

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 - 1950

М. Б. ТУРОВА-ПОЛЯК, В. А. АДАМОВА, Е. Г. ТРЕЩЕВА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА

Из наблюдений, сделанных ранее одной из нас [1], известно, что гомологи циклопентана, содержащие в цикле третичный атом углерода, изомеризуются под влиянием хлористого алюминия в соответствующие метилированные производные циклогексана. В некоторых случаях эта реакция проходит легко сама по себе, без подогревания реакционной смеси (этил, пропил, частично бутилциклопентаны).

До сих пор, однако, не выяснена возможность изомеризации углеводородов ряда циклопентана, содержащих в цикле четвертичный атом углерода.

Этот вопрос заслуживает внимания также в связи с тем, что некоторое своеобразие в поведении полиметиленовых углеводородов, содержащих в цикле четвертичный атом углерода, наблюдается и в других реакциях.

Так, из работ Б. А. Казанского и его сотрудников [2] известно, что 1,1-диметилциклопентан при гидрогенолизе ведет себя несколько differently от других гомологов циклопентана, в частности, от метилциклопентана. Свообразно ведет себя также 1,1-диметилциклогексан при реакции дегидрогенизации [3].

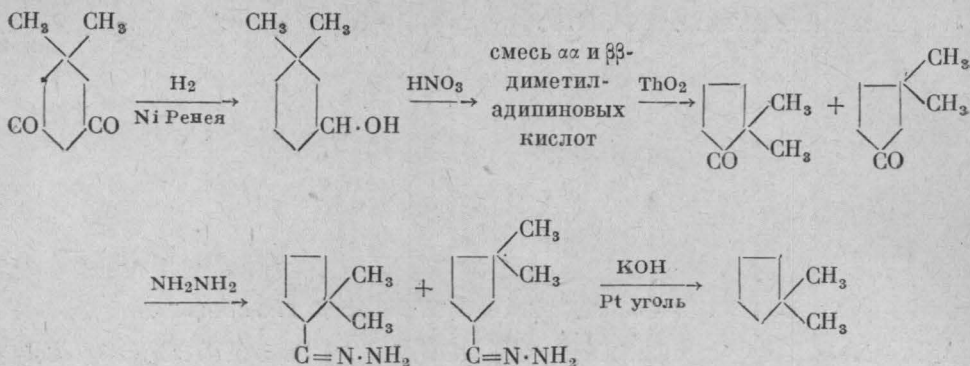
Для выяснения интересующего нас вопроса мы подвергли 1,1-диметилциклопентан действию хлористого алюминия.

В результате проведенного исследования выяснилось, что 1,1-диметилциклопентан в смеси с хлористым алюминием при комнатной температуре не изменяется. Изомеризуется он только после десяти-пятнадцатичасового нагревания при 100—115°. В этих условиях он превращается на 92—95% в метилциклогексан.

Таким образом, наличие в молекуле 1,1-диметилциклопентана четвертичного атома углерода не препятствует изомеризации его в циклогексанный углеводород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,1-диметилциклопентана проводился по следующей схеме:



Исходным препаратом для синтеза 1,1-диметилциклопентана служил димедон (5,5-диметилциклогександион-1,3) с т. пл. 148—149°.

Синтез 1,1-диметилциклопентана из димедона проводился многими авторами, однако наиболее высокие выходы углеводорода были достигнуты Б. А. Казанским, З. А. Румянцевой и М. И. Батуевым. Мы воспользовались методикой, приведенной в их работе [2], изменив несколько условия первой стадии синтеза, так как, следуя точно указанной прописи, мы не могли получить 3,3-диметилциклопентанол-1 с выходом 64—68%, и только изменив давление и температуру, мы получили спирт с выходом 68—69%. Для этого раствор 85 г димедона в одном литре 95% этилового спирта помещался во вращающийся автоклав емкостью 2,5 литра; туда же вносилось 17 г (20%) влажного никеля Ренея [4]. Автоклав при начальном давлении водорода 90 атм. нагревался в течение часа до 160°; давление постепенно возрастало с 90 до 105 атм. После этого температура 160° поддерживалась в продолжении еще одного часа, давление при этом снижалось до 97 атм. Затем автоклав охлаждался до комнатной температуры. Это сопровождалось постепенным снижением давления до 65 атм. После этого давление вновь доводилось до 90 атм., и автоклав в течение полутора часов нагревался до 200°; давление возрастало до 150 атм. Температура 200° поддерживалась в течение 5—6 часов; давление постепенно падало до 130 атм. На этом процесс гидрирования заканчивался. К моменту снижения температуры автоклава до комнатной давление понижалось до 70 атм. После этого реакционная смесь отфильтровывалась от катализатора, спирт отгонялся с дефлегматором, а 1,1-диметилциклогексанол-3 перегонялся в вакууме. 1,1-Диметилциклогексанол-3 (выход 68,8%) обладал следующими константами: т. кип. 99° при 35 мм; n_D^{20} 1,4562; d_4^{20} 0,8930; MR_D 38,87 (вычислено для $C_8H_{16}O$ 38,34).

Окисление полученного спирта проводилось разбавленной азотной кислотой в присутствии метаванадата аммония по методу Н. Д. Зелинского и Н. В. Елагинной [5]. Выход смеси $\alpha\alpha$ - и $\beta\beta$ -диметиладипиновых кислот достигал 70%. Перегонкой смеси полученных кислот в присутствии 2% гидрата окиси тория получалась смесь $\alpha\alpha$ - и $\beta\beta$ -диметилциклопентанонов с выходом 66%. Константы смеси кетонов были следующие: т. кип. 151—152° при 757 мм, n_D^{20} 1,4346; d_4^{20} 0,8970; MR_D 32,55 (вычислено для $C_7H_{12}O$ MR_D 32,40).

Кипячением смеси кетонов в течение шести часов со спиртовым раствором гидразингидрата (0,43 мол. кетона с 0,6 мол. гидразингидрата в 100 мл 95% этилового спирта) получалась смесь гидразонов $\alpha\alpha$ - и $\beta\beta$ -диметилциклопентанонов. Выход высушенных над плавленной щелочью гидразонов достигал 97%.

Для получения 1,1-диметилциклопентана применялась смесь высушенных, но не перегнанных гидразонов. Разложение последних проводилось по Кижнеру [6]: смесь гидразонов нагревалась на масляной бане со сплавленным в серебряном тигле почти до черного цвета едким кали¹ и кусочками платинированного угля. Углекислый газ отгонялся на масляной бане при температуре масла 130—160° и температуре паров 87—88°. Полученный 1,1-диметилциклопентан промывался 50% раствором уксусной кислоты, 50% раствором серной кислоты, водой, 25% раствором щелочи, вновь водой, сушился над хлористым кальцием и перегонялся над металлическим натрием. 1,1-Диметилциклопентан получен с выходом 68—69%, считая на гидразон, и 22,3%, считая на исходный димедон. Константы 1,1-диметилциклопентана следующие: т. кип. 88,2° при 764 мм; n_D^{20} 1,4141; d_4^{20} 0,7546; MR_D 32,46; вычисл. для C_7H_{12} MR_D 32,22. По данным Б. А. Казанского [2] т. кип. 87,25° при 751 мм, n_D^{20} 1,4133; d_4^{20} 0,7548; MR_D 32,41.

Небольшое количество полученного 1,1-диметилциклопентана было подвергнуто исчерпывающему бромированию в присутствии бромистого алюминия. В результате была получена не кристаллизовавшаяся на протяжении ряда месяцев коричневая гумозная масса.

1,1-Диметилциклопентан исследовался также методом комбинационного рассеяния света. Результаты приведены в таблице 3. Основные линии спектра 1,1-диметилциклопентана, обнаруженные нами в настоящей работе, совпадают с соответствующими данными спектра 1,1-диметилциклопентана Батуева [2] и Бажулина [7]. Спектры были получены на стеклянном трехпризменном спектрографе Штейхель. Линейная дисперсия спектрографа составляла приблизительно $0,017 \text{ мм/см}^{-1}$ в области $22\ 938\text{—}20\ 336 \text{ см}^{-1}$, а ширина щели спектрографа составляла 0,1 мм или 6 см^{-1} на спектре. Измерение частот производилось линейной интерполяцией по двум ближайшим линиям эталонного железного спектра, снимавшегося рядом с помощью диафрагмы Гартмана. Интенсивность линий спектра оценивалась визуально в произвольной шкале, где интенсивность в области 1400 см^{-1} принималась за 10 единиц.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

а) ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДА БЕЗ НАГРЕВАНИЯ

Реакция проводилась в приборе, применявшемся нами в предыдущих работах [4]. Свежевозогнанный хлористый алюминий и углеводород были взяты в отношении 1 : 3. При прибавлении последнего к хлористому алюминию разогревания реакционной смеси не наблюдалось. После шестичасового встряхивания реакционная смесь была оставлена при комнатной температуре еще на 12 часов. Продукт реакции, после соответствующей очистки, по своим константам не отличался от взятого

¹ Примесь серебра катализирует реакцию разложения гидразонов до углеводородов.

в реакцию 1,1-диметилциклопентана. Однако по данным, полученным при изучении спектра комбинационного рассеяния света, в продукте реакции содержится примесь метилциклогексана [линии 769 (1,5) и 845(0,3)] в количестве около 5% (табл. 3).

б) ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Смесь 1,1-диметилциклопентана и хлористого алюминия нагревалась на масляной бане в течение 14 часов при температуре масла 100—115°. Во время нагревания газообразные продукты не выделялись. По окончании реакции продукт был слит с хлористого алюминия, соответствующим образом очищен, просушен, прокипячен и перегнан над металлическим натрием из колбы Фаворского с высоким дефлегматором. Было получено 80% углеводорода со следующими константами: температура кипения 98—101° при 760 мм; n_D^{20} 1,4217; d_4^{20} 0,7675; MR_D 32,44 (вычислено для C_7H_{14} , MR_D 32,22).

В данном случае можно было ожидать, что в результате изомеризации получится метилциклогексан.

Из сопоставления констант 1,1-диметилциклопентана, констант продукта изомеризации и констант метилциклогексана (табл. 1) следует, что продукт изомеризации в значительной части состоит из метилциклогексана.

Таблица 1

Углеводород Константы	1,1-Диметилцикло- пентан	Продукт изомеризации	Метилциклогексан [8]
т. кип. °С	88,2° (764 мм)	98—101° (764 мм)	100,8° (760 мм)
n_D^{20}	1,4141	1,4217	1,4233
d_4^{20}	0,7546	0,7675	0,7693

Для подтверждения этого небольшое количество углеводорода (продукта реакции) было подвергнуто бромированию в присутствии бромистого алюминия. В результате бромирования был получен пентабромтолуол с т. пл. 282,5—283°.

Далее часть продукта изомеризации была подвергнута дегидрогенизации над платинированным углем, приготовленным по методу Зелинского и Туровой-Поляк [9]. Полученный катализат имел n_D^{20} 1,4870 и d_4^{20} 0,8522. Серноокислотным методом было уведено 92—93% ароматических углеводородов (толуола). Таким образом, реакцией бромирования и реакцией дегидрогенизации было доказано присутствие метилциклогексана в продуктах взаимодействия хлористого алюминия с 1,1-диметилциклопентаном.

Для определения количества метилциклогексана, содержавшегося в продукте нашей реакции, последний был подвергнут прецизионной разгонке и исследован методом комбинационного рассеяния света. Разгонка осуществлялась на колонке эффективностью 35 теоретических тарелок. Результаты разгонки приведены в таблице 2 и на рис. 1.

Как видно из таблицы 2, константы второй фракции соответствуют метилциклогексану (см. табл. 1). Первая же фракция представляет собой смесь непрореагировавшего 1,1-диметилциклопентана с метилциклогек-

Таблица 2

№ фр.	Т. кип. в °С при 760 мм	Выход в % к продукту изомеризации	Свойства	
			n_D^{20}	d_4^{20}
1	89—100°	42,2	1,4162	0,7587
2	100°	86,1	1,4229	0,7687
3	Потери	4,7	—	—

саном. Содержание 1,1-диметилциклопентана в этой фракции вычислялось по удельным объемам метилциклогексана (1,2998), 1,1-диметилциклопентана (1,3252) и по удельному объему первой фракции (1,3180). Было

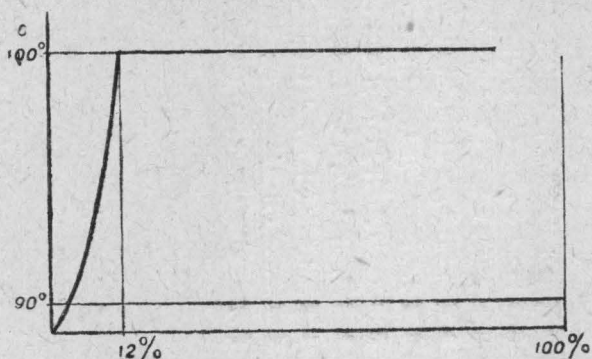


Рис. 1

установлено, что приблизительно 70% первой фракции состоит из непрореагировавшего 1,1-диметилциклопентана, что по отношению ко всему количеству продукта изомеризации составляет 8—9%.

Таким образом, на основании результатов разгонки установлено, что при действии хлористого алюминия на 1,1-диметилциклопентан последний изомеризуется с расширением цикла в метилциклогексан на 91—92%.

Спектр комбинационного рассеяния света продукта изомеризации, а также спектры 1,1-диметилциклопентана и метилциклогексана приводятся в таблице 3.

Из сравнения спектра продукта изомеризации со спектрами метилциклогексана и 1,1-диметилциклопентана следует, что полученная нами смесь углеводородов в основном состоит из метилциклогексана.

Оценка интенсивности линий спектра производилась визуально, а истинная интенсивность линий 1,1-диметилциклопентана в чистом виде (100%) принималась для расчета по аналогии с другими изомерами диметилциклопентана ~35—30 ед.

Процентное содержание 1,1-диметилциклопентана определялось по линиям спектра 884(0,3), а метилциклогексана—по линиям 769(30) и 845(6). В результате произведенных расчетов было найдено, что продукт нашей реакции в основном состоит из метилциклогексана (95—97%) и примеси неизмененного 1,1-диметилциклопентана в количестве, не превышающем 5%.

После того как данная работа была выполнена, появилась работа П. А. Бажулина [7], в которой приводится спектр комбинационного рассеяния света 1,1-диметилциклопентана с интенсивностью линий, полученных фотометрически. Частоты спектра 1,1-диметилциклопентана, полу-

Спектр 1,1-диметилциклопентана, полученного в настоящей работе	Спектр продукта реакции, полученного при комнатной температуре	Спектр продукта реакции, полученного при нагревании	Спектр метилциклогексана [8]
245(0,5); 261(0,5); 295(1; в); 350(5); 397—409(1,6; ф); 501(0,5); 560(8); 718—728(2; в); 806(1,3); 830(0,8); 884—889(10; ф); 909 (0,9); 938(1,8); 956(1,8) 978—982 (1,5; в); 1032(4; в); 1060(2,5); 1095(1,2; ф); 1149(1; ф); 1188 (1,5; ф); 1227(4,5; в); 1270(1,3); 1305(1,5); 1443(10); 1460(5); 2875(2); 2899(2); 2949(1,5; в).	242—254(0,5; в); 299(1; в); 350 (4,5); 401—409(1; в); 444(0,3); 460(0,1); 509(0,8); 547(0,3); 560 (10); 585(0,2); 671(0,2); 729 (2,5; в); 750(0,4); 769(1,5); 806 (1,8; в); 830(0,7); 845(0,3); 884 (12; в); 912(0,2); 938(1,4); 956 (1,3); 976(0,5); 1033(4); 1060(2,5); 1097(1); 1144—1165(1; в); 1193 (0,5); 1227(5; в); 1241(0,5); 1270 (1); 1305(1,5); 1323(0,8); 1346 (0,5); 1359(0,5); 1382(1); 1442 (10); 1460(7).	307(0,5); 345(0,3); 406(4); 446 (5,5); 483(0,3); 546(5,5); 586 (0); 754(1); 769(30); 782(0); 808(0); 845(6); 884(0,3); 912(0,5); 943(0); 972(6); 1034(10); 1056(1); 1087 (6; в); 1105(0,5); 1147(0); 1164(7); 1204(2,5); 1227(0,3); 1248(3,5); 1266(7); 1305(3; в); 1346(6; в); 1360(0,5; в); 1443(9; в); 1460 (10); 2819(1); 2864 (10; в).	312(0; в); 340(0; в); 408(14); 446(23); 522(0); 546(21); 754(0); 770(99; s); 787(0); 845(18; s); 974 (16); 1004(0); 1033(31); 1061(2); 1089(13; в; дв) 1164(14); 1205(8); 1250(20); 1266(23); 1306(11); 1344 (16; дв); 1365(2; в); 1443(34); 1460 (35); 2664(4; в); 2720(2); 2844 (240); 2856(240); 2874(100); 2894 (100); 2919(270); 2935(290); 2955 (100; в).

* В скобках даны интенсивности линий спектров комбинационного рассеяния (1, 1-диметилциклопентана, метилциклогексана и продуктов реакции) в условной визуальной шкале, в которой интенсивность линии в области $1440-1460 \text{ см}^{-1}$ принята за 10 единиц.

Буквенные обозначения: в—широкая полоса; ф—фон; дв—двойная линия.

ченного нами, практически совпадают с частотами спектра Бажулина. Используя интенсивность линий комбинационного рассеяния 1,1-диметилциклопентана, фотометрически полученных Бажулиным, мы пересчитали концентрацию не вошедшего в реакцию изомеризации 1,1-диметилциклопентана и получили величину, близкую к 3%. Этот результат хорошо согласуется с результатом наших расчетов по визуальной оценке интенсивности, при которых интенсивность линии 884 см^{-1} 1,1-диметилциклопентана, по аналогии с другими изомерами диметилциклопентана, принималась равной 30—35 единицам.

ВЫВОДЫ

1. 1,1-Диметилциклопентан в смеси с хлористым алюминием при комнатной температуре не изменяется.

2. 1,1-Диметилциклопентан после десяти-пятнадцатичасового нагревания с хлористым алюминием при $100\text{--}115^\circ$ превращается в метилциклогексан (по данным исследования спектров комбинационного рассеяния света на 95—97% и по данным фракционированной разгонки — на 92%).

3. Присутствие в молекуле 1,1-диметилциклопентана четвертичного атома углерода не препятствует изомеризации его в углеводород ряда циклогексана.

Поступила в редакцию
14.1.1950 г.

Кафедра
органического катализа

ЛИТЕРАТУРА

1. Турова-Поляк М. Б. и сотр. ЖОХ, 9, 1279, 1939; 9, 233, 1939; 9, 2179, 1939; 16, 285, 1946; ДАН, 60, № 5, 807, 1948.
2. Казанский Б. А., Румянцева З. А., Батуев М. И. Изв. АН, 5, 493, 1947.
3. Зелинский Н. Д. ЖРХО, 55, 137—39, 1924; Казанский Б. А., Либерман А. Л. Изв. АН № 3, 265, 1947.
4. Conert Z., Adkins. J. Am. Chem. Soc. 54, 4116, 1932.
5. Зелинский Н. Д. и Елагина Н. В. ДАН, 49, 591, 1945.
6. Кижнер Н. М. ЖРФХО, 45, 976, 1913.
7. Бажулин П. А. Изв. АН № 5, 480, 1949.
8. Бажулин П. А. Изв. АН № 1, 11, 1946.
9. Зелинский Н. Д. и Турова-Поляк М. Б. Избранные труды Н. Д. Зелинского, т. II, стр. 150.