

М. МАРТЫНЕС, член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ,
В. В. КАМЫШНИКОВ, Л. А. ПАРЕНАГО

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ АМИЛЦИКЛОГЕКСАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ранее (^{1, 2}) было показано, что при окислении некоторых *n*-алкилнафтеновых углеводородов в жидкой фазе в присутствии H_3BO_3 образуются преимущественно вторичные спирты, доля третичных спиртов незначительна, но при окислении этих углеводородов без добавок борсодержащих соединений состав получающихся спиртов резко изменяется — значительно возрастает содержание третичного спирта. Представляло интерес изучить окисление изомеров амилциклогексана, имеющих два третичных атома углерода, в условиях, обеспечивающих высокую направленность процесса в сторону образования спиртов. В качестве исходных веществ были взяты 1-циклогексилпентан, 2-метил-4-циклогексилбутан и 2-метил-1-циклогексилбутан, синтезированные по реакции Гриньяра (^{3, 4}). Полученные углеводороды имели следующие константы:

	Т. кип., °С(760 мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1-Циклогексилпентан	201—202	1,4450	0,8048
2-Метил-4-циклогексилбутан	193,0—195,5	1,4425	0,8015
2-Метил-1-циклогексилбутан	190,0—191,5	1,4458	0,805 (25°)

Чистота полученных углеводородов проверялась хроматографически.

Окисление проводили в присутствии борной кислоты и без нее в аппарате, описанном ранее (⁵), в жидкой фазе при нормальном давлении азотно-кислородной смесью, содержащей 4,0% O_2 , при удельном расходе окисляющего газа 1000 л/кг·час, при температуре 165°, продолжительность опыта 4 часа. Количество добавляемой борной кислоты составляло 5% от веса окисляемого углеводорода. Оксидаты, образующиеся в опытах в присутствии борной кислоты, омылялись водой (при 95°) для разложения борнокислых эфиров. Функциональный анализ проводили по общепринятым методам. Характеристика оксидатов приведены в табл. 1. Эти данные показывают, что в принятых условиях изомеры амилциклогексана окисляются преимущественно с образованием гидроксилсодержащих соединений. Из табл. 1 видно, что окисление без добавок борной кислоты протекает недостаточно селективно, доля спиртов составляет в среднем 49%. Введение борной кислоты резко улучшает селективность реакции. Доля спиртов в этом случае составляет ~81%. Иодные числа оксидатов указывают на то, что некоторая часть образующихся при окислении третичных спиртов или боратов третичных спиртов, по-видимому, разлагается.

Выделение спиртов из продуктов окисления проводили методом, описанным в (⁶). Общий выход спиртов на превращенный углеводород составлял ~74 вес.% (после отделения бифункциональных соединений). Глубина превращения углеводорода (в случае окисления с H_3BO_3) составляла 32%. Характеристика полученных спиртов приведена в табл. 2. Эти спирты по свойствам отвечают амилциклогексильным спиртам.

Спирты, выделенные из продуктов окисления 1-циклогексилпентана и 2-метил-4-циклогексилбутана, были дегидратированы над окисью алюминия при температуре 270° в вакууме. Полученные непредельные углево-

роды имели молярное число 165,3 и 166,0 (для $C_{11}H_{20}$ следует 167). Олефины были прогидрированы в среде *n*-гептана над катализатором Ni-Ренея под давлением при температуре 180°. Сопоставление свойств полученных углеводородов с исходными показывают их идентичность, что было установлено хроматографически.

При вакуумной разгонке выделенных спиртов были обнаружены низкокипящие фракции непредельных углеводородов, что было подтверждено хро-

Таблица 1

Характеристика оксидатов (H_3BO_3)

Исходный углеводород	Характеристика оксидата, мг. КОН/г						Условная глущина окисления, ммол/г	Распределение продуктов в оксидате, мол. %		
	кислотное число	эфирное число	карбонильное число	гидроксильное число		молярное число		кислоты	соединения с карбонильной группой	гидроксильные соединения
				ацетил-лиров.	по Церривитинову					
1-Циклогексилпентан	4,8	10,6	12,8	83,5	111,7	4,4	2,68	10,2	8,5	81,3
2-Метил-4-циклогексилбутан	6,2	11,3	15,5	92,8	139,8	6,8	3,29	9,5	8,4	82,1
2-Метил-1-циклогексилбутан	3,8	9,5	12,0	85,0	96,2	5,8	2,34	10,2	9,2	80,7

В отсутствие борной кислоты

1-Циклогексилпентан	13,8	21,9	32,2	28,7	32,7	3,3	2,18	29,2	26,2	44,6
2-Метил-4-циклогексилбутан	11,9	12,9	23,2	26,1	47,6	6,7	1,93	23,0	21,4	55,6
2-Метил-1-циклогексилбутан	9,0	15,4	30,2	28,4	30,4	5,0	1,86	24,3	30,1	45,6

Таблица 2

Характеристика спиртов

Спирты	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Гидроксильное число		
				ацетил-лиров.	по Церривитинову	теорет.
1-Циклогексилпентан	94,0+96,5/4	1,4669	0,9090	290	332	330
2-Метил-4-циклогексилбутан	98,0—102/3	1,4683	0,9097	259,5	336	330
2-Метил-1-циклогексилбутан	92—96/3	1,4690	0,9100	290	333	330

матографическим анализом. По-видимому, при использовании данной методики выделения спиртов, третичные спирты, содержащиеся в оксидате, подвергаются некоторому разложению. То же самое наблюдали при выделении спиртов с помощью распределительной хроматографии на силикагеле. Поэтому дальнейшее изучение состава и строения спиртов, образующихся при окислении изомеров ацилциклогексана, проводили методом газо-жидкостной хроматографии непосредственно оксидата, предварительно обработанного горячей водой (с целью гидролиза борнокислых эфиров) и высушенного над прокаленным сульфатом натрия.

Для проведения хроматографических анализов нами предварительно были синтезированы все возможные изомеры ацилциклогексильных спиртов (³, ⁴, ⁷⁻⁹). Анализы проводили на хроматографе «Цвет-1». При анализе

использовали микронабивную колонку длиной 2,5 м и внутренним диаметром 0,9 мм. В качестве твердого носителя служил целит-545 (фракция 60—80 меш) с нанесенным на него полипропиленгликольсебацнатом в количестве 10% от веса носителя. Температура колонки 130°, испарителя 250°.

Состав спиртов, полученных при окислении изомеров амилциклогексана, на основании хроматографического анализа представлен в табл. 3, из

Таблица 3

Состав спиртов (вес. %), полученных при окислении изомеров амилциклогексана

Спирт	В присутствии H ₂ BO ₃	Без H ₂ BO ₃
Окисление 1-циклогексилпентана		
1-Амилциклогексанол-1	24,2	37,6
1-Амилциклогексанол-2	4,6	4,5
1-Амилциклогексанол-3 *	} 17,0	14,1
1-Амилциклогексанол-4 *		
1-Циклогексилпентанол-1 *	} 30,7	26,9
1-Циклогексилпентанол-3 *		
1-Циклогексилпентанол-2 *		
1-Циклогексилпентанол-4 *	23,3	16,6
Окисление 2-метил-4-циклогексилбутана		
3-Метил-1-бутилциклогексанол-1	17,2	20,6
3-Метил-1-бутилциклогексанол-2	9,6	8,0
3-Метил-1-бутилциклогексанол-3 *	} 20,6	9,8
3-Метил-1-бутилциклогексанол-4 *		
3-Метил-1-циклогексилбутанол-1 *	} 31,4	26,1
3-Метил-1-циклогексилбутанол-2 *		
3-Метил-1-циклогексилбутанол-3	21,2	36,4
Окисление 2-метил-1-циклогексилбутана		
2-Метил-1-бутилциклогексанол-1	4,1	5,6
2-Метил-1-бутилциклогексанол-2 *	} 64,7	66,0
2-Метил-1-бутилциклогексанол-3 *		
2-Метил-1-бутилциклогексанол-4 *		
2-Метил-1-циклогексилбутанол-1 *	} 23,0	11,0
2-Метил-1-циклогексилбутанол-3 *		
2-Метил-1-циклогексилбутанол-2	8,2	17,4

* При хроматографическом анализе эти спирты разделить не удалось.

данных которой следует, что процесс окисления изомеров амилциклогексана в присутствии борной кислоты протекает с преимущественным образованием вторичных спиртов, представляющих собой смесь изомеров с положением гидроксильной группы как в боковой цепи, так и в кольце молекулы спирта. В отсутствие борной кислоты состав спиртов меняется — в продуктах реакции возрастает доля третичных спиртов.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 3, следует также, что относительная реакционная способность третичных углеродных атомов молекулы амилциклогексана выше реакционной способности вторичных атомов углерода. Причем СН-связь при третичном атоме углерода в цепи более реакционноспособна, чем СН-связь при третичном атоме углерода кольца. Приведенные данные показывают, что накопление спиртов по вторичным углеродным атомам вдоль боковой цепи происходит легче, чем по кольцу. Обращает внимание несколько более низкая доля 1-амилциклогексанол-2 по сравнению с 1-амилциклогексанол-3 и 1-амилциклогексанол-4, что является, по-видимому, результатом стерических затруднений.

Таким образом, при окислении изомеров амициклогексана молекулярным кислородом в жидкой фазе, в принятых нами условиях в присутствии H_2O_2 , образуется 74 вес. % спиртов на превращенный углеводород (после отделения бифункциональных соединений). Методом газо-жидкостной хроматографии показано, что полученные спирты представляют собой смесь вторичных и третичных спиртов и обладают тем же углеродным скелетом и числом углеродных атомов, что и исходный углеводород. Количество третичного спирта составляет 24 вес. % для 2-метил-4-циклогексилбутана и 12 вес. % для 2-метил-1-циклогексилбутана от общего количества спиртов. Вторичные спирты представляют собой смесь изомеров с положением гидроксильной группы как в боковой цепи, так и в кольце молекулы спирта. В случае окисления без борной кислоты доля третичных спиртов возрастает до 37,6 вес. % для 1-циклогексилпентана, 57 вес. % для 2-метил-4-циклогексилбутана и 23 вес. % для 2-метил-1-циклогексилбутана.

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

Поступило
10 IV 1974

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Камзолкин, А. Н. Башкиров и др., Нефтехимия, т. 8, № 5, 718 (1968).
² Е. А. Самойленко, А. Н. Башкиров, Масложировая пром., № 11, 15 (1969). ³ F. K. Signaigo, P. L. Cramer, J. Am. Chem. Soc., v. 55, 3330 (1933). ⁴ P. A. Levene, R. E. Marker, J. Biol. Chem., v. 110, 299, 309 (1935). ⁵ А. Н. Башкиров, Хим. наука и пром., т. 1, № 3, 273 (1956). ⁶ М. Мартынес, А. Н. Башкиров и др., ДАН, т. 213, № 5, 1093 (1973). ⁷ G. Sandulesco, A. Girard, Bull. (4), v. 47, 1310 (1930). ⁸ Hiers, Adams, J. Am. Chem. Soc., v. 48, 2388 (1926). ⁹ G. T. Morgan, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., v. 119, 1881 (1921).