

ХИМИЯ

С. И. ХРОМОВ, Е. С. БАЛЕНКОВА, Е. Г. ТРЕЩОВА

СИНТЕЗ И КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТИЛЦИКЛОГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

В предыдущих сообщениях [1—7] нами было показано, что основной особенностью поведения циклогептановых углеводородов в условиях дегидрогенизационного катализа является способность изомеризоваться в шестичленные цикланы с образованием значительных количеств *гем*-замещенных циклогексановых углеводородов. Эта закономерность наблюдалась как в случае контактных превращений алкилциклогептанов, так и арилциклогептанов.

Было показано, например, что метилциклогептан в контакте с платинированным углем при 320° дает до 17% *гем*-диметилциклогексана и смесь ароматических углеводородов (толуол, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы) [1]. Из этил-, пропил- и бутилциклогексанов в аналогичных условиях образуется до 29% соответствующих *гем*-метилалкилциклогексанов [2—4]. Арилциклогептаны (фенилциклогептан и α -нафтилциклогептан) при 320° на платинированном угле претерпевают глубоко идущую ароматизацию с образованием многоядерных ароматических углеводородов, а содержание в катализате соответствующего *гем*-метиларилциклогексана снижается до 5—8% [5, 6].

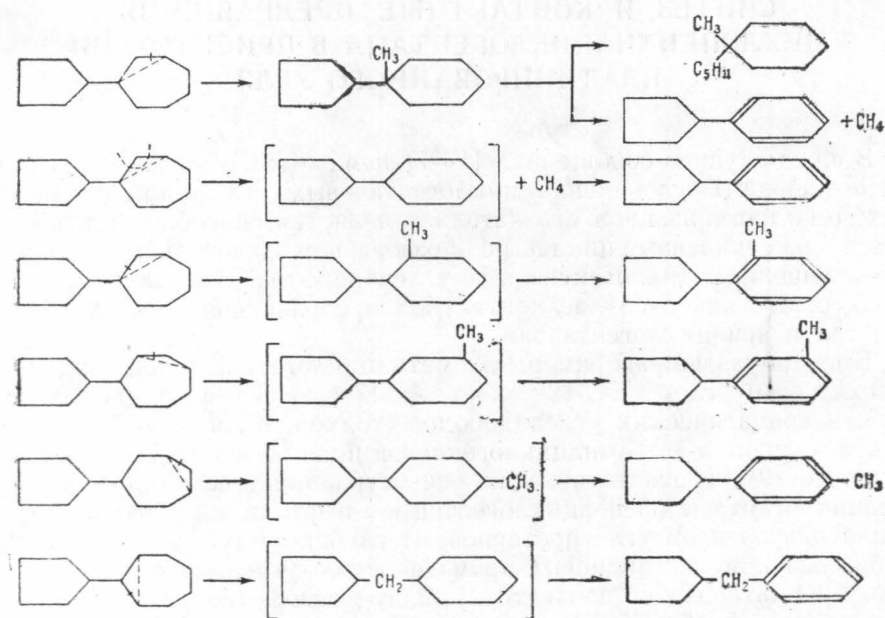
Дициклогептил в условиях дегидрогенизационного катализа также претерпевает глубокую ароматизацию, в результате чего образуются фенантрен, флуорен, толилбензолы и дитолилы. Однако наличие в продуктах катализа дициклогептила 1-метил-1-циклогексилциклогексана и 1-метил-1-фенил-циклогексана свидетельствует также о том, что при изомеризации семичленных циклов дициклогептила в шестичленные по крайней мере одна из двух образующихся при этом метильных групп становится в *гем*-положение [7].

Для выявления закономерностей, присущих гептаметиленовым углеводородам при их контактных превращениях в условиях дегидрогенизационного катализа, нам представлялось интересным изучить поведение циклопентилциклогептана углеводорода, содержащего семичленные и пятичленные циклы. С этой целью синтезированный нами циклопентилциклогептан контактировался при 320° с 10-процентным платини-

рованным углем. Нафтеновые углеводороды, содержащиеся в катализате, отделялись от ароматических методом хроматографической адсорбции на силикагеле. Полученная таким образом нафтеновая часть катализата подвергалась многократному фракционированию. На основании физических констант отдельных фракций спектров комбинационного рассеяния света и результатов элементарного анализа было сделано заключение, что нафтеновая часть катализата содержит 1-метил-1-циклопентилциклогексан и, по-видимому, смесь изомерных 1-метил-1-амилциклогексанов.

При изучении ароматической части катализата было найдено, что она состоит в основном из фенилциклопентана и что в ней, кроме того, содержатся изомерные толилциклопентаны и изомерные метиламилбензолы.

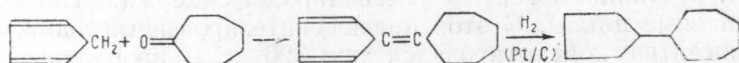
Полученный экспериментальный материал позволяет привести следующие возможные схемы каталитического превращения циклопентилциклогептана:



Следует отметить, что в настоящей работе синтез циклопентилциклогептана путем конденсации циклопентадиена с субероном с последующим гидрированием образовавшегося фульвена нами впервые осуществлен простым и удобным методом, дающим хороший выход.

Экспериментальная часть

Синтез циклопентилциклогептана



Гексаметиленфульвен. В метанольный раствор метилата натрия, полученный из 18,4 г (0,8 г/ат.) натрия и 250 мл абсолютного метанола, постепенно вводилась при перемешивании смесь 56 г (0,5 М-суберона и 52,8 г (0,8 М) циклопентадиена, полученного деполимеризацией его димера. Реакция проводилась в токе сухого азота при температуре 40—45°. По окончании прибавления этих реагентов реакционная смесь перемешивалась еще час при указанной температуре, а затем разбавлялась водой, углеводородный слой отделялся, водный—дважды экстрагировался хлороформом. Хлороформ отгонялся под уменьшенным давлением, а оставшийся продукт реакции перегонялся в вакууме в токе сухого азота.

Было получено 53 г гексаметиленфульвена с т. кип. 81—82° (4 мм): n_D^{20} 1,5651; d_4^{20} 1,004; MR_D 52,02·C₁₂H₁₆F₃. Вычислено MR_D 51,81. Выход 64,4% от теоретического, считая на введенный в реакцию суберон. Гексаметиленфульвен в литературе не описан.

Циклопентилциклогептан. Гексаметиленфульвен (53 г) гидрировался при комнатной температуре над платинированным углем при большом разведении этанолом (1:30).

Полученный циклопентилциклогептан (в литературе не описан, выход 77,7%) обладал следующими константами: т. кип. 93—93,5° (8 мм): n_D^{20} 1,4820; d_{20}^4 0,8912; MR_D 53,11. C₁₃H₂₂. Вычислено: MR_D 53,21.

Найдено %: С 86,67; 86,71. Н 13,31; 13,28. C₁₂H₂₂. Вычислено %: С 86,74; Н 13,26.

Спектр комбинационного рассеяния света циклопентилциклогептана*: 257 (2; ш); 299 (0); 386 (1,5); 397—406 (1; ш); 457 (0,5); 494 (0,1; диф); 696 (0,1); 735 (3,5); 769 (0,8); 797 (0); 822 (0,1); 862 (0,5) дв (ф); 897 (3,5); 950 (1); 1003 (3; ш, ф); 1036 (3; диф); 1085 (2,5), 1133 (0,5; ф); 1196 (0,5; диф); 1270 (3); 1347 (1); 1380 (0,5); 1443 (10; ш).

Контактные превращения циклопентилциклогептана

32,4 г циклопентилциклогептана проводились над 10-процентным платинированным углем при 320° (без газа-носителя) с объемной скоростью 0,2.

Таблица 1

Проведение	n_D^{20}	Количество выделившегося газа, мл	Вес полученного катализата, г
1	1,4985	7860	28,3
2	1,5030	2680	26,5
3	1,5057	530	24,8

* Интенсивность линий оценивалась визуально в условной шкале, где за 10 единиц принята интенсивность линии 1443 см⁻¹.

Газ, выделившийся при катализе, состоял из водорода (87,1%) и метана (12,9%)*.

Исследование катализата. Жидкий катализат (24,8 г) разделялся с помощью хроматографической адсорбции на силикагеле на нафтеновую и ароматическую часть. Выделенная этим методом нафтеновая часть катализата (5,2 г) выкипала в пределах 224—232° (756 мм) и имела n_D^{20} 1,4772; при многократном фракционировании в вакууме из нее были получены три фракции (табл. 2).

Таблица 2

Порядок фракций	Пределы выкипания при 749 мм, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес фракции, г
1	224—229	1,4716	0,8642	0,7
2	229—230	1,4762	—	0,2
3	230—232	1,4819	0,8830	3,8

На основании физических свойств третьей фракции можно заключить, что она состоит в основном из 1-метил-1-циклопентилциклогексана, который был синтезирован нами ранее и имел близкие константы [8]: т. кип. 95—96° (12 мм); n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 0,8852. Для исследования этой фракции был использован оптический метод. В спектре комбинационного рассеяния света третьей фракции проявлялись частоты, характеризующие индивидуальный 1-метил-1-циклопентилциклогексан: 432 (2,5); 502 (3,5); 672 (8); 854 (4); 1038 (5); 1219 (2); 1258 (3,5); 1270 (3).

Первая фракция (т. кип. 224—229°), выкипающая в интервалах температур, близких к температуре кипения 1-метил-1-циклопентилциклогексана, имеет показатель лучепреломления и удельный вес ниже, чем у этого углеводорода.

Можно, по-видимому, предполагать, что в состав первой фракции помимо 1-метил-1-циклопентилциклогексана входят также изомерные 1-метил-1-амилциклогексаны (продукты каталитического гидрогенолиза пятичленного цикла в 1-метил-1-циклопентилциклогексане). Косвенным подтверждением этого предположения служат данные элементарного анализа этой фракции, показывающие повышенный процент содержания водорода во фракции по сравнению с чистым 1-метил-1-циклопентилциклогексаном.

1-Метил-1-амилциклогексан:

Найдено %: С 86,46; 86,32; Н 13,60; 13,60.

$C_{12}H_{24}$. Вычислено %: С 85,63; Н 14,37.

1-Метил-1-циклопентилциклогексан:

$C_{12}H_{22}$. Вычислено %: С 86,74; Н 13,26.

При хроматографировании катализата на силикагеле ароматическая часть разделилась на две фракции:

1 фракция 7,2 г n_D^{20} 1,5050 и

2 фракция 10,7 г n_D^{20} 1,5220

** Анализ газообразных продуктов проводился на приборе ВТИ.

Многokратным фракционированием из второй фракции был получен углеводород (9,5 г), обладавший следующими константами: т. кип. 213—216° (752 мм); n_D^{20} 1,5292; d_4^{20} 0,9490.

Сравнивая константы этого углеводорода с литературными данными для фенилциклопентана (для которого указывается т. кип. 215—216 г° (760 мм); n_D^{20} 1,5305; d_4^{20} 0,9503) [9], можно прийти к выводу, что исследуемая фракция состоит в основном из фенилциклопентана. Этот вывод подтверждается также и данными элементарного анализа.

Найдено %: С 90,14; 90,22; Н 9,79; 9,67.

$C_{11}H_{14}$. Вычислено %: С 90,35; Н 9, 65.

Ароматическая фракция катализата, имевшая n_D^{20} 1,5050, была разогнана в вакууме. Результаты разгонки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Порядок фракций	Пределы выкипания при 8 мм, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес, г
1	65—75	1,4960	0,8881	1,6
2	75—86	1,5035	0,9284	3,5
3	86—95	1,5090	0,9540	1,5

При окислении 1,0 г углеводородов, содержащихся в первой фракции, водным раствором перманганата калия [10] было получено 0,22 г бензойной и 0,26 г *орто*-фталевой кислоты.

В результате окисления 2,1 г второй фракции было выделено 0,11 г бензойной, 0,50 г *орто*-фталевой и 0,32 г изофталевой кислоты.

Окисление 1,2 г третьей фракции дало: 0,16 г бензойной и 0,36 г терефталевой кислоты. Результат окисления показывает, что в состав этих фракций входят *моно*- и *дизамещенные* бензолы. Рассмотрение констант фракций и результатов окисления дает основание предполагать, что они представляют собой сложную смесь углеводородов, содержащую, по-видимому, изомерные толилциклопентаны и продукты, образовавшиеся в результате гидрогенолиза пятичленных циклов в этих углеводородах — изомерные метиламилбензолы; в указанных фракциях, кроме того, присутствуют, но, вероятно, в небольших количествах, фенилциклопентан и изомерные амилбензолы. Однако подробный анализ этих фракций весьма труден из-за отсутствия в литературе надежных данных по свойствам изомерных толилциклопентанов и амилбензолов, а также вследствие того, что мы располагали небольшими количествами этих фракций.

Выводы

1. Впервые синтезирован и охарактеризован циклопентилциклопентан.

2. Изучены контактные превращения циклопентилциклопентана в присутствии платинированного угля при 320° и показано, что они про-

текают с образованием фенилциклопентана, 1-метил-1-циклопентил-циклогексана и, по-видимому, изомерных толилциклопентанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хромов С. И., Баленкова Е. С., Акишин П. А. Уч. зап. МГУ, **151**, 285, 1951.
2. Хромов С. И., Пик Э. И., Акишин П. А., Никитина Л. М. Вестн. МГУ, № 2, 97, 1952.
3. Хромов С. И., Баленкова Е. С., Акишин П. А., Казанский Б. А. ЖОХ, **24**, 1360, 1954.
4. Хромов С. И., Баленкова Е. С., Казанский Б. А. ЖОХ, **24**, 1563, 1954.
5. Хромов С. И., Баленкова Е. С. ДАН СССР, **89**, 1025, 1953.
6. Хромов С. И., Баленкова Е. С. Вестн. МГУ, № 12, 121, 1955.
7. Хромов С. И., Кузнецова И. М., Баленкова Е. С. ЖОХ, **26**, 3302, 1956.
8. Хромов С. И., Брагин О. В., Баленкова Е. С. ЖОХ, **25**, 1992, 1955.
9. Зелинский Н. Д., Тиц И. Н. В кн. Н. Д. Зелинский. Собр. трудов, т. III, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 114.
10. Молдавский Б. Л., Камушер Г. Д., Кобыльская М. В. ЖОХ, **7**, 169, 1937.

Поступила в редакцию
12.5 1959 г.

Кафедра
химии нефти