

УДК 547.51

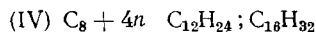
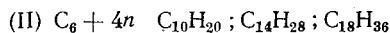
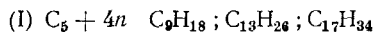
ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ СО СРЕДНИМ РАЗМЕРОМ КОЛЬЦА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Б. А. Казанский, Е. С. Баленкова и С. И. Хромов

В последние годы большое развитие получила химия циклических соединений со средним числом звеньев, содержащих в молекуле от 8 до 12 атомов углерода.

Интерес к этим соединениям вызван тем, что они играют значительную роль в теоретической органической химии вследствие ряда особенностей, присущих этому классу соединений. Такими особенностями являются своеобразная геометрическая форма молекулы и вытекающая из нее возможность взаимодействия непосредственно не связанных между собой атомов одной молекулы. Это взаимодействие в средних циклах может осуществляться через цикл (трансаннулярное взаимодействие) и может возникать между водородными атомами, находящимися при соседних атомах углерода (вицинальное взаимодействие). Оба эти фактора обуславливают повышенное содержание энергии в средних циклах, которое носит название «неклассического» конформационного напряжения и является причиной ряда особенностей в химических и физических свойствах.

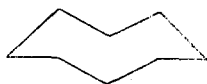
Трансаннулярные реакции характерны не только для функциональных производных средних циклов, но происходят и при каталитических превращениях углеводородов со средним размером кольца над катализаторами гидро-дегидрогенизации. В 1955 г. Прелог с сотрудниками¹ впервые наблюдали превращения углеводородов, содержащих от 9 до 18 углеродных атомов в цикле, над палладиевым катализатором при 400°. При этом в зависимости от числа атомов углерода в кольце получались с отщеплением водорода различные полициклические, ароматические и псевдоароматические углеводороды (инден, азулен, нафталин, фенантрен и др., вплоть до трифенилена). По характеру превращений и числу атомов углерода в исходном цикле авторы разделили исследованные углеводороды на четыре группы:



Углеводороды группы (I) превращаются в конденсированные системы с пятичленными кольцами (например, циклонан образует инден). Из углеводородов группы (II) циклодекан дает азулен и нафталин, а остальные превращаются в конденсированные соединения, содержащие шестичленные циклы. Углеводороды групп (III) и (IV) превращаются в еще более сложные конденсированные системы. В катализате циклодекана, например, были обнаружены аценафтен и аценафтилен.

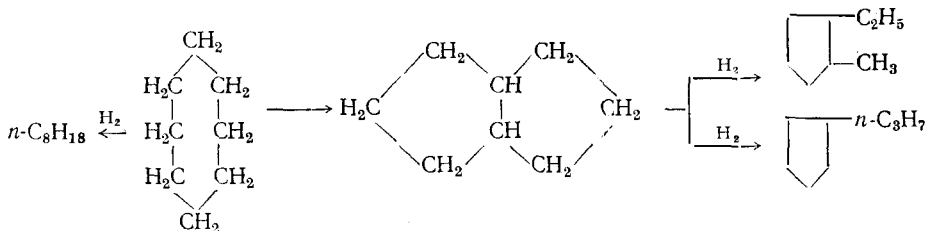
В продуктах реакции Прелог обнаружил только ароматические углеводороды. Нет сомнения, что, ведя реакцию в иных условиях, можно найти среди них как первичные, так и промежуточные продукты превращений. Первую стадию трансаннулярной дегидроциклизации в алициклических углеводородах со средней величиной кольца, вероятно, можно рассматривать как C_5 - или C_6 -дегидроциклизацию² внутри цикла. В таком случае следовало бы ожидать, что платинированный уголь, являющийся более специфичным катализатором дегидроциклизации по сравнению с палладированным углем, будет более подходящим катализатором для подобных превращений и что, проводя реакцию при более низких температурах, чем это было в работах Прелога, можно надеяться уловить продукты первой стадии трансаннулярной дегидроциклизации, а именно такие бициклические углеводороды, как гидриндан, декалин, пергидроазулен и т. д.

Еще в 1930 г. Зелинский и Фрейман³ изучали поведение циклооктана в присутствии платинированного угля при 300° и высказали предположение, что он при этом превращается в бицикло-[3,3,0]-октан (пенталан) и метилциклогептан. С современной точки зрения, предположение об образовании пенталана из циклооктана в указанных условиях представляется вполне правдоподобным. Действительно, по современным конформационным представлениям циклооктан имеет форму короны⁴, в которой четыре квазиаксиальных водородных атома расположены выше, четыре — ниже средней плоскости восьмичленного кольца: атомы каждой четверки сближены между собой по направлению к центру молекулы, что, с одной стороны, создает дополнительное внутреннее конформационное напряжение, а с другой — облегчает отщепление 1,5 атомов водорода при адсорбции циклооктана на поверхности катализатора при повышенной температуре, благодаря чему может возникнуть трансаннулярная 1,5 C—C-связь с образованием пенталана.



В 1960 г. было показано, что на поверхности платинированного угля при 310° циклооктан почти целиком превращается в *цис*-пенталан, который затем подвергается гидрогенолизу⁵. На специально подобранном катализаторе выход *цис*-пенталана можно повысить до 70%⁶:

Схема реакции такова:



Среди продуктов превращений циклооктана был обнаружен в малом количестве *n*-октан, следовательно, восьмичленный цикл подвергается прямому гидрогенолизу, хотя и в незначительной степени.

Можно было полагать, что конформационные особенности и других многозвенных углеводородов также будут играть немаловажную роль при их превращениях. Однако при этом следует иметь в виду, что усло-

вия проведения реакции — повышенная температура и наличие катализатора — могут привести к некоторым конформационным изменениям в этих цикланах и появлению продуктов реакции, не вытекающих из их наиболее устойчивых конформаций.

В 1960 г. было проведено рентгенографическое исследование структур девяти-, десяти- и двенадцатичленных колец⁷⁻¹¹. На основании данных рентгеноструктурного анализа были вычислены величины валентных $C-C-C$ углов, торсионных углов, длина $C-C$ -связей, что позво-

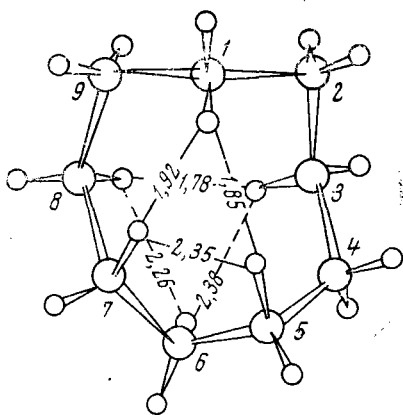


Рис. 1. Конформация циклононана

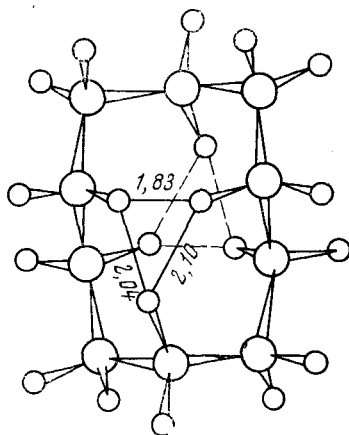


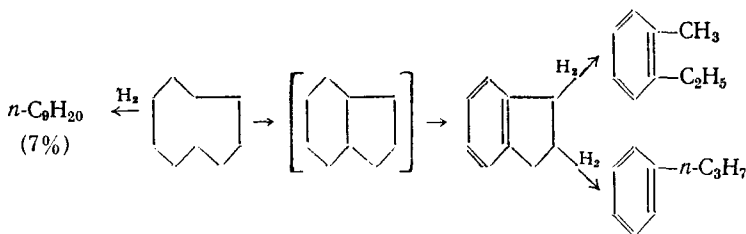
Рис. 2. Конформация циклодекана

лило составить представление о наиболее устойчивых конформациях этих циклов и о положении в них водородных атомов. Оказалось, что углеродный скелет молекулы циклононана полностью асимметричен, поэтому все 18 атомов водорода в нем неравноценны. Однако для практических целей Дунитц и Прелог¹² предложили разделить их на две группы: 6 интрааннулярных атомов водорода, обращенных внутрь кольца, и 12 экстрааннулярных. Каждый из шести интрааннулярных атомов водорода сближен в пространстве с двумя другими так, что кратчайшее расстояние между ними составляет примерно 1,8 Å (рис. 1). Такое близкое расположение интрааннулярных атомов водорода облегчает их отщепление при адсорбции молекулы углеводорода на поверхности катализатора.

Учитывая способность платинированного угля катализировать реакции C_5 - и C_6 -дегидроциклизации с образованием пяти- и шестичленных цикланов, а также конденсированных углеводородов с пяти- и шестичленными кольцами, следовало ожидать, что при адсорбции циклононана на поверхности катализатора будет легко происходить отщепление интрааннулярных атомов водорода, находящихся при первом и пятом или третьем и восьмом углеродных атомах, что приведет к образованию гидриндана в качестве основного продукта реакции.

Действительно, основным первичным продуктом превращений циклононана на платинированном угле при 300° является гидриндан, который в условиях опыта тотчас же превращается в индан. Гидрогенолиз пятичленного кольца в индане приводит к *o*-этилтолуолу и *n*-пропилбензолу. В случае циклононана большую роль играет второе направление реакции — непосредственный гидрогенолиз цикла. При этом выход *n*-нонана составляет 7%¹³.

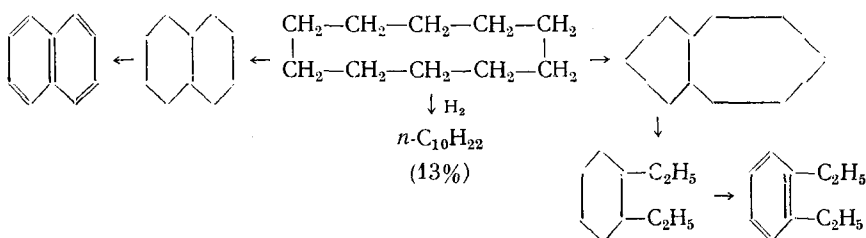
Превращения циклононана протекали по схеме:



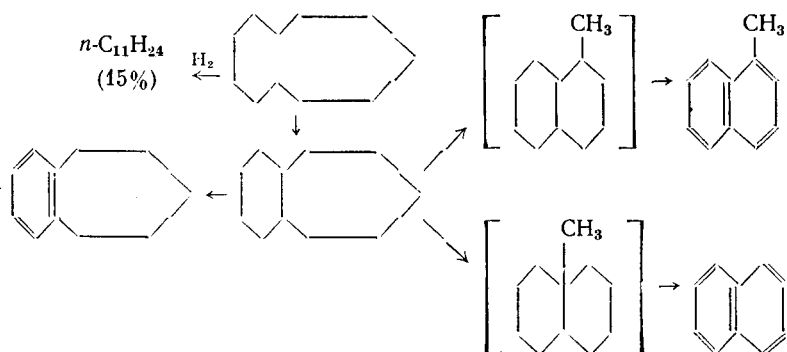
В молекуле циклодекана (рис. 2) также имеется шесть интрааннулярных атомов водорода, обращенных внутрь кольца, и в этом смысле геометрия девяти- и десятичленных колец обнаруживает большое сходство. Среди интрааннулярных атомов водорода две пары атомов сближены в положении 1,5, и их отщепление в условиях реакции должно привести к образованию декагидроазулена.

Продукты каталитических превращений циклодекана состояли из *цис*-декагидроазулена, 1,2-диэтилциклогексана и 1,2-диэтилбензола, небольших количеств *транс*-декалина и нафталина и *n*-декана. Образование 1,2-диэтилциклогексана и 1,2-диэтилбензола можно, по-видимому, объяснить гидрогенолизом пятичленного цикла в декагидроазулене, с последующей изомеризацией семичленного кольца.

Как и следовало ожидать, исходя из конформационных особенностей циклодекана, основным направлением его превращений оказалась трансаннулярная C_5 -дегидроциклизация в декагидроазулен. *n*-Декан — продукт прямого гидрогенолиза десятичленного цикла составил 13% от веса катализатора¹⁴.



В литературе отсутствуют данные о конформационных особенностях одиннадцатичленного кольца. Однако для соединений циклоундекана, так же как для 8—10-членных циклических соединений, характерны трансаннулярные реакции¹⁵. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в циклоундекане имеются, по-видимому, сближенные трансаннулярные атомы водорода и поэтому для него, так же как для рассмотренных выше цикланов, должна легко протекать трансаннулярная дегидроциклизация. Циклоундекан при контакте с платинированным углем при 300° претерпевал на 15% непосредственный гидрогенолиз кольца с образованием *n*-ундекана и дегидроциклизацию в *транс*-бицикло-[5,4,0]-ундекан, который в условиях опыта далее превращался в бензсуберан. Появление в катализате незначительных количеств α -метилнафталина и нафталина можно объяснить изомеризацией семичленного цикла в бицикло-[5,4,0]-ундекане с образованием 1-метилдекалина и 9-метилдекалина, дегидрирующихся далее в условиях опыта:



Как показало исследование структуры циклододекана (рис. 3), в нем уже нет заметного трансаннулярного взаимодействия противоположащих атомов водорода, а наикратчайшее расстояние между атомами водорода составляет 2,1 Å. Если полагать, что трансаннулярная дегидроциклизация протекает с отщеплением сближенных атомов водорода, то рост размера кольца и увеличение расстояния между трансаннулярными водородными атомами должны снижать способность циклана к реакции трансаннулярной дегидроциклизации.

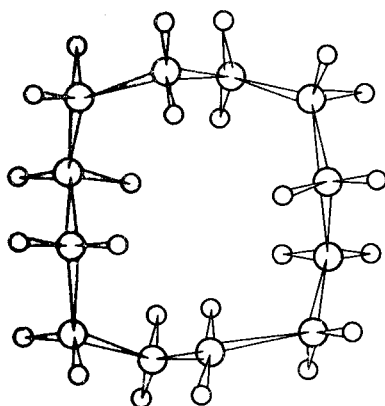
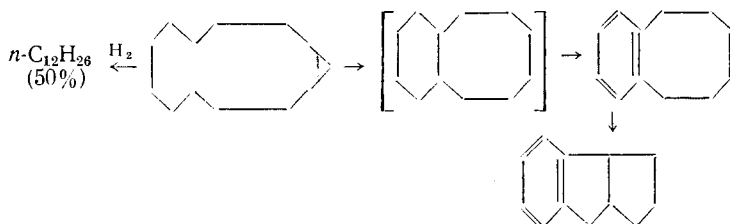


Рис. 3. Конформация циклододекана

Действительно оказалось, что дегидроциклизация циклододекана протекает лишь на 50% с образованием бицикло-[6,4,0]-додекана, который при дегидрировании превращается в бензциклооктан; последний далее, подобно циклооктану^{5,6}, превращается в бензпентален, выход *n*-додекана при этом составляет 50%¹⁶.



Таким образом, каталитические превращения углеводородов со средним размером кольца в присутствии платинированного угля при 300° протекают в двух основных направлениях: трансаннулярной дегидроциклизации с образованием конденсированных углеводородов неароматического и ароматического характера и непосредственного гидрогенолиза кольца с образованием нормальных парафиновых углеводородов. Последнее наблюдение имеет принципиальное значение, так как вплоть до последнего времени гидрогенолиз в присутствии платинированного угля был известен только для колец, содержащих не более пяти углеродных атомов.

В 1962 г. было показано, что из циклопептана в присутствии платинированного угля при 300° среди других продуктов превращений обра-

зуется *n*-гептан, из чего следует, что семичленный цикл также подвергается прямому гидрогенолизу¹⁷. Как показали Либерман, Брагин и Казанский, циклогексан не способен к раскрытию цикла в присутствии платинового катализатора, но в случае рутения, иридия и осмия, нанесенных на уголь, наблюдается гидрирование шестичленного кольца¹⁸.

Способность циклана со средним размером кольца к реакции гидрогенолиза в присутствии платинового катализатора увеличивается от

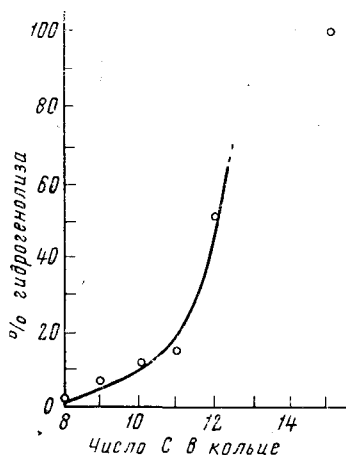


Рис. 4. Зависимость степени гидрогенолиза от числа C в цикле

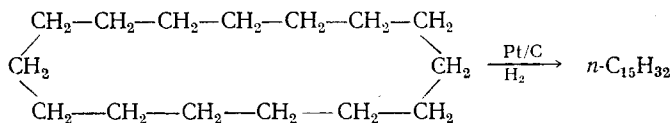
циклооктана к циклододекану, в случае 12-членного кольца степень гидрогенолиза резко возрастает и выход нормального парафина достигает 50%. Способность циклана к реакции трансаннулярной дегидроциклизации изменяется в обратной последовательности: циклооктан почти нацело претерпевает трансаннулярную дегидроциклизацию, циклоундекан — на 85%, а циклододекан — только на 50%. Строение образующихся бициклических углеводородов определяется конформационными особенностями исходных цикланов.

Реакции гидрогенолиза и трансаннулярной дегидроциклизации, протекающие в ряду средних циклов в присутствии платинового катализатора, являются, по-видимому, конкурирующими: для 8—10-членных цикланов в силу их конформационных особенностей с большей

легкостью протекает реакция дегидроциклизации, и ее скорость превышает скорость реакции гидрогенолиза, тогда как в случае циклододекана, не имеющего такого благоприятного строения для реакции дегидроциклизации, скорости обеих реакций становятся соизмеримыми.

В случае больших циклов значительный размер кольца и отсутствие сближенных противоположащих атомов водорода должны затруднять внутримолекулярную дегидроциклизацию, и реакция гидрогенолиза может стать основным направлением превращений.

В качестве представителя углеводородов с большим размером кольца нами был взят циклопентадекан. Действительно, оказалось, что циклопентадекан в присутствии платинированного угля при 300° претерпевает только гидрогенолиз кольца с образованием *n*-пентадекана в качестве единственного продукта реакции¹⁹.



На рис. 4 представлена зависимость степени гидрогенолиза от числа членов кольца.

Обычно, обсуждая реакционную способность циклических соединений со средним размером кольца, наряду с другими характерными для данной реакции факторами принимают во внимание изменение напряжения. Проблема напряженности средних циклов чрезвычайно сложна. При ее рассмотрении нужно учитывать три фактора: искажение валентных углов, обуславливающее байеровское напряжение, энергию углов

скручивания — питцеровское напряжение и трансаннулярное взаимодействие не связанных между собой атомов.

Рентгенографическое исследование структур 8-, 9-, 10- и 12-членных колец позволило составить представление об их напряженности. Среди этих циклов структура восьмичленного описана менее подробно, а для остальных, как уже упоминалось, вычислены величины $C-C-C$ валентных углов, торсионных углов, а также кратчайшие расстояния между трансаннулярными водородными атомами.

На основании этих данных можно сделать вывод, что наиболее напряженными из средних циклов должны быть циклононан и циклооктан, так как для них характерно в значительной степени байеровское и питцеровское напряжения, а также напряжение за счет трансаннулярного взаимодействия. Циклодекан практически лишен питцеровского напряжения, но валентные углы у него много больше тетраэдрических, что указывает на значительное байеровское напряжение. Для циклодекана характерно также напряжение за счет трансаннулярного взаимодействия. Структура циклоундекана, к сожалению, совсем не исследована, но на основании теплоты сгорания²⁰, по которой можно судить о напряженности циклических соединений, можно сделать вывод, что циклоундекан не лишен напряжения, и для него, по-видимому, так же как для циклодекана, характерно напряжение за счет трансаннулярного взаимодействия. Рентгенографическое исследование показывает, что в циклододекане нет ни питцеровского, ни байеровского напряжения, а также заметного трансаннулярного взаимодействия. Циклопентадекан вообще лишен всякого напряжения.

Рассматривая изложенный материал в свете современных представлений о напряженности циклов, можно сделать вывод, что образование бициклического углеводорода при внутримолекулярной дегидроциклизации снимает трансаннулярное напряжение, возникающее за счет отталкивания противлежащих атомов водорода, и, следовательно, энергетически выгодно для 8—11-членных цикланов. Для циклододекана, в котором нет заметного трансаннулярного взаимодействия, реакция дегидроциклизации не будет столь энергетически выгодной, как для остальных цикланов со средним размером кольца. Действительно, циклооктан почти нацело претерпевает дегидроциклизацию, циклононан — на 93%, тогда как циклододекан только на 50%.

Что касается реакции гидрогенолиза, то в этом случае основную роль играет, по-видимому, не напряжение в исходной молекуле, а напряжение, возникающее в переходном комплексе при адсорбции молекулы циклана на поверхности катализатора.

Для выяснения влияния алкильного заместителя на направление превращения углеводородов со средним размером кольца было изучено поведение метилциклооктана, метилциклононана и метилциклодекана в присутствии платиновых катализаторов^{21, 22}.

Метилциклооктан, подобно самому циклооктану, на платинированном угле при 300° претерпевает в небольшой степени (~1%) прямой гидрогенолиз кольца с образованием изомерных метилоктанов. Основной реакцией, протекающей для метилциклооктана в указанных выше условиях, оказывается C_5 -дегидроциклизация, которая приводит к образованию всех изомерных метил-*цис*-пенталанов. Из них преимущественно образуется 1-метил-*цис*-пенталан и в меньших количествах — 2-метил-*цис*-пенталан и 7-метил-*цис*-пенталан. В катализате содержатся также продукты гидрогенолиза метилпенталанов; чтобы уменьшить их количество, метилциклооктан был подвергнут катализу на специально подобранном платиновом катализаторе, содержащем 2% железа²³.

**Состав продуктов превращений метилциклооктана
при 800°**

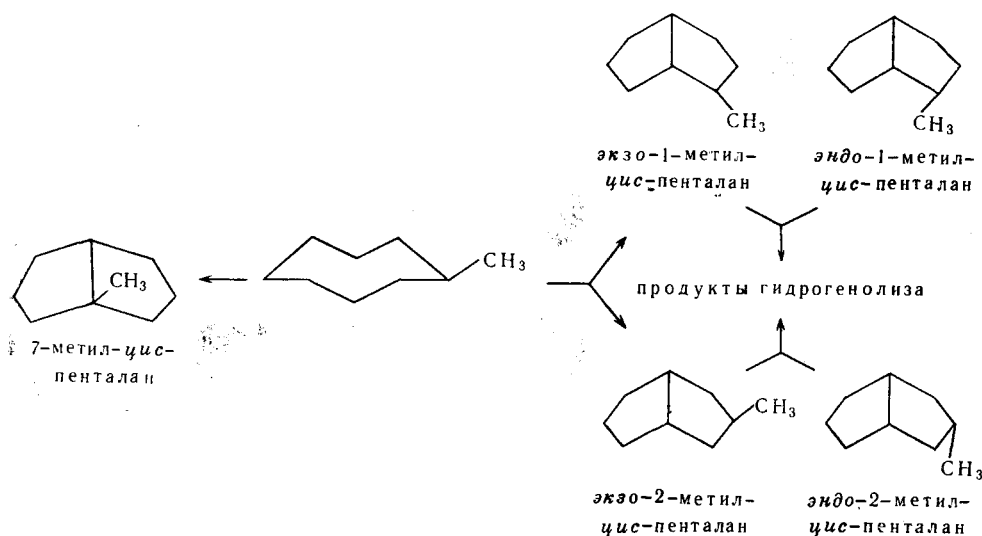
Углеводороды	Процентное содержание	
	Pt/C	Pt/Fe/C
Метилотканы	1	>1
7-Метил- <i>цис</i> -пенталан	8	13
<i>Эндо</i> -1-метил- <i>цис</i> -пенталан	6	8
<i>Экзо</i> -1-метил- <i>цис</i> -пенталан	34	35
<i>Эндо</i> -2-метил- <i>цис</i> -пенталан	11	15
<i>Экзо</i> -2-метил- <i>цис</i> -пенталан	17	18

Продукты гидрирования метил-*цис*-пенталанов

1- и 2-метилпенталанов	12	11
7-метилпенталана	11	

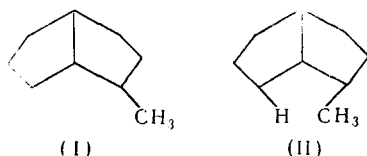
Интересно отметить, что и в этом случае наблюдается образование изомерных метилпенталанов в тех же соотношениях, что и на платинированном угле.

Соотношение метил-*цис*-пенталанов, образующихся при трансаннулярной дегидроциклизации метилциклооктана, не зависит от природы исследованных платиновых катализаторов и определяется, по-видимому, конформационными особенностями молекулы метилциклооктана.



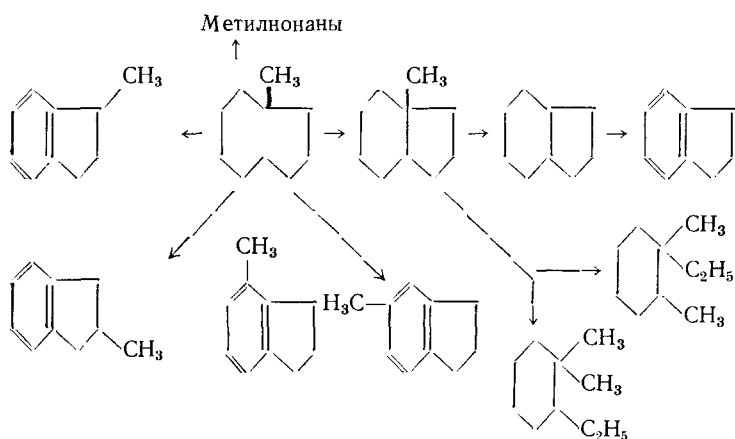
Обращает на себя внимание также тот факт, что среди образующихся *экзо*- и *эндо*-1-метил-*цис*-пенталанов преобладает *экзо*-изомер, тогда как *экзо*- и *эндо*-2-метил-*цис*-пенталаны образуются в сравнимых количествах. Предпочтительное образование *экзо*-формы 1-метил-*цис*-пенталана (I) по сравнению с *эндо*-формой (II) обусловлено, по-видимому, особенностями пространственного строения этого углеводорода. В *эндо*-форме метильная группа и водород, находящийся при шестом атоме углерода, настолько сближены между собой, что силы отталкивания между ними делают эту форму молекулы более напряженной, чем *экзо*-форма. В 2-метил-*цис*-пенталане и *эндо*- и *экзо*-формы молекулы имеют одинаково выгодные расположения метильной группы, в результате

чего эти изомеры, по-видимому, одинаково стабильны, поэтому *экзо*- и *эндо*-формы 2-метил-*цис*-пенталана образуются почти в равных количествах.



Основным первичным продуктом превращений метилциклононана в присутствии платинового катализатора был *цис*-8-метилгидриндан; количество этого углеводорода и продуктов его вторичных превращений составляет в сумме ~ 50% от веса катализата. 8-Метилгидриндан мог образоваться при трансаннулярной дегидроциклизации метилциклононана лишь в том случае, если метильная группа находится при угле-роде, имеющем интрааннулярный атом водорода, сближенный в положении 1,5 с интрааннулярным атомом водорода противоположащего угле-родного атома. Отщепление метильной группы в 8-метилгидриндане приводит к образованию гидриндана, а дегидрогенизация шестичлен-ного кольца в гидриндане — к индану. За счет гидрогенолиза пятичлен-ного цикла в 8-метилгидриндане образуются диметилэтилциклогексаны.

Таким образом, для метилциклононана характерен такой тип транс-аннулярной дегидроциклизации, который протекает преимущественно с участием водорода, находящегося при угле-роде цикла, несущем заме-ститель. Однако присутствие в катализате 1-, 2-, 4- и 5-метиинданов указывает на возможность участия в этой реакции и других интраанну-лярных атомов водорода, сближенных в положении 1,5. В катализате присутствовали изомерные метилнонаны, образовавшиеся за счет не-посредственного гидрогенолиза девятичленного цикла в таком же коли-честве, как *n*-нонан в случае каталитических превращений циклононана.

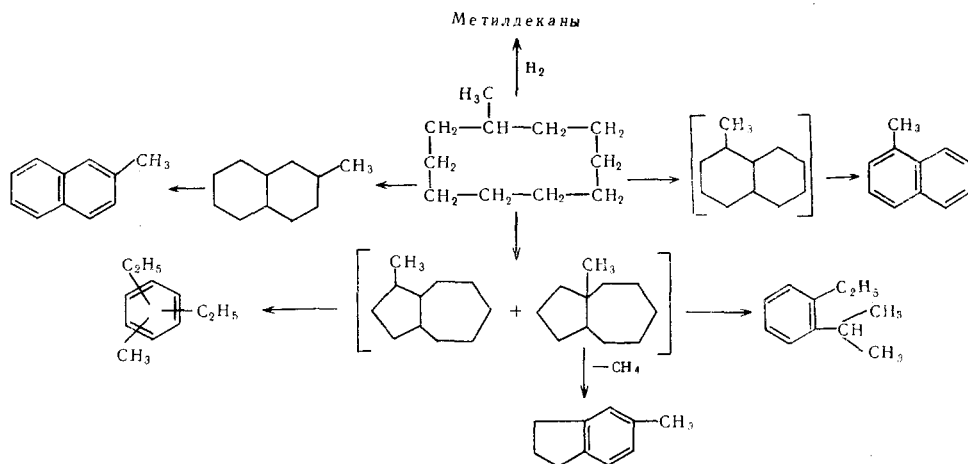


Основной первичной реакцией метилциклодекана в присутствии платинированного угля является трансаннулярная дегидроциклизация, которая протекает в двух направлениях: во-первых, происходит C_5 -дегидроциклизация с образованием метилдекагидроазуленов и, во-вторых, идет C_6 -дегидроциклизация, которая приводит к метилдекалинам и метилнафталинам. Так же как и в случае циклодекана, для метилцикло-

декана в большей степени характерна C_5 -дегидроциклизация, нежели C_6 -, так как вещества, образовавшиеся за счет первой реакции, составляют в сумме свыше 70% от общего веса продуктов превращений.

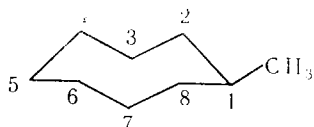
Метилдекагидроазулены в условиях опыта неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения. По-видимому, за счет вторичных превращений метилдекагидроазуленов образуется 1-этил-2-изопропилбензол, составляющий почти половину веса продуктов превращений метилциклодекана. Из всех возможных изомеров метилдекагидроазулена только 9-метилдекагидроазулен и 1-метилдекагидроазулен могут привести к образованию 1-этил-2-изопропилбензола за счет гидрогенолиза пятичленного кольца и изомеризации семичленного цикла. За счет вторичных превращений этих же углеводородов можно объяснить и наличие в катализате метилдиэтилбензола и 5-метилиндана.

Таким образом, на основании конечных продуктов превращений метилциклодекана можно сделать вывод, что при трансаннулярной C_5 -дегидроциклизации этого углеводорода не все изомерные метилдекагидроазулены образуются в равной степени, а преобладают, по-видимому, 9-метилдекагидроазулен и 1-метилдекагидроазулен. Присутствие в катализате изомерных метилдеканов свидетельствует о непосредственном гидрогенолизе десятичленного кольца. Сравнивая степень гидрогенолиза циклодекана и метилциклодекана, можно отметить, что сам циклодекан подвергается гидрогенолизу легче, чем его гомолог: выход парафиновых углеводородов для метилциклодекана составляет всего 2% от веса продуктов превращений, в то время как для циклодекана в этих же условиях образуется 13% *n*-декана:



Трансаннулярная дегидроциклизация в ряду алкилцикланов со средним размером кольца имеет направленный характер: преимущественное направление этого процесса определяется не наличием водородного атома при третичном атоме углерода кольца, а связано, по-видимому, с конформационными особенностями цикланов. Действительно, при дегидроциклизации метилциклооктана преобладает образование 1-метилпенталана, в то время как из метилциклононана в тех же условиях преимущественно образуется бициклический углеводород с ангулярным положением метильной группы, а дегидроциклизация метилциклодекана приводит, по-видимому, в основном к 9-метил- и 1-метилдекагидроазулену. При трансаннулярной дегидроциклизации метилциклооктана

имеется две возможности образования 1-метилпенталана: отщепление двух квазиаксиальных атомов водорода, находящихся при C_2 и C_6 и C_4 и C_8 , и по одной возможности образования 2-метил- и 7-метилпенталана (отщепление водорода при C_3C_7 для 2-метилпенталана и при C_1C_5 — в случае 7-метилпенталана). Если допустить, что указанные возможности образования метилпенталанов равновероятны, то катализатор метилциклооктана должен был содержать 1-метилпенталана вдвое больше, чем 2-метил- или 7-метилпенталана. Действительно, в этом случае в катализате преобладает 1-метилпенталан



В циклононане (см. рис. 1) заместители, вероятно, могут занимать лишь экстрааннулярные положения. Как показывают данные рентгеноструктурного анализа, среди экстрааннулярных положений заместителя имеются наиболее предпочтительные. Таким, например, является положение заместителя при C_1 . С предпочтительным положением метильной группы в девятичленном кольце связано, по-видимому, и преимущественное образование 8-метилгидриндана при трансаннулярной дегидроциклизации метилциклононана. Метильная группа расположена у углеродного атома, имеющего интрааннулярный водород, сближенный с интрааннулярным атомом водорода противоположащего углеродного атома цикла. Трансаннулярная дегидроциклизация происходит, по-видимому, с отщеплением сближенных интрааннулярных атомов водорода и возникновением новой $C-C$ -связи.

Аналогичные рассуждения справедливы и для метилциклодекана, в котором также наблюдается направленная трансаннулярная дегидроциклизация с преимущественным образованием 9-метил- и 1-метилдекагидроазулена в качестве первичных продуктов реакции.

Превращения углеводов со средним размером кольца в присутствии платинового катализатора протекают в двух независимых направлениях: трансаннулярной дегидроциклизации и прямого гидрогенолиза кольца. На первой стадии трансаннулярной дегидроциклизации образуется бициклический углеводород, природа которого в основном определяется конформационными особенностями исходного циклана. Бициклические углеводороды в условиях опыта претерпевают дальнейшие превращения: ароматизацию, гидрогенолиз пяти- и изомеризацию семи-членных циклов, в результате чего наблюдается весьма сложный состав реакционной смеси. Для метилцикланов с 8—10-членными кольцами трансаннулярная дегидроциклизация имеет направленный характер; преимущественное направление каталитического процесса определяется конформацией исходного углеводорода.

По мере увеличения размера кольца уменьшается удельный вес реакции трансаннулярной дегидроциклизации и возрастает значение реакции гидрогенолиза; для больших колец гидрогенолиз становится основным направлением превращений. Эти данные показывают, что реакция гидрогенолиза в химии циклических углеводов имеет общий характер: гидрогенолиз оказывается единственным направлением превращений для колец, содержащих не более пяти углеродных атомов, и протекает наряду с реакцией дегидроциклизации в циклах среднего размера.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Prelog, V. Boarland, S. Polyak, *Helv. chim. Acta*, **38**, 434 (1955).
2. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, Т. В. Васина, *ДАН*, **128**, 1188 (1955).
3. Н. Д. Зелинский, Г. М. Фрейман, *Ber.*, **63**, 1485 (1930).
4. N. L. Allinger, S. Greenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2025 (1962).
5. Б. А. Казанский, Э. А. Шокова, С. И. Хромов, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, *ДАН*, **133**, 1090 (1960).
6. Э. А. Шокова, С. И. Хромов, Б. А. Казанский, *Нефтехимия*, **1**, 353 (1961).
7. R. F. Bryan, J. D. Dunitz, *Helv. chim. Acta*, **43**, 3 (1960).
8. E. Huber-Buser, J. D. Dunitz, *Там же*, **44**, 2027 (1961).
9. J. D. Dunitz, K. Venkatesan, *Там же*, **44**, 2033 (1961).
10. E. Huber-Buser, J. D. Dunitz, *Там же*, **43**, 760 (1960).
11. J. D. Dunitz, H. M. Shearer, *Там же*, **43**, 18 (1960).
12. J. D. Dunitz, V. Prelog, *Angew. Chem.*, **72**, 896 (1960).
13. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, О. Е. Лишенюк, Б. А. Казанский, *ДАН*, **135**, 627 (1960).
14. Б. А. Казанский, С. И. Хромов, А. Л. Либерман, Е. С. Баленкова, Т. В. Васина, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, *ДАН*, **135**, 327 (1960).
15. V. Prelog, V. Boarland, *Helv. chim. Acta*, **38**, 1776 (1955).
16. Е. С. Баленкова, А. Ю. Алыбина, Т. И. Авдеева, С. И. Хромов, Б. А. Казанский, *ДАН*, **155**, 118 (1964).
17. Е. С. Баленкова, С. И. Хромов, Э. А. Шокова, Н. Н. Кучерявая, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, *Нефтехимия*, **2**, 275 (1962).
18. А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, *ДАН*, **156**, 1114 (1964).
19. Е. С. Баленкова, Е. В. Колодиева, С. Н. Зайцева, С. И. Хромов, Б. А. Казанский, *ДАН*, **169**, 100 (1966).
20. H. van Kamp, *Energetische grootheden von cyclanen*, Diss., Amsterdam, 1957, цит. по E. Wunderlich, *Über die Reaction des Cyclodecen mit Deuterium Kation und über Katalitische Reaction Deuterium in der Cyclodecan — Reihe*, Zürich, 1958.
21. Е. С. Баленкова, Н. А. Хафизова, С. И. Хромов, Б. А. Казанский, *ДАН*, **161**, 1329 (1965).
22. Е. С. Баленкова, Н. А. Хафизова, М. Л. Франк, С. И. Хромов, Б. А. Казанский, *ДАН*, **158**, 1112 (1964).
23. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский и др., *Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом*, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 33.

Кафедра химии нефти
МГУ им. М. В. Ломоносова