

С. И. ХРОМОВ, С. С. НОВИКОВ, Г. Б. ПЕТРОВА и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНА

В предыдущих сообщениях (¹, ²) нами было показано, что при контактных превращениях этил- и бутилбензолов с никелем, отложенным на окиси алюминия, при повышенных температурах (350—425°) происходит полное или частичное отщепление углеродных атомов в боковой цепи и основными продуктами контактных превращений этил- и бутилбензолов являются бензол и толуол.

Этилциклогексан в принятых условиях опыта с еще большей легкостью, чем этилбензол, претерпевает полное или частичное отщепление углеродных атомов в боковой цепи и при одновременной дегидрогенизации гексаметиленового кольца образует смесь ароматических углеводородов, состоящую из бензола, толуола и этилбензола. *n*-Бутилциклогексан в тех же условиях дает еще более сложную смесь ароматических углеводородов, содержащую в малом количестве бензол, а в большем количестве толуол, этилбензол, пропилбензол и *n*-бутилбензол.

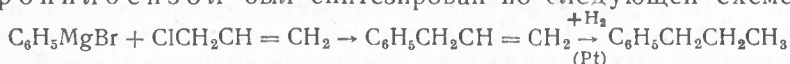
В развитие наблюдаемых фактов контактных превращений алкилбензолов и алкилциклогексанов нам представлялось интересным выяснить поведение изомеров пропилбензола и пропилциклогексана над никель-глиноземным катализатором. Нами были синтезированы пропилбензол, изопропилбензол, пропилциклогексан и изопропилциклогексан, и эти углеводороды подвергались контактным превращениям над никелевым катализатором, в котором в качестве носителя служила окись алюминия. Катализатор обладал высокой гидрирующей и дегидрирующей способностью. Катализируемое вещество при 425° равномерно проводилось над катализатором в токе водорода с объемной скоростью 0,3. Получаемые катализаты подвергались аналитическому фракционированию на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок.

Исследование катализата указывает, что в изученных углеводородах в принятых условиях опыта происходит полное или частичное отщепление углеродных атомов боковой цепи. Этот процесс протекает легче у пропилциклогексанов, чем у пропилбензолов, а в свою очередь изопропилбензол является более стойким к контактным превращениям, чем *n*-пропилбензол, что находится в соответствии с фактами, наблюдаемыми нами ранее при каталитических превращениях этил- и бутилбензолов, а также этил- и бутилциклогексанов (¹, ²).

Экспериментальная часть

А. Синтез углеводородов

Пропилбензол был синтезирован по следующей схеме:



Полученный углеводород обладал следующими свойствами: т. кип. 158,5—159° (757 мм); n_D^{20} 1,4926; d_4^{20} 0,8615. Литературные данные для *n*-пропилбензола (³): т. кип. 159,2° (760 мм); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,8620.

№№ фракций	Пределы выкип. в °С	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}
		в г	в %		
Пропилциклогексан					
1	80—81	4,5	18,0	1,5001	0,8785
2	31—109,5	0,7	2,8	1,4983	—
3	109,5—111	5,0	20,0	1,4961	0,8671
4	111—135,5	0,8	3,2	1,4959	—
5	135,5—136,5	4,5	18,0	1,4956	0,8665
6	136,5—158	1,0	4,0	1,4942	—
7	158—159	6,0	24,0	1,4925	0,8625
	Остаток и потери	2,5	10,0	—	—
Пропилбензол					
1	80—81	0,7	2,8	1,4988	—
2	80—109,5	0,3	1,2	1,4968	—
3	109,5—111	2,4	9,6	1,4961	0,8667
4	111,0—135,5	0,5	2,0	1,4955	—
5	135,5—136,5	2,5	10,0	1,4952	0,8658
6	136,5—158	0,4	1,6	1,4935	—
7	158—159	15,7	62,8	1,4931	0,8617
	Остаток и потери	2,5	10,0	—	—
Изопропилциклогексан					
1	80—81	8,8	17,6	1,4997	0,8782
2	81—109,5	0,6	1,2	1,4983	—
3	109,5—111	4,3	8,6	1,4967	0,8664
4	111—135,5	0,7	1,4	1,4958	—
5	135,5—136,5	4,1	8,2	1,4954	0,8661
6	136,5—151,5	1,1	2,2	1,4937	—
7	151,5—153	27,7	55,4	1,4923	0,8620
	Остаток и потери	2,7	5,4	—	—
Изопропилбензол					
1	80—81	0,9	1,8	1,4985	—
2	81—109,5	0,4	0,8	1,4973	—
3	109,5—111	1,4	2,8	1,4964	0,8662
4	111—135,5	0,6	1,2	1,4960	—
5	135,5—136,5	3,5	7,0	1,4956	0,8659
6	136,5—152	0,5	1,0	1,4941	—
7	152—153	40,1	80,2	1,4930	0,8625
	Остаток и потери	2,6	5,2	—	—

Изопропилбензол получался алкилированием бензола изопропиловым спиртом под влиянием серной кислоты (⁴). Синтезированный изопропилбензол имел следующие константы: т. кип. 152,0—152,5 (754 мм); n_D^{20} 1,4921; d_4^{20} 0,8622. Литературные данные для изопропилбензола: т. кип. 152,4° (750 мм); n_D^{20} 1,4915; d_4^{20} 0,8618.

Пропилциклогексан был получен гидрогенизацией пропилбензола и обладал следующими константами: т. кип. 156,0—156,5° (754 мм); n_D^{20} 1,4375; d_4^{20} 0,7939. Литературные данные для пропилциклогексана (⁵): т. кип. 156,7° (760 мм); n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 0,7936.

Изопропилциклогексан получался гидрогенизацией изопропилбензола и обладал следующими константами: т. кип. 154,0—154,5° (757 мм); n_D^{20} 1,4413; d_4^{20} 0,8027. Литературные данные для изопропилциклогексана (⁵): т. кип. 154,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4409; d_4^{20} 0,8022.

Превращения пропилциклогексана. Пропилциклогексан подвергался катализу над никель-глиноземным катализатором при 425°. Из 45 г углеводорода получено 38 г катализата. Результаты фракционирования 25 г катализата приведены в табл. 1 и на рис. 1, 1.

Данные разгонки и сопоставление свойств полученных фракций с литературными константами для соответствующих углеводородов показывают, что фракция 1 (т. кип. 80—81°) состоит из бензола, фракция 3 (т. кип. 109,5—111°) представляет толуол, фракция 5 (т. кип. 135,5—136,5°) состоит из этилбензола, фракция 7 (т. кип. 158—159°) является пропилбензолом. Таким образом, в принятых условиях опыта пропилциклогексан подвергается дегидрогенолизу, превращаясь в смесь ароматических углеводородов, содержащую примерно в равном количестве (около 20%) бензол, толуол, этилбензол и в несколько большем количестве (24%) пропилбензол.

Превращения пропилбензола. Пропилбензол (30 г) подвергался катализу в стандартных условиях над свежей порцией катализатора. Было получено 26 г катализата и 25 г этой углеводородной смеси разгонялись на колонке. Результаты фракционирования катализата приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Из рассмотрения результатов фракционирования видно, что катализат пропилбензола содержит лишь около 25% продуктов полного или частичного дегидрогенолиза пропилбензола (около 3% бензола, 11% толуола и 11% этилбензола). Процесс каталитического отщепления углеродных атомов в боковой цепи у пропилбензола протекает труднее, чем у пропилциклогексана, где в этих условиях полному или частичному отщеплению углеродных атомов в боковой цепи подверглось более 60% взятого количества пропилциклогексана.

Превращения изопротилциклогексана. Изопротилциклогексан (65 г) подвергался катализу в стандартных условиях. Получено 56,8 г катализата. Результаты аналитической разгонки 50 г катализата приведены в табл. 1 и на рис. 1, 3.

Из сопоставления констант отдельных фракций, полученных при разгонке катализата, с литературными данными, для индивидуальных ароматических углеводородов следует, что в принятых условиях опыта большая часть исходного углеводорода (более 55%) претерпела дегидрогенизацию в изопротилбензол, другая же часть исходного изопротилциклогексана в результате полного или частичного отщепления углеродных атомов в боковой цепи при контактных превращениях образует бензол, толуол и этилбензол.

Превращения изопротилбензола. Изопротилбензол (60 г) подвергался катализу над свежей порцией катализатора в стандартных условиях. Получено 55 г катализата. Результаты аналитической разгонки 50 г катализата приведены в табл. 1 и на рис. 1, 4.

Данные фракционирования катализата изопротилбензола указывают на присутствие в нем бензола (около 2%), толуола (около 3%) и этилбензола (около 7%). Как видно из приведенных опытных данных, в случае изопротилбензола (как и для *n*-пропилбензола) каталитическое отщепление углеродных атомов в боковой цепи протекает с большими труд-

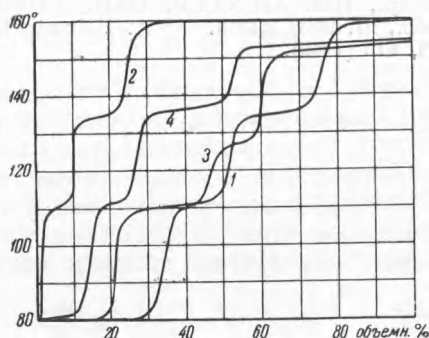


Рис. 1. 1 — пропилциклогексан, 2 — пропилбензол, 3 — изопротилциклогексан, 4 — изопротилбензол

ностями, чем для изопропилциклогексана, а тем более чем для *n*-пропилциклогексана. Изопропилбензол является также более стойким к каталитическим превращениям в примененных условиях опыта, чем *n*-пропилбензол.

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

Поступило
5 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Хромов, С. С. Новиков, Н. А. Раджабли, Н. Д. Зелинский, ДАН, 85, 1053 (1952).
- ² С. И. Хромов, С. С. Новиков, И. Л. Расулова, Н. Д. Зелинский, ДАН, 87, 613 (1952).
- ³ П. А. Бажулин, С. А. Ухолин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 5 (1949).
- ⁴ Richards, Shipley, J. Am. Chem. Soc., 41, 2008 (1919).
- ⁵ A. Forziati, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, 43, 473 (1949).



Рис. 1. Зависимость показателя преломления от температуры для различных соединений.

Нам отклонением от нормы 2,00 показало, что вещество, которое мы считали чистым, на самом деле было смесью. При анализе мы обнаружили, что это вещество состоит из двух частей: одной, которая плавится при 100°C, и другой, которая плавится при 150°C. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола.

При анализе мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола.

Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола.

Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола.

Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола. Мы обнаружили, что это вещество является смесью изопропилбензола и *n*-пропилбензола.