

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.

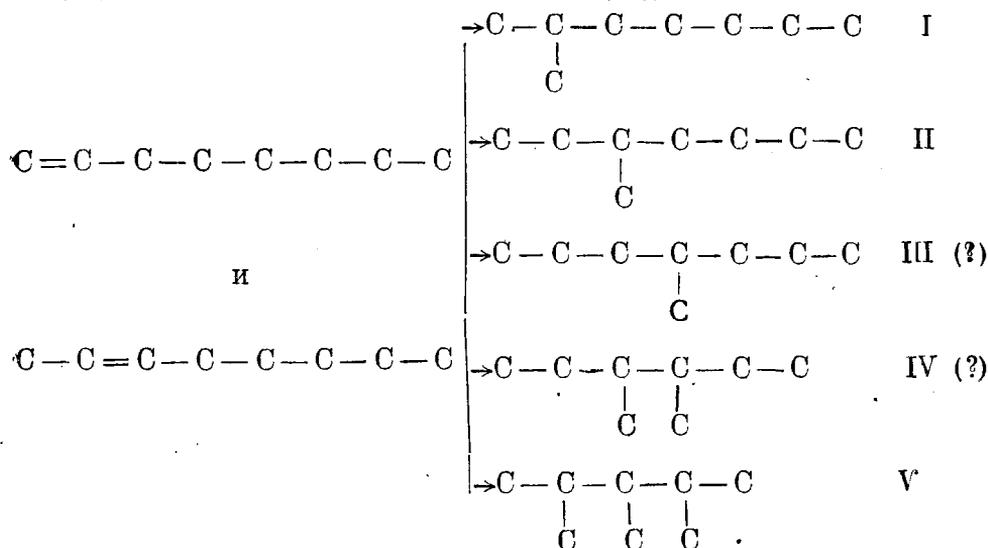
В настоящей статье сообщаются результаты наших опытов изомеризации на окисных контактах октена-1, которые показали, что и этот олефиновый углеводород нормального строения в значительной степени изомеризуется в углеводороды с разветвленной цепью углеродных атомов.

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 оксью 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;

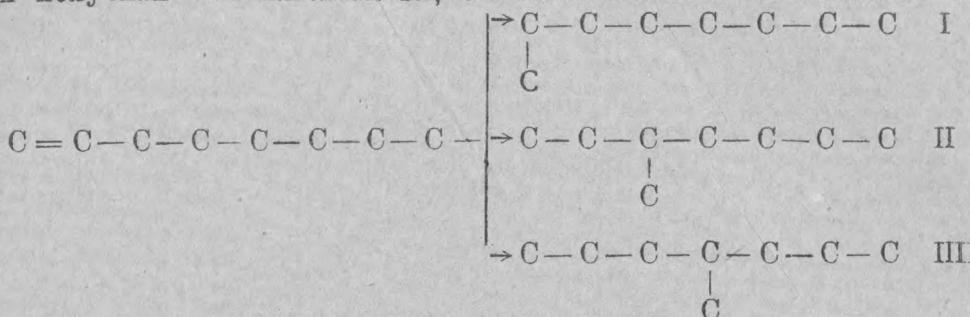
s — резкая линия;

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 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° 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° . 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 C_8H_{18} требуется 39,14).

Из приведенных данных следует, что и силикагель при 400° 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

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