

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

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

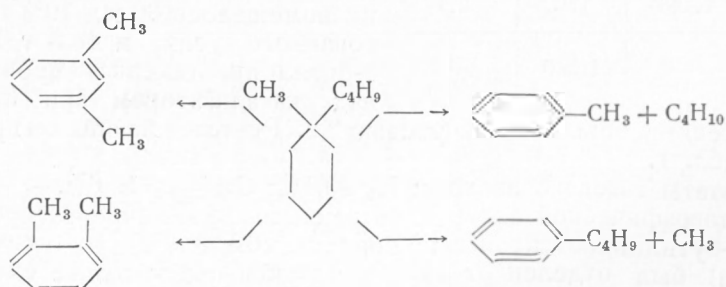
Ранее в работах по изучению поведения некоторых гем-метил-алкилциклогексанов в условиях дегидрогенизационного катализа нами был установлен дегидрогенолиз исходных углеводородов до моно-алкилбензолов (толуола и соответствующего алкилбензола). Одновременно наблюдалось образование *о*- и *м*-ксилолов за счет метилирования образующегося при катализе толуола (¹⁻³).

В развитие этих наблюдений и для дальнейшего выявления особенностей поведения гем-диалкилциклогексанов с различными геминальными радикалами в условиях дегидрогенизационного катализа нам представлялось интересным изучить в этих условиях поведение 1-метил-1-бутилциклогексана.

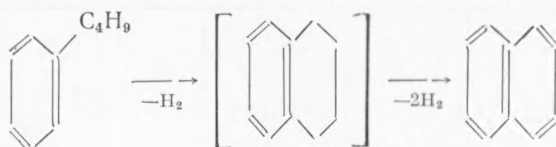
С этой целью синтезированный нами 1-метил-1-бутилциклогексан контактировался при 320° с 10% платинированным углем. Методом хроматографической адсорбции углеводородов на силикагеле из полученной после катализа углеводородной смеси отделялся непрореагировавший исходный углеводород от образовавшихся ароматических углеводородов, а последние подвергались дробной ректификации на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Отдельные фракции ароматической части катализата для установления их состава окислялись водным раствором перманганата калия. В продуктах окисления были найдены бензойная, орто- и изопталевые кислоты, что с учетом температуры кипения и других физических констант отдельных фракций ароматической части катализата позволяет прийти к заключению о присутствии в них толуола, бутилбензола, *о*- и *м*-ксилолов.

В катализате, полученном при контактном превращении 1-метил-1-бутилциклогексана, приближенное соотношение ароматических углеводородов следующее: толуола около 7%; бутилбензола около 76%; нафталина около 12%; *о*-ксилола около 4%; *м*-ксилола около 1%.

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



Образование нафталина при контактных превращениях 1-метил-1-бутилциклогексана следует отнести к вторичным химическим превращениям получающегося при катализе бутилбензола (4).



Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при контактных превращениях 1-метил-1-алкилциклогексанов с усложнением алкильного радикала (от CH_3 — до $n\text{-C}_4\text{H}_7$ —) количество ароматических углеводородов в катализате уменьшается, относительное содержание алкилбензолов (например, *n*-бутилбензола) в сравнении с толуолом возрастает, а ксилолов падает.

Экспериментальная часть

1. Синтез 1-метил-1-бутилциклогексана. К эфирному раствору бутилмагнийбромида (1 моль) добавлялось 4 г сулемы и медленно вводился эфирный раствор 1-хлор-1-метилциклогексана (1 моль). Реакционная смесь прогревалась при температуре кипения эфира около 10 час., затем основная масса эфира отгонялась, в реакционную колбу приливался сухой толуол, после чего смесь прогревалась в течение 8 час. при температуре кипения толуола. После разложения реакционной смеси, отгонки эфира и толуола остаток кипятился с металлическим натрием. В результате разгонки на колонке получен 1-метил-1-бутилциклогексан с выходом 27% от теоретического. Т. кип. $191,5^\circ$ (758 мм); n_D^{20} 1,4477; d_4^{20} 0,8133. MR_D 50,63; для $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, вычислено MR_D 50,79.

Найдено %: С 85,81; 85,68; Н 14,36; 14,45
 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$. Вычислено %: С 85,63; Н 14,37

Спектр комбинационного рассеяния света 1-метил-1-бутилциклогексана:

$\Delta\nu$: 274(24); 322(7); 360(3) д; 400(3) д; 460(10); 499(11); 577(7); 586(3); 712—720(36) дв; 760(9); 827(24); 849(14); 866(8); 875(9); 895(14); 913(9) дв; 935(8); 974(20) дв, ф; 995(3); 1040(24) ф; 1090(22) ф; 1107(8) ф; 1144(31) ф; 1187(9) ф; 1234(5); 1263(26); 1280(19) дв, ф; 1299(8) ф; 1353(18) ш; 1382(8); 1444(45) дв; 1470(15) шд.

Таблица 1

Проведение	n_D^{20}	Колич. выделивш. газа в мл	Вес получен. катализата в г
1	1,4575	6350	46,3
2	1,4618	2700	43,8
3	1,4650	1410	42,5
4	1,4685	1100	42,1
Сумма	—	11560	—

1-метил-1-бутилциклогексан в литературе не описан.

2. Контактные превращения 1-метил-1-бутилциклогексана. В каталитическую трубку помещалось 60 мл 10% платинированного угля, и 49,3 г 1-метил-1-бутилциклогексана проводились над катализатором при 320° (без газа-носителя) с объемной скоростью 0,2. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Результаты газового анализа: H_2 80,1%; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 19,6%.

Хроматографической адсорбцией на силикагеле непрореагировавший 1-метил-1-бутилциклогексан в количестве 26,1 г (62% от общего веса катализата) был отделен от образовавшейся при катализе смеси аро-

матических углеводородов. Смесь ароматических углеводородов (15,3 г) фракционировалась на колонке.

Результаты разгонки представлены в табл. 2 и на рис. 1.

1-я фракция (т. кип. 109,5—114°), как указывают ее константы, в основном состоит из толуола. Нитрованием этой фракции получен нитропродукт с т. пл. 69—70°. Смешанная проба плавления с 2,4-динитротолуолом депрессии не дала.

2-я фракция (т. кип. 114—136°). Окислением 2-й фракции получено 0,03 г бензойной кислоты и 0,06 г изофталевой кислоты.

3-я фракция (т. кип. 136—145°). При окислении 3-й фракции получено 0,24 г ортофталевой кислоты и 0,02 г изофталевой кислоты.

При окислении 4-й (т. кип. 145—180°) и 5-й (т. кип. 180—185°) фракций получена лишь бензойная кислота. Судя по константам и результатам окисления, эти фракции содержат в основном *n*-бутилбензол.

Литературные данные для *n*-бутилбензола (5): т. кип. 183,35° (760 мм); n_D^{20} 1,4897; d_4^{20} 0,8603.

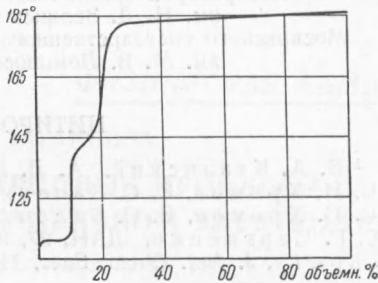


Рис. 1

Таблица 2

№№ фракций	Пределы выкип. в °Ц при 747 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес в г	Вес. %
1	109,5—114	1,4960	0,8661	1,0	6,6
2	114—136	1,4970	0	0,2	1,3
3	136—145	1,4989	0,8746	0,6	4,0
4	145—180	1,4886	0,8691	0,7	4,6
5	180—185	1,4874	0,8670	8,8	56,3
Остаток	—	—	—	3,7	23,2
Потери	—	—	—	0,3	2,0

Остаток (3,7 г) охлаждался смесью ацетона с углекислотой до —30°. При этом выпали бесцветные кристаллы (1,7 г) с характерным запахом нафталина, которые после перекристаллизации из этанола плавилась при 79—80°. Смешанная проба плавления с чистым нафталином депрессии не дала. Незакристаллизовавшаяся часть остатка (2 г)

Таблица 3

№№ фракций	Пределы выкип. в °Ц при 747 мм	Колич. в г	% к общ. колич. катализата	Содержание в %				
				толуол	бутил-бензол	нафталин	ксилолы	
							орто	мета
1	109,5—114	1,0	6,6	6,6	—	—	—	—
2	114—136	0,2	1,3	0,5	—	—	—	0,8
3	136—145	0,6	4,0	—	—	—	3,7	0,3
4	145—180	0,7	4,7	—	4,7	—	—	—
5	180—185	8,8	58,7	—	58,7	—	—	—
—	Остаток	3,7	24,7	—	12,7	12,0	—	—
С у м м а	—	15,0	100,0	7,1	76,1	12,0	3,7	1,1

при окислении дала лишь бензойную кислоту, что позволяет считать ее *n*-бутилбензолом.

Примерный состав ароматической части катализата 1-метил-1-бутилциклогексана приведен в табл. 3.

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

Поступило
27 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 235 (1947).
² С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, 96, № 1 (1954).
³ С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, 96, № 2 (1954).
⁴ С. Р. Сергиенко, ДАН, 27, 960 (1940). ⁵ S. Birch, R. Dean, F. Fidler, R. Lowry, J. Am. Chem. Soc., 71, 1362 (1949).

Вещество	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %
1	8.1	2.0	100.0	100.0	100.0
2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0