

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, М. А. ЧЕЛЬЦОВА  
и М. И. БАТУЕВ

### О ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ОКТЕНА в 2-2-ДИМЕТИЛ-ГЕКСАН

Положительное влияние водорода на образование разветвленных форм олефиновых углеводородов отмечалось уже неоднократно. Анцус и Петров (1) нашли условия образования из ацетилено-водородных смесей изобутилена с почти количественным выходом. По данным Twigg (2), в присутствии водорода над Ni изомеризация *n*-бутена-1 в *n*-бутен-2 идет при предельно низкой температуре (65°) и сопровождается частичным образованием *n*-бутана. Оболенцев, Пажитнова, Рудковский и Трифель (3) отметили образование с высоким выходом предельных углеводородов при изомеризации над фосфорной кислотой *n*-бутиленов в изобутилен. В опубликованных до сих пор исследованиях по изомеризации *n*-октена этот процесс осуществлялся без участия водорода, если не считать того водорода, который мог заимствоваться из катализатора или углеводорода. Чельцова и Петров (4) еще в 1936 г. показали возможность изомеризации *n*-октена в изооктены на 60% в присутствии ZnCl<sub>2</sub> под давлением при нагреве до 300°.

Позднее Петровым и Шукиным (5) над фосфорной кислотой и в более мягких условиях была осуществлена изомеризация *n*-октена в 2-метилгептен-2, являющийся, повидимому, первичным продуктом изомеризации. Egloff, Morrel, Thomas, Bloch (6) в результате изомеризации *n*-октена над алюмосиликатным катализатором при 385° получили изомеризат, в продуктах гидрирования которого были идентифицированы: 2-метилгептан, 3-метилгептан, 4-метилгептан и 2-3-4-триметилпентан. Здесь имели место как вторичные реакции изомеризации (перегруппировка 2-метилгептена в 3- и 4-метилгептены), так и образование высокоразветвленного углеводорода (2-3-4-триметилпентана) за счет, вероятно, полимеризации продуктов крекинга исходного углеводорода.

Наконец, недавно Зелинский, Арбузов и Батуев (7) показали, что окисью бериллия при 450° и под атмосферным давлением октен-1 изомеризуется в смесь 2-3- и 4-метилгептенов. Образование из *n*-олефиновых углеводородов (и, в частности, из октена) углеводородов с четвертичными атомами углерода до сих пор не удавалось достигнуть.

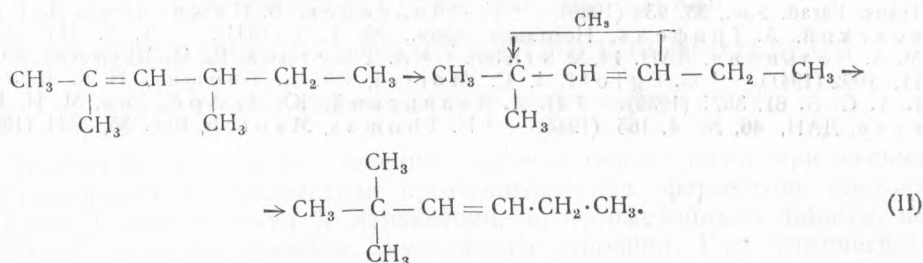
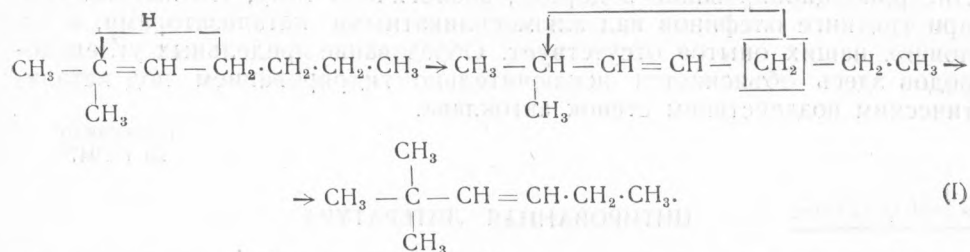
В настоящем исследовании под давлением водорода в присутствии ZnCl<sub>2</sub> + HCl мы получили 2-2-диметилгексан с выходом порядка 6% от исходного октена. В опыте, проводившемся в аналогичных условиях, но с заменой водорода на азот, — выход углеводорода с четвертичным углеродом снизился вдвое. Наличие в изомеризате как 2-метил-

Таблица 1

Катализатор	Темп. опыта в °С	Начальн. давл. в атм.	Рабоч. давл. в атм.	Длит. опыта в час.	Физ.-хим. константы фракций изомеризатов			Выход фракций в % на октан	Структура углеводородов гидрогенизатов продуктов изомеризации по спектрам комбинационного рассеяния света
					Темп. кип. °С	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$		
ZnCl <sub>2</sub> на пемзе (1:1)	350	50 N <sub>2</sub>	130	1,5	97—117	0,6970	1,3970	18,5	2-метилгептан по линиям: 238 (5), 318 (1в), 380 (1в), 409 (2), 427 (2), 763 (2), 816 (6), 879 (2), 895 (3), 952 (4)
ZnCl <sub>2</sub> на пемзе (1:1), активированный 1% HCl . . . . .	350	50 N <sub>2</sub>	130	3,0	95—113	0,6977	1,3970	8,7	3-метилгептан 293 (3), 315 (2в), 418 (1в), 454 (6), 762 (-), 821 (5), 874 (3), 895 (4), 903 (3) 4-метилгептан 316 (8), 4-0 (2), 453 (1), 800 (1), 821 (3), 833 (2), 873 (3), 916 (4) 3-метилгептан и n-октан
ZnCl <sub>2</sub> на пемзе (1:1), активированный 1% HCl . . . . .	350	50 N <sub>2</sub>	130	3,0	95—113	0,6977	1,3970	27	2-2-диметилгексан по линиям: 304 (17), 340 (7в), 492 (5), 500 (7), 733 (8), 748 (25), 876 (8,5), 854 (9), 910 (13), 931 (15) и др. 2-4-диметилгексан по линиям: 314 (6), 447 (3), 767 (4), 827 (5), 907 (3), 955 (7), 996 (4) и др.
ZnCl <sub>2</sub> на пемзе (1:1), активированный 1% HCl . . . . .	350	50 N <sub>2</sub>	130	3,0	95—113	0,6986	1,3970	12	2-2-диметилгексан и 2-4-диметилгексан *

\* По интенсивности линий спектра оба углеводорода присутствуют в равных количествах.

гептена, так и 2-4-диметилгексена позволяет полагать, что образование 2-2-диметилгексена могло проходить по двум уравнениям (I) и II:



Образовавшийся 2-2-диметилгексен в опытах, проводившихся под давлением водорода, гидрировался в соответственный парафиновый углеводород, который труднее, чем олефин, подвергается изомеризации, ведущей к исчезновению четвертичного углерода. Вероятно, в более глубокой изомеризации, наряду с упомянутым гидрированием, находят свое объяснение более высокие выходы углеводородов с четвертичными углеродами, получаемые под давлением водорода (активированный катализатором водород, очевидно, стимулирует перемещение радикалов).

Опыты по изомеризации ставились со смесью октена-1 и октена-2, полученной дегидратацией октанола по методу Thomas и Manich<sup>(8)</sup>. До изомеризации октены характеризовались следующими константами: т. кип. 118—124°;  $d_D^{20} = 0,7204$ ,  $n_D^{20} = 1,4141$  (и после гидрирования: т. кип. 125—146°;  $d_4^{20} = 0,7035$ ,  $n_D^{20} = 1,3979$ ). Опыты по изомеризации проводились в автоклаве, над описывавшимся ранее катализатором, в условиях, указанных в табл. 1.

Анализ изомеризатов, после гидрирования их и разгонки на фракции, проводился методом спектров комбинационного рассеяния света. Кроме того, до гидрирования, во фракциях, кипящих ниже *n*-октена (ответвавших изооктенам), по иодным числам определялось содержание парафиновых углеводородов, превысившее 30%. Для фракции 95—113° из опыта, проводившегося под давлением водорода, иодное число оказалось равным 155 против требуемого теорией 226. В опыте, проводившемся под давлением азота, оно оказалось примерно теоретическим.

Продукт изомеризации, содержащий углеводород с четвертичным углеродом, представлял собою, преимущественно, 2-2-диметилгексан.

Доказать по результатам окисления присутствие 2-2-диметилгексена не удалось ввиду малых количеств этого олефина в смеси его с содержащим четвертичный углерод алканом.

Выводы. 1. Найдено, что над катализатором  $\text{ZnCl}_2$  на пемзе, активированным  $\text{HCl}$ , *n*-октен под давлением азота изомеризуется не только до 2-, 3- и 4-метилгептенов, но и с выходом в 60% о 2-4- и 2-2-диметилгексенов.

