Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и А. Л. ЛИБЕРМАН

О СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 1-МЕТИЛ-4-ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНАХ

В настоящее время в литературе имеется очень мало данных о физических свойствах стереоизомерных диалкилциклогексанов ([1–14]), что объясняется трудностью разделения цис- и транс-изомеров вследствие малой разницы в температурах кипения таких веществ (не более 8° по имеющимся в литературе данным). Лишь для трех диметилциклогексанов стереоизомеры были получены многократно, и некоторые из описанных препаратов должны быть признаны весьма чистыми ([1, 3, 9–11]).

Таблица 1

Свойства стереоизомеров 1,4-диалкилциклогексанов

Свойства	1,4-диметилциклогексан ([1])			1-метил-4-этилциклогексан *			1-метил-4-изопропилциклогексан ([11])		
	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность
Т. кип. в °С при 760 мм	124,321	119,351	4,970	152,55–152,6	149,05–149,15	3,4	172,7	170,5	2,2
Т. пл. в °С	—87,43	—36,92	—50,51	Застекловывается	—80,8	—	—89,841	—86,360	3,481
n_D^{20}	1,42966	1,42090	0,00876	1,4374	1,4304	0,0070	—	—	—
d_4^{20}	0,78285	0,76255	0,02030	0,7969	0,7798	0,0171	—	—	—
MR_D	37,00	37,31	0,31	41,53	41,85	0,32	—	—	—

* Наши данные.

Что касается высших гомологов, то хотя в литературе можно найти несколько работ, посвященных выделению индивидуальных стереоизомеров, приведенные в них константы едва ли могут рассматриваться как надежные. Характерным примером этого является одна из работ Скита и Шнека ([12]), которые при гидрировании *n*-цимола над коллоидной платиной получили 1-метил-4-изопропилциклогексан с константами (т. кип. 168,5°, n_D^{20} 1,45149, d_4^{20} 0,816), существенно отличающимися от констант ранее полученного рядом авторов препарата того же углеводорода (т. кип. 161,0°, n_D^{20} 1,43931, d_4^{20} 0,792 *). На этом основании, а также исходя из того, что, по мнению Ауверса ([15]), при гидрировании над платиной получается только цис-форма, Скита и Шнек заключили, что в их руках находился цис-изомер, а констан-

* Неясно, откуда Скита и Шнек взяли эти константы, поскольку они отличаются от величин, приведенных во всех цитированных ими работах.

ты ранее описанного препарата отвечают транс-изомеру. Указанные выше свойства стереоизомеров 1-метил-4-изопропилциклогексанов включены даже в справочник Эглоффа ([4]), а между тем совсем недавно опубликованные весьма надежные данные Россини ([11]) о температурах кипения этих именно углеводородов (см. табл. 1) показывают, что данные Скита и Шнека должны быть отвергнуты. К сожалению, упомянутое сообщение Россини является пока единственным указанием на свойства высших диалкилциклогексанов, которое можно рассматривать наравне с данными о диметилциклогексанах.

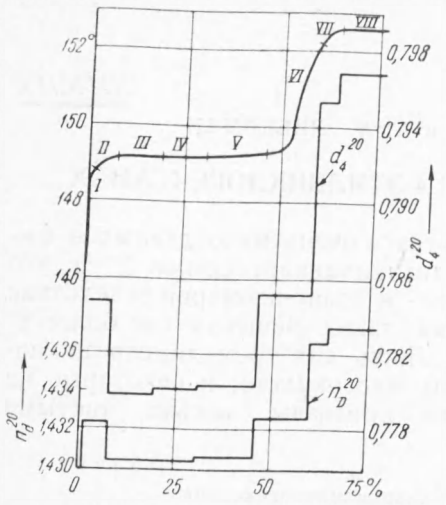


Рис. 1. Кривая разгонки стереоизомерных 1-метил-4-этилциклогексанов и константы полученных фракций

Чтобы несколько пополнить наши скудные сведения по этому вопросу, мы предприняли синтез 1-метил-4-этилциклогексана и разделение его на стереоизомеры путем точной ректификации на колонке эффективностью около 80 теоретических тарелок.

Стереоизомеры 1-метил-4-этилциклогексана были получены по схеме: *п*-толуидин → *п*-толилдиазоний-бромид → *п*-бромтолуол → 1-метил-4-этилбензол → 1-метил-4-этилциклогексан → цис- и транс-1-метил-4-этилциклогексаны. На каждой стадии синтеза принимались меры для получения промежуточных веществ в возможно более чистом виде, хотя бы и ценой уменьшения выхода.

Кривая разгонки 1-метил-4-этилциклогексана (см. рис. 1) и сопоставление свойств полученных в результате этой разгонки фракций (рис. 1 и табл. 3) показывают, что фракция III представляет собой достаточно чистый транс-1-метил-4-этилциклогексан, а фракция VIII является его также достаточно чистым цис-изомером.

Приведенное в табл. 1 сопоставление свойств 1,4-диметил-, 1-метил-4-этил- и 1-метил-4-изопропилциклогексанов показывает, что с увеличением молекулярного веса стереоизомеров их температуры кипения, показатели преломления и удельные веса сближаются.

Экспериментальная часть

п-толуидин. Продажный *п*-толуидин (2 кг) перекристаллизовывался из продажного изооктана (2,2,4-триметилпентана). После двух перекристаллизаций получено 1889 г *п*-толуидина с т. пл. 44,8—45,4°.

п-бромтолуол. Из 1605 г *п*-толуидина в 15 опытах, проведенных по прописи, опубликованной в ([16]), с тем лишь отличием, что для получения раствора однобромистой меди служила готовая соль, получено 1840 г *п*-бромтолуола. Для окончательной очистки полученный *п*-бромтолуол расплавлялся, а затем в неполностью закристаллизовавшемся состоянии центрифугировался в медных сосудах, изготовленных по типу трубок Скау ([17]). В результате было получено 1535 г *п*-бромтолуола с температурой замерзания 26,5°, определенной по методу кривых охлаждения. Кроме того, было получено еще некоторое количество *п*-бромтолуола, замерзавшего при более низкой температуре.

1-метил-4-этилбензол. Этот углеводород был синтезирован по Вюрцу — Фиттигу в дипропиловом эфире в качестве растворителя.

Во всех опытах брался 1 моль *п*-бромтолуола, а прочие условия варьировались, чтобы получить возможность сделать заключение о наиболее благоприятных условиях синтеза (см. ниже). Опыты проводились следующим образом: в колбу с обратным холодильником и капельной воронкой помещалось 300 мл сухого дипропилового эфира и 58 г (2,5 г-ат.) металлического натрия в виде проволоки. В одних опытах после этого в колбу сразу приливалась смесь галогенидов и реакционная масса доводилась до намеченной температуры, вначале за счет осторожного разогревания, а когда реакция начиналась — за счет теплоты реакции; если реакционная смесь разогревалась слишком быстро, колба погружалась в охладительную баню. В других опытах температура заранее доводилась до намеченной, а потом смесь реагентов приливалась по каплям.

Таблица 2

Выход 1-метил-4-этилбензола в зависимости от условий синтеза

№№ опытов	Галоидный алкил	Мол. отн. алкилгарил	Т-ра реакции в °С	Выход в %	Время в час.
1	C_2H_5Br	1 : 1	50—60	25	—
2	C_2H_5Br	1,6 : 1	50—60	48	12
3	C_2H_5Br	1,6 : 1	80—90	48	5
4	C_2H_5J	1,5 : 1	50—60	28	10
5	C_2H_5J	1,5 : 1	80—90	42	11

Примечание. В опытах №№ 1, 2 и 4 реагенты приливались сразу, в опытах №№ 3 и 5 реагенты приливались по каплям.

Под конец реакции часто имело место сильное самопроизвольное разогревание реакционной массы, при котором контролировать реакцию бывало затруднительно. При проведении реакции при 80—90° с приливанием реагента по каплям такое сильное разогревание не происходило. По окончании реакции реакционная смесь оставлялась на ночь и на другой день разлагалась осторожным приливанием воды. Отделившийся верхний слой промывался водой, сушился над поташем и перегонкой из колбы Фаворского освобождался от большей части эфира и от тяжелого остатка. Собранная при этом фракция 95—200° быстро перегонялась на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок, причем собиралась фракция 161—162,6°/760 мм. Выше 162,6° температура кипения начинала быстро расти. Окончательная очистка 1-метил-4-этилбензола описана ниже. Результаты опытов сведены в табл. 2. Как легко видеть, условия опыта № 3 оказались наилучшими.

Фракции 161—162,6° из всех 5 синтезов соединялись и встряхивались 1,5 часа в запаянной ампуле с 3 порциями конц. серной кислоты (объем серной кислоты составлял 0,1 от объема углеводорода). После промывки водой, раствором соды и сушки над поташом углеводород был перегнан на той же колонке эффективностью 40 теоретических тарелок, но уже более тщательно: при флегмовом числе 100 до тех пор, пока не отошла полностью фракция, кипевшая ниже 162,3°, а далее при флегмовом числе 40. При этом вплоть до конца перегонки отгонялся 1-метил-4-этилбензол в пределах 162,3—162,4°/760 мм. Этот углеводород, полученный в количестве 157,7 г, имел следующие свойства: т. кип. 162,3—162,4° при 760 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,86136. По наиболее надежным литературным данным ([18]) 1-метил-4-этилбензол имеет свойства: т. кип. 161,989° при 760 мм; n_D^{20} 1,49500; d_4^{20} 0,86118.

1-метил-4-этилциклогексан. Этот углеводород был получен из предыдущего гидрированием по Н. Д. Зелинскому. 1-метил-4-этилбензол (95 г) был пропущен над 20 мл платинированного угля при 175° с объемной скоростью 0,4—0,5. В результате получено 84,1 г катализата, из которого пропусканием через силикагель выделено 83,3 г 1-метил-4-этилциклогексана, имевшего n_D^{20} 1,4328.

Стереоизомерные 1-метил-4-этилциклогексаны. На колонке эффективностью около 80 теоретических тарелок при флегмовом числе 100 было перегнано 81,3 г 1-метил-4-этилциклогексана. Результаты разгонки представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Таблица 3

Результаты разгонки 1-метил-4-этилциклогексана

№№ фракций	Пределы кип. в °С при 760 мм	Вес, г	n_D^{20}	d_4^{20}
I	до 148,75	0,8	1,4300	—
II	148,75—149,05	5,1	1,4324	0,7847
III	149,05—149,15*	9,85	1,4304	0,7798
IV	149,15—149,2**	9,4	1,4304	0,7801
V	149,2—149,3	11,55	1,4305	0,7803
VI	149,3—152,2	11,5	1,4326	0,7851
VII	152,2—152,55	4,0	1,4365	0,7953
VIII	152,55—152.6	9,75	1,4374	0,7969
	Остаток	7,2		

* Кроме первых 2,5 мл, вся при 149,15°.
** Кроме последних 3 мл, вся при 149,15°.

Таким образом, стереоизомерные 1-метил-4-этилциклогексаны имеют следующие свойства: транс-1-метил-4-этилциклогексан: т. кип. 149,05—149,15° при 760 мм; т. пл. —80,8°*; n_D^{20} 1,4304; d_4^{20} 0,7798; MR_D найдено 41,85; цис-1-метил-4-этилциклогексан: т. кип. 152,55—152,6° при 760 мм; застекловывается в жидком азоте; n_D^{20} 1,4374; d_4^{20} 0,7969; MR_D найдено 41,53; для C_9H_{18} вычислено 41,56.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburg, 1953. [2] Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М., 1953. [3] J. Timmermans, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, N. Y., 1950. [4] G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, **2**, N. Y., 1940. [5] M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, N. Y., 1943. [6] Faraday's Encyclopedia of Hydrocarbon Compounds, Manchester. [7] Н. Д. Зелинский, Е. О. Марголис, Избр. тр. Н. Д. Зелинского, **2**, Изд. АН СССР, 1941. [8] П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин и др. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 7 (1946). [9] П. А. Бажулин, С. А. Ухолин и др., там же, № 5, 480 (1949). [10] П. А. Бажулин, А. В. Коперина и др., там же, № 4, 709 (1954). [11] F. D. Rossini et al., Hydrocarbons from Petroleum, N. Y., 1953, p. 91 and 277 (из неопублик. данчых Амер. нефт. инст.). [12] A. Skita, A. Schneck, Ber., **55**, 144 (1922). [13] M. Mousseron, Bull. Soc. Chim., 218 (1946). [14] С. Д. Мехтиев, Ю. К. Камбаров, Т. А. Зейналова, ДАН, **86**, 547 (1952). [15] K. v. Auwers, Lieb. Ann., **420**, 92 (1920). [16] Синтезы органических препаратов, сборн. 1, М., 1949, стр. 137. [17] E. L. Skau, J. Physic. Chem., **33**, 951 (1930); Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 147 (1931); см. также Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, М., 1941, стр. 163, 164, 211. [18] A. F. Forziati, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **43**, 473 (1949).

* Температура плавления определена О. Д. Стерлиговым методом дифференциально-термического анализа при помощи пирометра Курнакова. Пользуемся случаем выразить О. Д. Стерлигову нашу признательность.