

С. И. ХРОМОВ, Е. С. БАЛЕНКОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-МЕТИЛ-1-ПРОПИЛЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

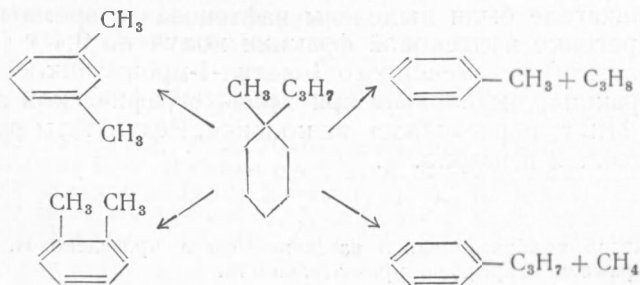
С целью дальнейшего выявления закономерностей, характерных для поведения гем-диалкилциклогексанов с различными геминальными радикалами в условиях дегидрогенизационного катализа (¹, ²), нам представлялось интересным исследовать превращения 1-метил-1-пропилциклогексана.

Синтезированный нами углеводород контактировался при 320° с 10% платинированным углем, в результате чего получалась смесь, состоящая из ароматических углеводородов и неизмененного исходного углеводорода. Отделенные методом хроматографической адсорбции на силикагеле, ароматические углеводороды подвергались дробной ректификации на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок.

Для установления состава полученных фракций они окислялись водным раствором перманганата калия (³). В продуктах окисления фракций ароматической части катализата, исследованного гем-диалкилциклогексана найдены кислоты: бензойная, орто- и изо-фталевые, что, с учетом температуры кипения отдельных фракций ароматической части катализата, позволяет сделать заключение о превращении 1-метил-1-пропилциклогексана в результате катализа в толуол, пропилбензол, *o*- и *m*-ксилолы.

Приближенное соотношение ароматических углеводородов, полученных при контактном превращении 1-метил-1-пропилциклогексана над платинированным углем следующее: толуола около 14%; пропилбензола около 78%; *o*-ксилола около 6%; *m*-ксилола около 2%.

Направление процессов контактных превращений 1-метил-1-пропилциклогексана можно выразить такой же схемой, какая была нами предложена для превращения 1-метил-1-этилциклогексана (²):



Экспериментальная часть

1. Синтез 1-метил-1-пропилциклогексана. Из циклогексанона и метилмагнийиодида был синтезирован 1-метилциклогексанол-1. Встряхиванием спирта с соляной кислотой он был превращен в 1-хлор-1-метилциклогексан, из него по Гриньяру с бромистым аллилом был получен не описанный в литературе 1-метил-1-аллилциклогексан с выходом 16% от теоретического. После разгонки на эффективной колонке в вакууме он имел следующие константы: т. кип. 58,0—58,5° (16 мм); n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,8206; MR_D найдено 45,71, для $C_{10}H_{18}$ F вычислено MR_D 45,72.

Найдено %: С 86,90; Н 13,07
 $C_{10}H_{18}$. Вычислено %: С 86,88; Н 13,12

1-Метил-1-пропилциклогексан был получен гидрированием 1-метил-1-аллилциклогексана, растворенного в этиловом спирте, на холоду в присутствии платинированного угля. 1-Метил-1-пропилциклогексан после хроматографирования на силикагеле был перегнан в вакууме. Т. кип. 67,0—67,5° (22 мм); n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 0,8077; MR_D найдено 46,08, для $C_{10}H_{20}$ вычислено MR_D 46,18.

Найдено %: С 85,67; Н 14,29
 $C_{10}H_{20}$. Вычислено %: С 85,63; Н 14,37

Спектр комбинационного рассеяния света 1-метил-1-пропилциклогексана впервые получен в настоящей работе*.

$\Delta\nu$: 301 (26); 413 (10); 458 (16); 494 (24); 556 (8); 590 (6,5); 639 (5); 713—719 (43); 775 (11); 825 (24); 845 (17); 875 (16); 891 (13); 932 (14); 972 (27); 982 (27); 1132 (45) ф; 1080 (29) ф; 1103 (30) ф; 1147 (37) ф; 1160 (37) ф; 1183 (37); 1219 (23); 1263 (33); 1283 (31); 1323 (20); 1150 (24) ш; 1372 (17); 1437 (49) ш; 1462 (10).

2. Контактные превращения 1-метил-1-пропилциклогексана. В каталитическую трубку помещалось 60 мл 10% платинированного угля и 24,4 г 1-метил-1-пропилциклогексана проводились над катализатором при 320° (без газа-носителя) с объемной скоростью 0,2. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Газообразные продукты катализа анализировались на приборе ВТИ. Результаты газового анализа: H_2 —75,6%, C_nH_{2n+2} —24,0%.

Катализат подвергался хроматографической адсорбции на силикагеле для отделения непрореагировавшего 1-метил-1-пропилциклогексана от ароматических углеводов, образовавшихся в результате катализа. При помощи адсорбции на силикагеле были выделены нафтеновая и ароматическая фракции. При перегонке нафтеновой фракции получено 9,4 г (44% от общего веса катализата) неизмененного 1-метил-1-пропилциклогексана. Ароматическая фракция, выделенная при хроматографической адсорбции в количестве 11,2 г, перегонялась на колонке. Результаты разгонки представлены в табл. 2 и на рис. 1.

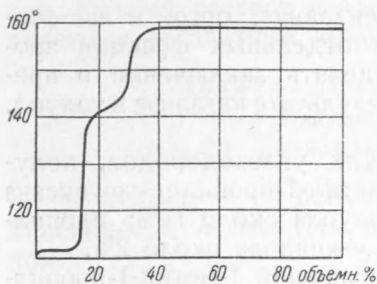


Рис. 1

* Изучение спектров комбинационного рассеяния света проведено П. А. Акиншиным, которому выражаем искреннюю признательность.

Таблица 1

Проведение	n_D^{20}	Колич. выд. газа в мл	Вес получ. катализата в г
1	1,4576	4250	22,6
2	1,4635	1730	22,0
3	1,4673	1150	21,5
4	1,4696	580	21,2
Всего	—	7710	

Таблица 2

№№ фракц.	Пределы выкип. в °С при 742 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество	
				в г	в вес. %
1	109,7—114	1,4975	0,8675	1,5	13,4
2	114—146	1,4988	0,8779	0,8	7,1
3	146—156	1,4952	0,8636	0,5	4,5
4	156—159	1,4927	—	7,1	63,4
	Остаток	—	—	0,8	7,1
	Потери	—	—	0,5	4,5
				11,2	100,0

1-я фракция (т. кип. 109,7—114°), как указывают ее константы, в основном состоит из толуола. Нитрованием этой фракции был получен нитропродукт, имевший после перекристаллизации из этанола т. пл. 69,5—70°.

2-я фракция (т. кип. 114—146°). Окислением 0,8 г углеводородной смеси получено 0,28 г ортофталевой кислоты и 0,09 г изофталевой кислоты.

3-я фракция (т. кип. 146—156°). В продуктах окисления (0,5 г) 3-й фракции обнаружена бензойная кислота (0,17 г) и ортофталевая кислота (0,04 г).

4-я фракция (т. кип. 156—159°). При окислении 2 г 4-й фракции получена лишь бензойная кислота в количестве 1,61 г. Судя по константам, фракция содержит в основном *n*-пропилбензол.

Литературные данные для *n*-пропилбензола⁽⁴⁾: т. кип. 159,2° (751 мм); n_D^{20} 1,4919, d_4^{20} 0,8626.

Остаток (0,8 г). При окислении остатка (т. кип. 158—160°, n_D^{20} 1,4913) обнаружена только бензойная кислота. Константы и результаты окисления остатка позволяют считать его пропилбензолом.

Примерный состав катализата 1-метил-1-пропилциклогексана приведен в табл. 3.

Таблица 3

№№ фракций	Пределы выкип. в °С при 742 мм	Количество		Содержание в %			
		в г	в % к общ. колич. катализата	толуол	пропилбензол	кислоты	
						орто	мета
1	109,7—114	1,5	14,0	14,0	—	—	—
2	114—146	0,8	7,5	—	—	5,5	2,0
3	146—156	0,5	4,6	—	3,8	0,8	—
4	156—159	7,1	66,4	—	66,4	—	—
Остаток	158—160	0,8	7,5	—	7,5	—	—
		10,7	100,0	14,0	77,7	6,3	2,0

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступило
26 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 265 (1947).
² С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, 96, № 1 (1954).
³ Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, М. В. Кобыльская, ЖОХ, 7, 167 (1937).
⁴ П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 105 (1950).