

Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ, Ю. А. АРБУЗОВ и М. И. БАТУЕВ

## КОНТАКТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОКТЕНА-1 И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Ранее нами было найдено (1, 2), что циклогексен в контакте с некоторыми окислами (окисью алюминия, окисью бериллия, силикагелем, двуокисью титана) при 350—450° изомеризуется в 1-метилциклопентен-1\*. В этих же условиях одно- и двузамещенные гомологи циклогексена также претерпевают изомеризацию в гомологи циклопентена (1, 3). Далее было найдено (4), что циклопентен под контактным воздействием силикагеля при 400° изомеризуется в диметилциклопентен.

Нас интересовало, способны ли в аналогичных условиях претерпевать изомеризацию в углеводороды изо-строения олефиновые углеводороды с открытой цепью углеродных атомов. Было установлено (2), что гептен-1 в контакте с окисью бериллия при 450° в значительной степени изомеризуется в углеводороды изо-структуры. Гексен-1 в контакте с силикагелем при 400—450° также изомеризуется в углеводороды изо-строения (неопубликованная работа).

Таким образом было показано, что и олефиновые углеводороды алифатического ряда способны изомеризоваться под воздействием окисных контактов в углеводороды изо-структуры.

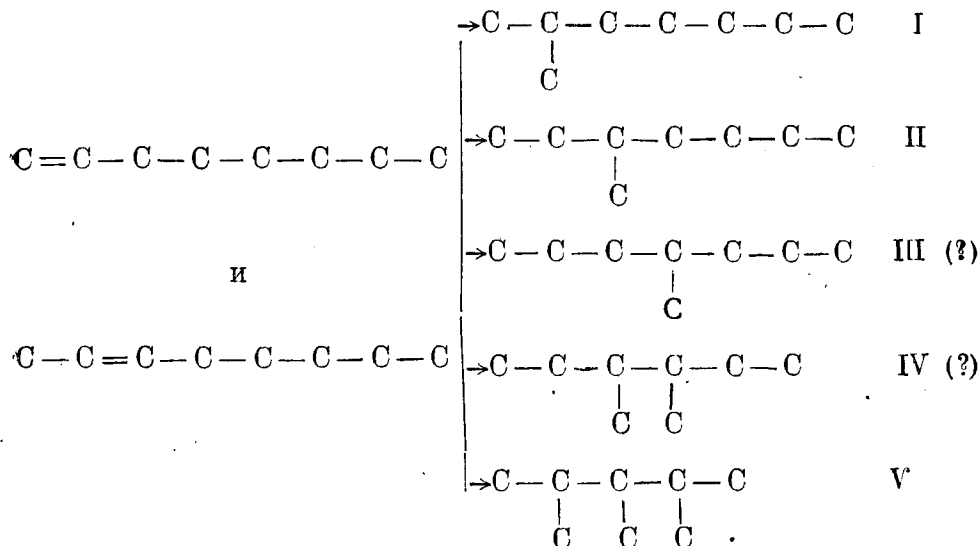
В настоящей статье сообщаются результаты наших опытов изомеризации на окисных контактах октена-1, которые показали, что и этот олефиновый углеводород нормального строения в значительной степени изомеризуется в углеводороды с разветвленной цепью углеродных атомов.

В 1937 г. А. Д. Петров и М. А. Чельцова (5) нашли, что *n*-октен (смесь изомеров) в присутствии хлористого цинка или фосфорной кислоты, нанесенных на пемзу, при 300—400° изомеризуется в углеводороды изо-строения.

В 1939 г. Г. Эглофф с сотрудниками (6) изучали каталитический крекинг над активированным алюмосиликатным контактом (состав и способ приготовления которого авторами не приводятся) ряда олефиновых углеводородов, в том числе и *n*-октена (смесь октена-1 и октена-2). Авторы нашли, что из *n*-октена при 375 и 385° наряду с продуктами крекинга образуется соответственно 58,2 и 60,5 весовых процентов изооктенов. Для определения состава изооктеновой фракции (т. кип. 95—121,5°), полученной в опыте при 375°, она была гидрирована в присутствии никелевого катализатора и полученная смесь насыщенных углеводородов фракционировалась на колонке. На основании кривой разгонки и коэффициентов лучепреломления отдельных фракций авторы устанавливают наличие в гидрированном продукте следующих углеводородов: 2, 3, 4-триме-

\* Мы нашли, что фосфорная кислота, нанесенная на активированный уголь при 350—400° также вызывает изомеризацию циклогексена в метилциклопентен (неопубликованная работа).

тилпентана V (т. кип. 113,8°), 2-метилгептана I (т. кип. 117,2°), 4-метилгептана III (т. кип. 118,0°) и 3, 4-диметилгексана IV (т. кип. 117,9°) или 3-метилгептана II (т. кип. 119,0°);



Следовательно, по данным Г. Эглоффа с сотрудниками, *n*-октены под воздействием алюмосиликатного контакта при 375° изомеризуются в метилгептены, диметилгексены и триметилпентены.

Нами была изучена изомеризация октена-1 при 450° в присутствии окиси бериллия и при 400° в присутствии силикагеля.

Октен-1, полученный дегидратацией октанола-1 в присутствии силикагеля при 325° с последующим фракционированием на колонке, имел такие константы: т. кип. 121—121°/742 мм;  $d_4^{20}$  0,7166,  $n_D^{20}$  1,4110.

При гидрировании его над платинированным углем при 150° был получен *n*-октан со следующими константами: т. кип. 124—124,5°/749 мм;  $d_4^{20}$  0,7020;  $n_D^{20}$  1,3984.

Окись бериллия и октен-1. 46,8 г октена-1 проводились над окисью бериллия при 450° со скоростью 5 г в час. Внутренний диаметр реакционной трубки 15 мм; длина слоя окиси бериллия 25 см. Полученный конденсат (43,4 г) при фракционировании дал такие части:

1. 35—113° . . . . .	2,6 г	$n_D^{20}$ 1,4050.
2. 113—120° . . . . .	37,8 »	» 1,4162.

Основная фракция 113—120° вторично контактировалась при тех же условиях. Конденсат (35,4 г) дал такие фракции:

1. 36—112° . . . . .	2,4 г	$n_D^{20}$ 1,4112.
2. 112—120° . . . . .	31,3 »	» 1,4174.

Фракция 112—120° вновь контактировалась при тех же условиях. Конденсат (29,5 г) был фракционирован:

1. 36—112° . . . . .	1,4 г	$n_D^{20}$ 1,4042.
2. 112—120° . . . . .	26,0 »	» 1,4175.

Полученные продукты реакции фракционировались над натрием (753 мм):

1. 34—95° . . . . .	3,4 г	$d_4^{20}$ 0,6778	$n_D^{20}$ 1,3971.
2. 95—113° . . . . .	1,3 »	» 0,7194	» 1,4150.
3. 113—118° . . . . .	18,6 »	» 0,7223	» 1,4161.
4. 118—122° . . . . .	8,5 »	» 0,7309	» 1,4208.

Из приведенных данных опыта следует, что октен-1 под контактным воздействием окиси бериллия в значительной степени изомеризовался в углеводороды изо-строения. Наряду с продуктами изомеризации образовались в некотором количестве низкокипящие продукты распада и высококипящие продукты конденсации.

На основании наших предыдущих исследований, а также физических констант основных фракций изомеризата 113—118° и 118—122°, следовало предполагать, что продукты изомеризации октена-1 состоят главным образом из изомерных метилгептанов.

Ввиду трудности идентифицировать продукты изомеризации октена-1 как химическими методами, так и методом фракционирования, индивидуальный состав изомеризата был исследован методом комбинационного рассеяния света. Так как систематических данных о спектрах комбинационного рассеяния света изомерных октенов нет, то продукты изомеризации октена-1 были сначала переведены путем каталитического гидрирования над платинированным углем при 150° в изомеры октана, для которых спектры комбинационного рассеяния света систематически и полностью изучены (7, 8).

Изомерные октены могли содержаться во фракциях 95—113°, 113—118° и 118—122°. Ввиду небольшого количества первой фракции исследовались только две последние фракции.

Гидрированием фракции 113—118° был получен предельного характера катализат с такими константами: т. кип. 114—119°/748 мм;  $d_4^{20}$  0,7072,  $n_D^{20}$  1,4000,  $MR_D$  39,15 (вычислено для  $C_8H_{18}$  39,14).

Сполна гидрированная фракция 118—122° имела следующие константы: т. кип. 119—122°/752 мм,  $d_4^{20}$  0,7099,  $n_D^{20}$  1,4019,  $MR_D$  39,17 (требуется для  $C_8H_{18}$  39,14).

Исследование спектра комбинационного рассеяния света фракции 114—119° показало, что она состоит главным образом из 4-метилгептана (т. кип. 118,0°) и 3-метилгептана (т. кип. 119,0°); в некотором количестве присутствует 2-метилгептан (т. кип. 117,2°).

Исследование спектра комбинационного рассеяния света фракции 119—122° обнаружило, что она состоит из 3-метилгептана (т. кип. 119°), а также *n*-октана (т. кип. 125,6°).

Идентификация была произведена по следующим данным о спектрах комбинационного рассеяния света изомеров октана (приведены только важнейшие частоты до 1040  $cm^{-1}$  с интенсивностью от 1 и выше):

2-метилгептан (т. кип. 117,2°)		4-метилгептан (т. кип. 118,0°)		3-метилгептан (т. кип. 119,0°)		<i>n</i> -октан (т. кип. 125,6°)	
$\Delta\nu$ $cm^{-1}$	<i>I</i>	$\Delta\nu$ $cm^{-1}$	<i>I</i>	$\Delta\nu$ $cm^{-1}$	<i>I</i>	$\Delta\nu$ $cm^{-1}$	<i>I</i>
288	5	316	8	298	3	282	8
318	1, b	420	2	315	2, b	300	1, b
380	1, b	453	1	418	1, b	766	1
409	2	800	1	454	1	813	2, b
427	1	821	3	762	2	842	2
763	2	838	2	821	5	860	2
816	6	873	3	874	3, s	877	3
879	2	910	4, дв.	895	4, s	895	4
895	3	1010	2	908	3	954	1, b
952	4, s	1042	6	961	1, b	969	2
963	4, s			978	2	1028	1
				1040	3, b	1044	1

b — широкая линия;

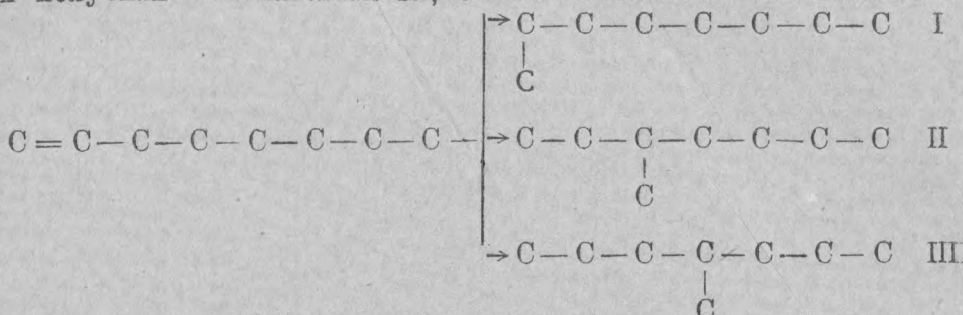
s — резкая линия;

дв — двойная линия

Исследование велось на трехпризменном спектрографе Цейсса со средней камерой  $f=27$  см; дисперсия аппарата для  $\lambda=4390$  Å

составляет 27 Å/мм, для  $\lambda = 4940 \text{ \AA} - 47 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Компарирование производилось на компараторе Аббе (Цейсс), обеспечивающем точность отсчета до 0,001 мм. Данные об интенсивностях приведены в условной шкале, у которой интенсивность линии циклогексана  $802 \text{ см}^{-1}$  принята равной 60.

Из результатов исследования спектров комбинационного рассеяния света гидрированных продуктов изомеризации октена-1 следует, что основными продуктами изомеризации являются 4-метилгептен, 3-метилгептен и 2-метилгептен, гидрированием которых мы и получили 4-метилгептан III, 3-метилгептан II и 2-метилгептан I:



Таким образом, оптический анализ изомеризата подтвердил наше предположение, что при контактировании октена-1 с окисью бериллия происходит миграция двойной связи и одновременно изомерные октены нормального строения претерпевают изомеризацию в метилгептены.

Силикагель и октен-1. 14,3 г октена-1 подвергнуты трехкратному контактированию с силикагелем при  $400^\circ$  со скоростью 4 г в час. Внутренний диаметр реакционной трубки 15 мм; длина слоя силикагеля 50 см. Полученный конденсат (9,3 г) был фракционирован над натрием (740 мм):

1.  $35-113^\circ$  . . . . . 0,8 г  $n_D^{20}$  1,3990.
2.  $113-118^\circ$  . . . . . 6,5 » » 1,4169  $d_4^{20}$  0,7246.

Основная фракция  $113-118^\circ$  гидрировалась над платинированным углем при  $150^\circ$ . Катализат гидрирования имел такие константы: т. кип.  $113-117^\circ/752 \text{ мм}$ ,  $d_4^{20}$  0,7062,  $n_D^{20}$  1,3994,  $MR_D$  39,15 (для  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  требуется 39,14).

Из приведенных данных следует, что и силикагель при  $400^\circ$  вызывает изомеризацию октена-1 в углеводороды изо-строения. Физические константы полученной изокатеновой фракции  $113-118^\circ$  и катализата гидрирования этой фракции очень близки к константам соответствующих продуктов, полученных в опыте с окисью бериллия. Следует полагать, что продукт изомеризации октена-1 силикагелем также состоит главным образом из смеси изомерных метилгептенов.

Лаборатория органической химии  
им. акад. Н. Д. Зелинского  
Московского государственного университета

Поступило  
12 VII 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов, ДАН, XXIII, 793 (1939). <sup>2</sup> Ю. А. Арбузов и Н. Д. Зелинский, ДАН, XXX, 712 (1941). <sup>3</sup> Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов, ДАН, XXIV, 542 (1939). <sup>4</sup> Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов, ДАН, XLV, № 1 (1944). <sup>5</sup> А. Д. Петрови М. А. Чельцова, ДАН, XV, 79 (1937). <sup>6</sup> G. Egloff, J. C. Morrell, Ch. L. Thomas and H. S. Bloch, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 3571 (1939). <sup>7</sup> П. А. Бажулин, А. Ф. Плате, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 13 (1941). <sup>8</sup> П. А. Бажулин, М. Ф. Бокштейн, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Е. И. Марголис, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 198 (1943).