

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕЙН,
Е. Б. ПОРТНЫХ, В. М. ВДОВИН, А. С. ШАШКОВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛИНДАНА И 2,2-ДИМЕТИЛИНДАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Известно, что алкильные производные циклопентана в присутствии галоидных солей алюминия изомеризуются с расширением кольца (¹⁻³). Направление и закономерности этой реакции давно являются предметом исследования. В то же время, превращения углеводородов ряда индана, которые также содержат 5-членное кольцо, практически не изучались. Некоторые сведения об их поведении имеются в работе (⁴), посвященной превращениям 1,1-диметилиндана и 1-этилиндана на алюмосиликатном катализаторе. Контактное осуществление осуществлялось в интервале температур 350—490°С и катализаторы представляли собой многокомпонентные смеси углеводородов (начиная с С₂ до производных бензола и тетралина). Это явилось следствием различного рода деструктивных процессов, проходящих в выбранных авторами жестких условиях, а также реакций гидрирования, дегидрирования и других. Таким образом, в данном случае трудно выделить реакцию, которую можно было бы определить как основное направление превращения.

Нам представлялось интересным исследовать поведение замещенных индана в условиях воздействия каталитических количеств галоидных солей алюминия, т. е. примерно в таких условиях, в которых изомеризуются алкилпроизводные циклопентана. Для этой цели были выбраны следующие соединения: 1,1-диметилиндан (I) и 2,2-диметилиндан (II).

В случае 1,1-диметилиндана не наблюдалось изомеризационных превращений в интервале температур 20—120° при количестве AlBr₃, 2—10 мол%. В опытах, проведенных при температурах ≥ 100°, в катализаторах содержались продукты уплотнения с молекулярным весом 250—260 в количестве 10—20%, бензол (1—1,5%) и неидентифицированные легкие продукты деструкции (1—1,2%).

Поведение 2,2-диметилиндана в аналогичных условиях резко отличалось: по данным хроматографического анализа (капиллярная колонка $l = 70$ м, фаза апиезон, газ-носитель водород, набивная колонка $l = 3$ м, фаза ПЭГС, газ-носитель гелий) катализатор, наряду с исходным 2,2-диметилинданом, содержал углеводород (III) (выход от 48 до 74% в зависимости от условий опыта) со временем удерживания большим, чем у II, но меньшим, чем у метилтетралинов. Выделенный методом препаративной хроматографии, он имел физико-химические константы, близкие к негеминдальным диметилинданам: т. кип. 203°, n_D^{20} 1,5127 (для 1,2-диметилиндана т. кип. 202°, n_D^{20} 1,5147 (⁵)). Идентификация III была осуществлена с помощью у.-ф., и.-к. и я.м.р. спектроскопии (см. рис. 1).

В и.-к. спектре III вместо дублета на 1365—1385 см⁻¹, присутствующего в спектре II и соответствующего гем-диметильной группировке, наблюдается одиночный максимум на 1375 см⁻¹, отвечающий колебаниям фрагмента, где с одним атомом углерода связана одна метильная группа. Спектры я.м.р. II и III приведены на рис. 1Б. В спектре присутствуют узкие синглеты, отвечающие резонансу метильных (1,11 м.д. от гексаметилдисилоксана), метиленовых (2,64 м.д.) и фениленовых (7,02 м.д.) про-

тонов. Площади под этими пиками относятся как 3 : 2 : 2, что соответствует соотношению, теоретически вычисленному для II. Спектр III состоит из двух мультиплетов в области резонанса метильных и метиленовых (плюс метиновых) протонов с центром около 2,68 м.д. и фениленового синглета (1,01 м.д.). Соотношение интегральных интенсивностей остается таким же, как и в спектре II (3 : 2 : 2). Это обстоятельство позволяет исключить возможность того, что III является продуктом расширения 5-членного

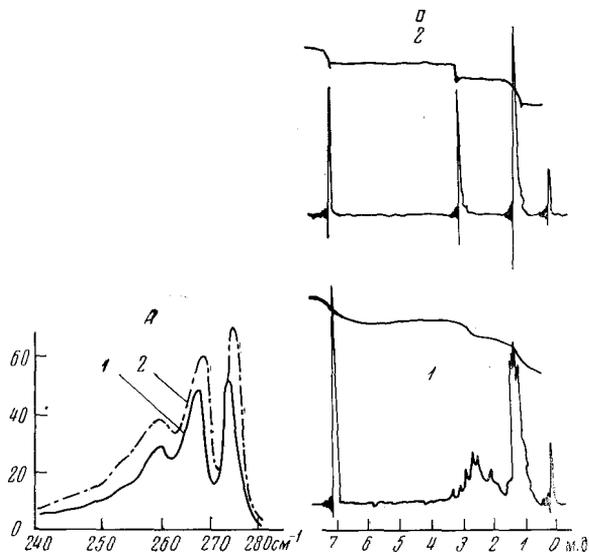


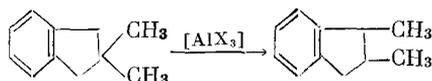
Рис. 1. У.-ф. спектры (А) и спектры я.м.р. (В) 1,2-диметиллиндана (1) и 2,2-диметиллиндана (2)

кольца II за счет метильной группы, так как это привело бы к изменению соотношения метильных, фенильных и метиленовых (плюс метиновых) протонов до 3 : 7 : 4 — теоретически вычисленного для метилтетралинов. Четыре линии (1,01, 1,15, 1,25 и 1,30 м.д.) в области резонанса метильных протонов свидетельствуют о наличии в III двух химических неэквивалентных метильных групп.

В пользу структуры 1,2-диметиллиндана свидетельствует также асимметричный характер спектра в области резонанса метиленовых (плюс метиновых) протонов.

При контакте с платиновым катализатором при 300° III давал термодинамически равновесную смесь цис- и транс-изомеров в соотношении ~ 1 : 4, что было зафиксировано хроматографическим анализом (капиллярная колонка, $l = 80$ м; апиезон). Это является дополнительным подтверждением 1,2-диметильного замещения в 5-членном кольце, так как очевидно, равновесное соотношение цис- и транс-изомеров в 1,3-диметиллиндане должно быть ~ 1 : 1.

Таким образом, наблюдаемая селективная реакция является изомеризацией, проходящей в результате 1—2 метильного перехода при сохранении инданового скелета молекулы:



Как видно из данных табл. 1 изомеризация проходит в мягких условиях как в массе, так и в растворе, причем выход 1,2-диметиллиндана увеличи-

Таблица 1

Превращение 2,2-диметилиндана (II)

Условия реакции			Продукты реакции
колич. катализ., мол. %	Т, °С	продолж., час	состав отконденсирован. части (%)
4	20	20	II (48,0); III (52,0)
3,7	100	8	II (38,7); III (61,3)
10	100	8	II (22,8); III (74,0); бензол (1,3)
5 *	100	8	II (57,0); III (43,0)

* Катализатор — AlCl_3 в растворе $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.

вается с повышением температуры и увеличением количества катализатора. Эта реакция проходит и под действием AlCl_3 в растворе хлористого метилена.

Следует отметить, что 1,1-диметилциклопентан в условиях воздействия галоидных солей алюминия изомеризуется в метилциклогексан⁽²⁾.

2,2-Диметилиндан получен по методу, описанному в⁽⁶⁾, из метилизобутирата и бензилхлорида. Он имел т. кип. $69^\circ/14$ мм и n_D^{23} 1,5110 (лит. данные⁽⁶⁾: т. кип. $77-79^\circ/16$ мм, n_D^{25} 1,5068).

1,1-Диметилиндан получен из фенилэтилмагнийбромиды и ацетона, с последующей обработкой образовавшегося 2-метил-4-фенил-2-бутанола 85% серной кислотой и имел следующие константы: т. кип. $60^\circ/5$ мм и $n_D^{20} = 1,5150$ [лит. данные⁽⁶⁾: т. кип. $71^\circ/8$ мм; n_D^{23} 1,5136).

Превращения диметилинданов проводились в эвакуированных ампулах (10^{-3}). В качестве катализатора использовали бромистый алюминий марки х.ч.

По окончании опыта летучие продукты превращения отконденсировали из катализата в вакууме 10^{-3} . Продукты уплотнения растворяли в гексане и отмывали водой от катализатора.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Всеволожская, О. Е. Морозова, А. А. Петров, Нефтехимия, 5, 297, 303 (1965). ² А. А. Петров, Е. В. Всеволожская, О. Е. Морозова, Нефтехимия, 6, 172 (1966). ³ А. А. Петров, Химия нефтенос, «Наука», 1971. ⁴ Х. Дмитриев, И. Токалова, А. Харалинова, Нефтехимия, 10, № 4, 513 (1970). ⁵ J. Entel, C. H. Ruof, H. C. Howard, Anal. Chem., 25, № 9, 1303 (1953). ⁶ P. Warrick, S. W. Saunders, J. Am. Chem. Soc., 84, 4095 (1962).