 3,2 вес. %.

Рассмотрение полученных данных показывает, что I фракция катализата представляет собой бензол, II фракция близка к триметилциклогексану, а III фракция и остаток, очевидно, состоят из неизмененного изопропилциклогексана.

Как видно из данных, выход возвращенного бензола на взятое в реакцию его количество составляет 96 вес. %. Если учесть, что температура реакции на несколько градусов выше температуры кипения бензола, и если основную часть потери продукта в процессе принять за испарившийся бензол, то количество возвращенного из реакции бензола оказывается близким к 100% количества его в исходной смеси.

Таким образом, бензол, взятый в реакцию, не подвергаясь никаким химическим изменениям, почти целиком возвращается. После того как нами было установлено, что бензол не участвует в реакции изомеризации изопропилциклогексана, а следовательно, в процессе низкотемпературной изомеризации алкилциклана под влиянием хлористого алюминия не происходит расщепления боковой цепи на метильные или другие алкильные

группы, было интересно изучить превращение изопропилциклогексана под влиянием хлористого алюминия в отсутствие бензола и подробно исследовать природы продуктов реакции.

Реакция изомеризации изопропилциклогексана в отсутствие бензола проводилась на той же установке и при тех же условиях, что и в присутствии бензола; количество катализатора составляло 20 вес. % на исходное сырье. Выход изомеризата составлял 97,0%. Часть продукта реакции была подвергнута фракционированию, а другая часть — дегидрогенизационному катализу на платиновом катализаторе. Продукт реакции изомеризации имел до дегидрогенизации следующие константы: d_4^{20} 0,7897, n_D^{20} 1,4310, а после дегидрирования n_D^{20} 1,48476.

Результаты фракционирования и константы полученных фракций продукта реакции до и после его дегидрогенизации приводятся в табл. 1.

Таблица 1

До дегидрирования				После дегидрирования						
пределы кипения фракции в °	выход фр. в вес. %	d_4^{20}	n_D^{20}	пределы кипения фракции в °	выход фр. в вес. %	d_4^{20}	n_D^{20}	сульфурируемость 98% H_2SO_4 в %	деароматизир. фракция	
									d_4^{20}	n_D^{20}
76—130	10,25	0,7991	1,4450	94—100	0,35	—	—	—	—	—
132	3,82	0,7776	1,4295	100—127	2,12	0,8122	1,4541	—	—	—
132—135	5,1	0,7764	1,4290	127—137	14,0	0,7978	1,4461	26,0	0,7812	1,4295
135—135,8	7,05	0,7736	1,4280	137—143	4,75	0,8261	1,4585	42,3	0,7738	1,4285
136—140	11,1	0,7783	1,4308	151—154	10,65	0,8528	1,4893	100,0	—	—
140—141	11,05	0,7776	1,4296	156—160	50,3	0,8588	1,4962	100,0	—	—
141	22,8	0,7841	1,4328	Остаток	10,75	0,8620	1,4968	100,0	—	—
143—146	9,0	0,7887	1,4350	Потери	7,10	—	—	—	—	—
Остаток	15,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Потери	4,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Из данных табл. 1 видно, что если остаток от разгонки продукта изомеризации до его дегидрирования принять за непрореагировавший изопропилциклогексан, то оказывается, что более 80% исходного продукта подверглось изменению. Константы полученных при этом фракций резко отличаются от таковых для изопропилциклогексана и соответствуют константам триметилциклогексанов и тетраметилциклопентана. Продукт же дегидрирования изомеризата, судя по константам его фракций, в основном состоит из симметричного триметилбензола (фракция 156—160° и остаток) и изопропилбензола (фракция 151—154°). Температура кипения фракции 156—160° несколько ниже литературных данных для симметричного триметилбензола, что можно объяснить возможным содержанием в ней в небольшом количестве изопропилбензола. Из данных табл. 1 можно видеть, что деароматизированные части фракций 127—137° и 137—143° продегидрированного изомеризата по своим константам близки, соответственно, к тетраметилциклопентану и 1,1,3-триметилциклогексану.

Институт нефти
Академии наук Аз.ССР

Поступило
6 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Зелинский, И. О. Паппе, ЖРХО, 37, 625 (1905). ² М. В. Тигрова-Поляк, Вег., 68, 1781 (1935). ³ М. Б. Турова-Поляк, Н. Б. Барановская, ЖОХ, 9, 429 (1939). ⁴ М. Б. Турова-Поляк, З. Макаева, ЖОХ, 9, 1279 (1939); М. Б. Турова-Поляк, Н. П. Егорова, Е. Н. Петрова, ЖОХ, 16, 825 (1946). ⁵ М. Б. Турова-Поляк, В. А. Адамова,

Е. Г. Трешова, ЖОХ, **21**, 250 (1951). ⁶ М. Б. Турова-Поляк, Е. В. Всеволожская, ЖОХ, **11**, 824 (1941). ⁷ М. Б. Турова-Поляк, И. Гурвич, ЖОХ, **17**, 137 (1947). ⁸ М. Б. Турова-Поляк, О. И. Полякова, ЖОХ, **9**, 233 (1939). ⁹ М. Б. Турова-Поляк, Т. А. Словохотова, ЖОХ, **10**, 1435 (1940). ¹⁰ М. Б. Турова-Поляк, А. Ф. Кошелев, ЖОХ, **9**, 2179 (1939). ¹¹ V. Grignard, R. Stratford, C. R., **178**, 2149 (1924); Chem. Abstr., **18**, 3110 (1924). ¹² Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, **2**, 666 (1932). ¹³ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Н. Ф. Цветкова, Е. Г. Трешова, ЖОХ, **21**, 2160 (1951). ¹⁴ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Н. Ф. Цветкова, Е. Г. Трешова, ЖОХ, **21**, 2156 (1951). ¹⁵ C. D. Nenitzescu, J. P. Cantuniari, Ber., **66**, 1097 (1933). ¹⁶ H. Pines, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **61**, № 5, 1076 (1939).