

А. Ф. НИКОЛАЕВА и П. В. ПУЧКОВ

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ГЕПТИЛЕНА и *n*-ГЕПТАНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 16 V 1939)

В опубликованной ранее работе (1) было показано, что при 400° в присутствии дусернистого молибдена под высоким давлением водорода гексилен легко гидрируется и при этом наряду с *n*-гексаном дает значительное количество изогексанов. *n*-гексан в этих же условиях также изомеризуется и также дает значительное количество изогексанов. Настоящая работа проведена с целью изучения подобных превращений для гептилена и *n*-гептана. Имеющиеся в литературе данные указывают на возможность изомеризации последнего в близких к выбранным нами условиях (2).

*n*-гептан был получен дегидратацией (3) *n*-гептилового спирта «Кальбаум» с последующим гидрированием гептилена по Skita, при комнатной температуре. Он имел следующие константы:  $t^{\circ}$  кип. 96—98° (1;  $n_D^{20} = 1.3880$ ;  $d_4^{20} = 0.6844$ ; Анил. точ. 70° (2. 10 мл этого препарата в 4 запаянных трубках были обработаны по Коновалову 52 мл азотной кислоты удельного веса 1.075 при 120°. Нагревание продолжалось 26 часов. Полученные нитросоединения были перегнаны при 190—198° и имели коэффициент рефракции  $n_D^{22} = 1.4240$  (полученный М. И. Коноваловым из *n*-гептана 2-нитрогептан имел  $n_D^{22} = 1.4242$ ). При нагревании на водяной бане полученного нитросоединения с раствором едкого кали оно растворилось на 98%.

Опыт гидрогенизации *n*-гептана (№ 213) был проведен при 400°. В литровый автоклав с мешалкой было загружено 40.6 г гептана и 4.0 г дусернистого молибдена. Начальное давление водорода было 140 атм. Нагревание при 400° продолжалось 2 часа. Давление при этой температуре не падало. Давление по охлаждению автоклава было 138 атм. Собрано гидрогенизата 34.8 г; он имел коэффициент рефракции  $n_D^{20} = 1.3872$  и иодное число 0.

33 г гидрогенизата были разогнаны с дефлегматором Арбузова (уменьшенного размера) на две фракции следующих свойств:

I фр. 78—95.5° 11.0 г  $n_D^{20} = 1.3860$ ;  $d_4^{20} = 0.6798$ ; Анил. точ. 70.6°.

II фр. 95.5—98.2° 17.3 г  $n_D^{20} = 1.3880$ ;  $d_4^{20} = 0.6845$ ; Анил. точ. 70.6°.

Конец кипения гидрогенизата 98.2°. Сконденсировавшийся в колбе и дефлегматоре остаток имел  $n_D^{20} = 1.4038$ .

Из результатов разгонки видно, что значительная часть гидрогенизата выкипает до  $t^{\circ}$  кип. исходного гептана—до 95.5°. Эта фракция гидрогени-

(1) При 745 мм.

(2) Анилин застывает при —65°.

зата имеет несколько сниженные константы, отвечающие чистым парафиновым углеводородам. Таким образом, и здесь, так же как с *n*-гексаном, произошла значительная изомеризация *n*-гептана в изогептаны.

С тем, чтобы убедиться в нахождении в I фр. с  $t^\circ$  кип. 78—95.5° изогептанов с третичным атомом углерода, фракция была обработана по Коновалову азотной кислотой уд. веса 1.075. В реакцию было взято 13 мл фракции (в четырех трубках) и 16 мл азотной кислоты. Нагревание при 120° продолжалось 24 часа. Полученные нитросоединения в количестве около 1.5 мл были перегнаны при 188—200°. После перегонки они имели коэффициент рефракции  $n_D^{20} = 1.4262$ ;  $n_D^{22} = 1.4253$ .

При обработке 1.05 мл перегнанных нитросоединений раствором едкого кали, при нагревании на водяной бане (по Коновалову) растворилось 0.62 мл. Объем нерастворившихся нитросоединений (0.43 мл) при нагревании с новой порцией раствора едкого кали не изменился.

Нерастворившиеся третичные нитросоединения имели коэффициент рефракции  $n_D^{20} = 1.4276$ . При восстановлении оловом и соляной кислотой они нацело растворились; обработкой этого раствора щелочью было выделено незначительное количество масла, обладавшего резким амиачным запахом. Эти данные показывают, что *n*-гептан в условиях деструктивной гидрогенизации подвергся значительной изомеризации с образованием изогептанов.

Гептилен был получен описанным выше способом и имел следующие константы:  $t^\circ$  кип. 94—98°;  $n_D^{20} = 1.4051$ ;  $d_4^{20} = 0.7029$ .

Опыт гидрогенизации (№ 214) был проведен следующим образом. В литровый автоклав с мешалкой было загружено 3.7 г двусернистого молибдена и закачено водорода до 90 атм. Автоклав был нагрет до 400° и в него (при вращающейся мешалке) под давлением 240 атм в течение 1 минуты было введено 37.5 г гептилена. Давление в автоклаве вначале увеличилось с 210 до 243 атм и затем начало падать. Через 20 минут давление установилось и по истечении еще 20 минут опыт был окончен. Гидрогенизат, собранный в количестве 31.6 г имел  $n_D^{20} = 1.3889$  и иодное число 0.7. Следовательно весь гептилен прогидрировался.

29.7 г гидрогенизата были разогнаны с дефлегматором Арбузова (уменьшенного размера) на две фракции следующих свойств:

I фр.  $t^\circ$  кип. 80—94°; 5.6 г.;  $n_D^{20} = 1.3848$ ;  $d_4^{20} = 0.6790$ ; Анил. точ. 71.4°.  
II фр. » » 94—98°; 19.9 г.;  $n_D^{20} = 1.3880$ ;  $d_4^{20} = 0.6843$ ; » » 71.0°,  
(при 94—96° перегналось 11.7 г).

Гидрогенизат весь перегнался до 98°; после этого температура стала падать. Сконденсировавшийся остаток имел  $n_D^{20} = 1.4119$ .

Из этих данных видно, что гидрирование гептилена не сопровождалось заметной полимеризацией его. Из температуры кипения гидрогенизата видно, что образование жидких продуктов меньшего молекулярного веса здесь также не имело места; это подтвердилось и определением молекулярного веса I фр. (криоскопическим методом); он был равен 101.

Константы I фр., близкие к константам подобной же фракции из опыта 213 (с гептаном), показывают, что здесь также образовались изогептаны.

Институт горючих ископаемых  
Академия Наук СССР

Поступило  
8 VI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Ф. Николаева и П. В. Пучков, ЖОХ, IX, 277 (1939). <sup>2</sup> А. Д. Петров, А. П. Мещеряков и Д. Н. Андреев, ЖОХ, V, 972 (1935).  
<sup>3</sup> F. Beilstein u. E. Wiegand, Ber., 15, 1498 (1882).