

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

### КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-МЕТИЛ-1-ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

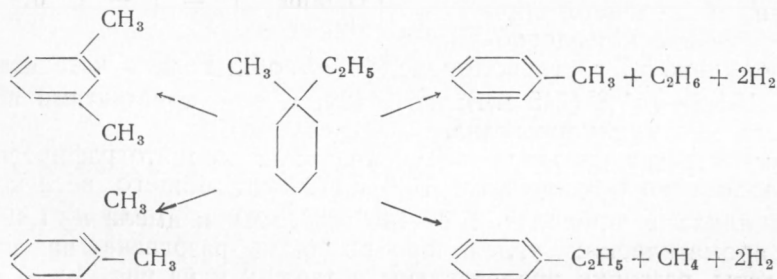
В работе Б. А. Казанского и А. Л. Либермана (1) было показано, что простейший гем-замещенный циклогексановый углеводород 1,1-диметилциклогексан в присутствии платинированного угля при 300° подвергается ароматизации с образованием толуола, *о*- и *м*-ксилолов.

В литературе описан также ряд случаев, когда углеводороды, обладающие более сложным строением, но содержащие в своем составе циклогексановое кольцо с гем-диметильной группировкой, ароматизируются с отщеплением метильной группы или миграцией одного из метилов к соседнему углеродному атому (2).

Нам представлялось интересным изучить поведение гем-диалкилциклогексанов с различными алкильными заместителями в условиях дегидрогенизационного катализа. С этой целью синтезированный нами 1-метил-1-этилциклогексан контактировался при 320° с платинированным углем. Применяя к углеводородной смеси, полученной в результате катализа 1-метил-1-этилциклогексана, метод хроматографической адсорбции углеводородов на силикагеле, удалось отделить непрореагировавший исходный углеводород от ароматических углеводородов, образовавшихся в результате катализа. Полученная смесь ароматических углеводородов подвергалась фракционированию на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Отдельные фракции ароматических углеводородов для установления их состава окислялись водным раствором перманганата калия. В продуктах окисления были найдены бензойная, орто- и изофталевые кислоты, что с учетом температуры выкипания отдельных углеводородных фракций катализатора позволило сделать заключение о присутствии в нем толуола, этилбензола, *о*- и *м*-ксилолов.

Приближенное соотношение ароматических углеводородов в продуктах катализа 1-метил-1-этилциклогексана в присутствии платинированного угля, следующее: толуола около 37, этилбензола около 43, *о*-ксилола около 13, *м*-ксилола около 7%.

Направление реакций контактных превращений 1-метил-1-этилциклогексана может быть выражено схемой:



Приведенная схема реакций указывает на протекание в избранных нами условиях двух процессов: во-первых, имеет место реакция дегидрогенизации гексаметиленового цикла в гем-метилэтилциклогексане с одновременным отщеплением не только атомов водорода, но и одной из геминальных алкильных групп; во-вторых, протекает реакция метилирования образовавшегося при катализе толуола до *о*- и *м*-ксилолов.

Изомерные метилэтилбензолы, образования которых можно было бы ожидать в результате метилирования этилбензола, обнаружены не были. Этот факт является несколько неожиданным и требует для своего разъяснения дополнительных исследований.

### Экспериментальная часть

1. Синтез 1-метил-1-этилциклогексана. Из циклогексано-на и метилмагнийиодида был синтезирован 1-метилциклогексанол-1. Встряхиванием полученного спирта с соляной кислотой он был превращен в 1-хлор-1-метилциклогексан. При медленном действии хлорида на диэтилцинк, растворенный в тетралине, был получен 1-метил-1-этилциклогексан с выходом 37% от теоретического. Угле-

водород был разогнан на колонке, и при этом было выделено 26 г 1-метил-1-этилциклогексана с т. кип. 151,6—151,8° (748 мм);  $n_D^{20}$  1,4422;  $d_4^{20}$  0,8053;  $MR_D$  41,49, для  $C_9H_{18}$  вычислено  $MR_D$  41,56.

Литературные данные для 1-метил-1-этилциклогексана (3): т. кип. 151,1—151,5°;  $d_D^{20}$  1,4418.

2. Контактные превращения 1-метил-1-этилциклогексана. В каталитическую трубку помещалось 60 мл (15,5 г) 10%

Таблица 1

Проведение	$n_D^{20}$	Колич. вы- деливше- гося газа в мл	Вес катали- зата в г
1	1,4642	7810	23,1
2	1,4750	2480	22,4
3	1,4802	1250	22,0
4	1,4832	800	21,7
Всего...	—	12340	—

платинированного угля и проводилось над катализатором 25 г углеводорода 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:  $H_2$  — 70,3%;  $C_nH_{2n+2}$  — 29,5%.

Исследование катализата. Катализат — бесцветная жидкость, не содержащая непредельных углеводородов, — подвергался

хроматографической адсорбции на силикагеле с целью отделения ароматических углеводородов, образовавшихся в результате катализа от непрореагировавшего 1-метил-1-этилциклогексана. При перегонке нафтенной фракции, выделенной при хроматографической адсорбции, получено 5,7 г углеводорода (26% от общего веса катализатора) с т. кип. 151,2—151,8° (745 мм);  $n_D^{20}$  1,4420, т. е. с константами исходного 1-метил-1-этилциклогексана.

Ароматическая фракция, полученная при хроматографическом методе разделения в количестве 15,6 г (72% от общего веса катализатора), выкипала в пределах 109—145° (756 мм) и имела  $n_D^{20}$  1,4955. Эта смесь ароматических углеводородов была разогнана на колонке. Результаты разгонки представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

№№ фракций	Пределы вы- кипания при 758 мм в °Ц	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Вес в г	Вес. %
1	110—112,5	1,4960	0,8669	5,4	34,6
2	112,5—135	1,4951	—	0,3	1,9
3	135—145,5	1,4948	0,8657	8,4	53,9
	Остаток	—	—	0,9	5,8
	Потери	—	—	0,6	3,8

Фракция 1 (т. кип. 110—112,5°). Сопоставление констант 1-й фракции с литературными данными для толуола показывает, что она состоит в основном из толуола, что и было подтверждено ее нитрованием.

Полученный нитропродукт после перекристаллизации из этанола плавился при 69—70°. Т. пл. смешанной пробы с чистым 2,4-динитротолуолом 69—71°.

Фракция 2 (т. кип. 112,5—135°) ввиду малого количества не исследовалась.

Фракция 3 (т. кип. 135—145,5°). Состав 3-й фракции определялся при помощи окисления содержащихся в ней ароматических углеводородов перманганатом калия и последующего анализа выделенной смеси кислот. При окислении 4,0 г 3-й фракции было получено 3,2 г твердых карбоновых кислот. В результате проведения последовательного разделения кислот было выделено: бензойной кислоты 1,45 г, ортофталевой 0,48 г и изофталевой кислоты 0,28 г (терефталевая кислота в продуктах окисления не была обнаружена).

Остаток (0,9 г), полученный при фракционированной разгонке на колонке, был перегнан из небольшой колбочки и имел т. кип. 140—145° (752 мм);  $n_D^{20}$  1,4985. При его окислении перманганатом калия были выделены кислоты: бензойная (0,16 г), ортофталевая (0,23 г) и изофталевая (0,05 г).

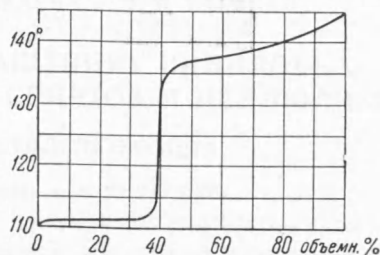


Рис. 1

Таблица 3

№№ фракций	Пределы выкипания при 758 мм в °C	Содерж. фракции			Содержание в %		
		в г	в %	толуола	этилбензола	кислоты	
					орто-	мета-	
1	110—112,5	5,4	37	37	—	—	—
2	112,5—135	(0,3)		не учитывалась			
3	135—145	8,4	57	—	40,4	10,2	6,4
Остаток	140—145,5	0,9	6	—	2,6	2,8	0,6
Всего...		14,7	100	37	43,0	13,0	0,7

На основании сопоставления констант отдельных фракций (и остатка) с литературными данными и на основании полученных нами результатов окисления можно сделать утверждение о наличии в катализате толуола, этилбензола, *о*- и *м*-ксилолов.

Примерный состав отдельных фракций и всего катализата в целом приведен в табл. 3.

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

Поступило  
26 II 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup>Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 265 (1947).  
<sup>2</sup>R. Linstead, A. Millidge, S. Thomas, A. Walpole, J. Chem. Soc., 1937, 1146; R. Linstead, S. Thomas, *ibid.*, 1940, 1127. <sup>3</sup>F. Buck, B. Elsner, E. Forbes, S. Morrel, J. Smith, E. Wallsgrove, J. Inst. Petroleum, 34, 339 (1948). <sup>4</sup>Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, М. В. Кобыльская, ЖОХ, 7, 167 (1937).