Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ХИМИЯ

С. Д. МЕХТИЕВ

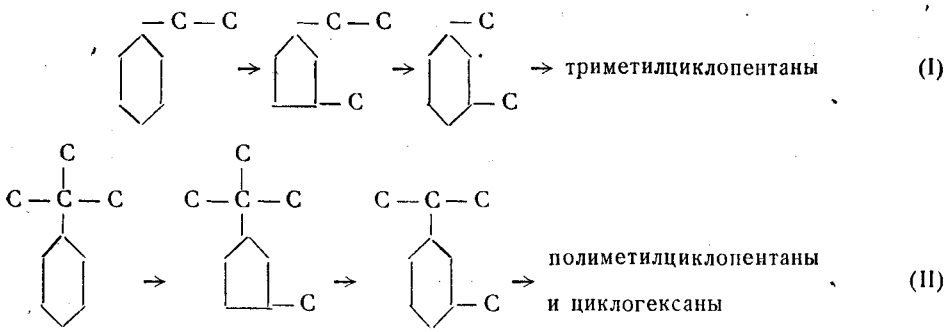
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ТРЕТ. БУТИЛЦИКЛОГЕКСАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 VII 1954)

В предыдущем сообщении [1] нами было выдвинуто предположение о механизме изомеризации алкилцикланов под действием хлористого алюминия и согласно этому была дана схема механизма изомеризации для изопропилциклогексана. Дальнейшее более глубокое экспериментальное исследование изомеризации изопропилциклогексана подтвердило выдвинутое предположение.

В развитие указанных работ было интересно провести исследования реакции изомеризации этил- и трет. бутилциклогексанов под действием хлористого алюминия, результатам которых посвящается настоящая статья.

Согласно выдвинутому нами предположению, механизм реакции хлоралюминиевой изомеризации этил- и трет. бутилцикланов можно выразить следующими схемами:



И действительно, химический и спектральный анализы изомеризата этилциклогексана показали, что он состоит из смеси, главным образом, *м*-диметилциклогексана и значительного количества цис,цис, транс- и цис,цис,цис-триметилциклопентанов. Физико-химические свойства фракций изомеризата трет. бутилциклогексана до и после его дегидрирования на платиновом катализаторе показывают на наличие в его составе *м*-метилизопропилциклогексана, тетраметилциклогексанов, производных циклопентана и гель-замещенного полиметилированного циклогексана с молекулярным весом, соответствующим деканафтену. Полученные данные дополнительно подтверждают справедливость выдвинутого нами механизма изомеризации алкилцикланов под действием хлористого алюминия.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем служили этилциклогексан с константами: т. кип. 130—132°; d_4^{20} 0,7863; n_D^{20} 1,4389 и трет. бутилциклогексан с константами: т. кип. 170—171°; d_4^{20} 0,8126; n_D^{20} 1,4460. Они были получены гидрированием соответствующих алкилбензолов. Катализатором служил хлористый алюминий. Процесс проводился в установке, ранее описанной нами [1]. Как в опытах с этилциклогексаном, так и с трет. бутилциклогексаном температура была выбрана 85°, а продолжительность процесса 5 час. В обоих случаях во время реакции выделения газа не наблюдалось.

Изомеризация этилциклогексана. Условия режима и материальный баланс опыта по изомеризации этилциклогексана следующие: температура 85°; продолжительность 5 час.; взято в реакцию этилциклогексана 63,7 г, $AlCl_3$ 13,0 г; получено изомеризата 61,0 г (95,7% на сырье); свойства изомеризата: d_4^{20} 0,7676, n_D^{20} 1,4286. Из этих данных видно, что изомеризат обладает значительно более низкими значениями d_4^{20} и n_D^{20}, чем исходный продукт.

Результаты фракционирования изомеризата до и после его дегидрирования на платиновом катализаторе, а также выход и физико-химические свойства полученных при этом фракций сведены в табл. 1.

Таблица 1

До дегидрирования				После дегидрирования				
пределы кип. фракций в °С	выход в %	d_4^{20}	n_D^{20}	пределы кип. фракций в °С	выход в г	выход в %	d_4^{20}	n_D^{20}
110—118 (в основн. 118)	22,33	0,7632	1,4270	114—125* (в основн. 118—120)	4,6	12,63	0,7842	1,4324
118—119,5	65,65	0,7672	1,4290	125—130	0,7	1,92	—	1,4550
119,5—122	4,3	0,7724	1,4311	130—135	1,1	3,02	0,8493	1,4762
Остаток	6,35	0,7820	1,4402	135—139	26,7	73,37	0,8722	1,4930
Потери	1,37	—	—	Остаток	2,6	7,14	0,8765	1,5013
				Потери	0,7	1,92	—	—

* Фракция 114—125° сульфировалась 98% H_2SO_4 на 18%; после сульфирования фракция имела: d_4^{20} 0,7682, n_D^{20} 1,4201, мол. вес 115.

Данные табл. 1 показывают, что фракция 114—125° дегидрированного изомеризата этилциклогексана после ее сульфирования по своим константам близко подходит к триметилциклопентанам. Фракция 118—119,5° изомеризата этилциклогексана по своим свойствам соответствует цис-1,3-диметилциклогексану и фракция 135—139° дегидрированного изомеризата — *м*-ксилолу.

Оптический анализ методом комбинированного рассеяния света изомеризата этилциклогексана показал на наличие в его составе до 70% *м*-диметилциклогексана и значительного количества цис,цис,цис- и цис,цис,транс-триметилциклопентанов*.

Изомеризация трет. бутилциклогексана. Условия режима и материальный баланс опыта по изомеризации трет. бутилциклогексана следующие: температура 85°; продолжительность 5 час.; взято

* Спектральный анализ проведен в Институте физики и математики АН Азерб.ССР под руководством А. Х. Халилова.

в реакцию трет. бутилциклогексана 70 г, $AlCl_3$ 14 г; получено изомеризата 62 г (88,6% на сырье); свойства изомеризата: d_4^{20} 0,7889, n_D^{20} 1,4382. Из этих данных видно, что значения плотности и коэффициента преломления изомеризата значительно ниже, чем у исходного продукта.

Результаты фракционирования изомеризата до и после его дегидрирования на платиновом катализаторе, а также выход и физико-химические свойства полученных фракций сведены в табл. 2. Данные

Таблица 2

До дегидрирования				После дегидрирования			
пределы кип. фракций в °С	выход в %	d_4^{20}	n_D^{20}	пределы кип. фракции в °С	выход в %	d_4^{20}	n_D^{20}
Нач. кип. 140	3,73	0,7462	1,4175	140—160	34,9	0,7972	1,4440
140—150	3,00	0,7794	1,4282	160—166	19,2	0,8479	1,4800
150—157	5,04	0,7867	1,4331	166—172	4,92	0,8500	1,4862
157—166	55,14	0,7975	1,4365	172—180	25,05	0,8607	1,4938
166—169	9,35	0,7980	1,4387	Остаток	11,36	0,8904	1,5125
169—183	9,53	0,8029	1,4411	Потери	4,57	—	—
Остаток	7,48	0,8443	1,4611				
Потери	6,73						

таблицы показывают, что если фракции, выкипающие в пределах 160—166° и 166—172° дегидрированного изомеризата, принять за трет. бутилбензол, то оказывается, что в процессе изомеризации около 23% исходного трет. бутилциклогексана остается неизмененным. Несколько заниженные значения констант этих фракций можно объяснить небольшой примесью к трет. бутилбензолу полиметиленовых углеводородов, неспособных дегидрироваться. Плотность и коэффициент преломления фракции 172—180° и остатка дегидрогенизата продукта изомеризации трет. бутилциклогексана почти совпадают с таковыми для *м*-цимола и 1,2,3,5-тетраметилбензола, соответственно.

Таблица 3

Пределы кип. фракции в °С	Выход в %	d_4^{20}	n_D^{20}	Сульфируемость 98% H_2SO_4	Дезароматизированный продукт		
					d_4^{20}	n_D^{20}	мол. вес
До 140	8,96	0,7948	1,4425	34,0	—	1,4150	
140—145	8,26	0,7937	1,4410	—	—	—	—
145—150	14,48	0,7941	1,4363	14,63	0,7821	1,4295	141,3
150—154	22,80	0,7905	1,4351	14,10	0,7828	1,4298	140,6
154—158,5	23,40	0,7979	1,4405	21,00	0,7906	1,4311	141,2
Остаток	18,60	—	—	—	—	—	—
Потери	3,50						

Фракция 140—160° дегидрированного изомеризата по своим физическим константам (d_4^{20} и n_D^{20}) резко отличается от последующих фракций и, очевидно, состоит, главным образом, из деканафтеновых углеводородов, не поддающихся дегидрогенизации. Чтобы ближе изучить природу углеводородов, входящих в состав фракции 140—160°, она была отдельно расфракционирована с последующим анализом полученных фракций. Результаты разгонки и анализа полученных фракций сведены в табл. 3. Данные таблицы позволяют установить, что основную часть фракции 140—160° составляют нафтеновые углеводороды

с 10 углеводородными атомами в молекуле. Поскольку эти углеводороды не поддаются дегидрогенизационному катализу, то очевидно, они состоят из производных циклопентана или гель-замещенного полиметилированного циклогексана, или же из их смеси.

Результаты проведенной экспериментальной работы по изомеризации этилциклогексана и трет. бутилциклогексана согласуются с приведенными выше схемами (I) и (II) и тем самым подтверждают правильность выдвинутого нами механизма реакции изомеризации цикланов под действием хлористого алюминия.

Институт нефти
Академии наук Азерб.ССР

Поступило
5 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Д. Мехтиев, ДАН, 91, № 4, 849 (1953).