

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и А. Р. ВИЛЬЧИНСКАЯ

**ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛООЦИМЕНА НАД АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ**

В процессе изучения превращения  $\alpha$ -пинена над активированным углем при температурах 360–380° нам встретилась необходимость изучить поведение аллооцимена при этих же условиях, так как ранее было показано (1), что  $\alpha$ -пинен при 360–380° в основном превращается в аллооцимен. Нами было изучено действие активированного угля на аллооцимен при температуре 360–380° и скорости пропускания аллооцимена 5–8 г/час.

Процесс сопровождался сильным обуглероживанием аллооцимена

Таблица 1

№ фракции	Т. кип. при 18 мм	Количество, г	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Непредельн. F	№ фракции	Т. кип. при 18 мм	Количество, г	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Непредельн. F
1	32–34	1,9	1,4620	0,8149	0,1	11	55–56	5,9	1,4375	0,7833	—
2	34,35,5	5,2	1,4780	0,8383		12	56–57	5,9	1,4460	0,7988	—
3	35,5–37	8,2	1,4850	0,8437	0,05	13	57–59	4,6	1,4580	0,8178	—
4	40–46	2,1	1,4650	0,8223		14	59–62,5	5,1	1,4770	0,8427	—
5	46–50	3,6	1,4470	0,7946	0,38	15	62,5–64,5	5,5	1,4955	0,8677	—
6	50	7,4	1,4435	0,7879		16	64,5–65,5	5,5	1,5010	0,8956	—
7	50	8,9	1,4420	0,7862	0,25	17	65,5	15,0	1,5040	0,8806	—
8	50	14,5	1,4392	0,7815		18	65,5	14,2	1,5045	0,8813	—
9	50–54	10,2	1,4365	0,7783	0,25	19	65,5	12,9	1,5035	0,8796	—
10	54–55	13,5	1,4325	0,7730		20	65–71	7,2	1,4990	0,8736	—

и выделением газообразных продуктов. Катализатор, активированный уголь, быстро теряет свою активность и требует смены. Выход жидкого катализатора составляет 55–60% от взятого аллооцимена.

Разгонка катализатора на колонке высотой 1,5 м и эффективностью около 35 теоретических тарелок дала результаты, представленные на кривых I (рис. 1) и в табл. 1. Эти данные показывают, что в условиях опыта аллооцимен полностью изменяется.

Так как активированный уголь, взятый в качестве катализатора, обладал большой зольностью (15%), то для того, чтобы выяснить влияние зольности угля на превращения аллооцимена, уголь был по возможности обеззолен отмывкой разведенной азотной кислотой. Кривые константы фракций катализата, полученного пропусканием аллооцимена над углем с 3% зольности в тех же условиях (кривые II рис. 1), показывают полное совпадение с ранее полученными кривыми I.

На кривых констант различных фракций ясно намечаются три зоны: А, В, С. В зонах А и В содержалось некоторое количество непредельных соединений, которые были убраны окислением перфга-

левой кислотой. Зона А содержала, как показало исследование, *m*-ксилол (т. кип. 136—141°/760 мм), что было доказано получением 2, 4, 6-тринитроксилола с т. пл. 180—181,5°<sup>(2)</sup> и 2, 4, 5, 6-тетрабром-*m*-ксилола с т. пл. 246—247°<sup>(3)</sup>.

Зона В (фр. 5—13) после удаления ароматических соединений обработкой олеумом дала углеводород, оказавшийся 2,6-диметил-октаном, т. кип. 159—160°/760 мм,  $n_D^{20}=1,4160$ ,  $d_4^{20}=0,7405$ .

Найдено %: С 84,20; Н 15,25.  
Для C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> вычислено %: С 84,40; Н 15,59.  
MR найдено 48,48, вычислено 48,37.

Низшие фракции зоны С (фр. 14) при окислении перманганатом дали незначительное количество *p*-оксиизопробилбензойной кислоты с т. пл. 155—156°, указывающее на присутствие *p*-цимола.

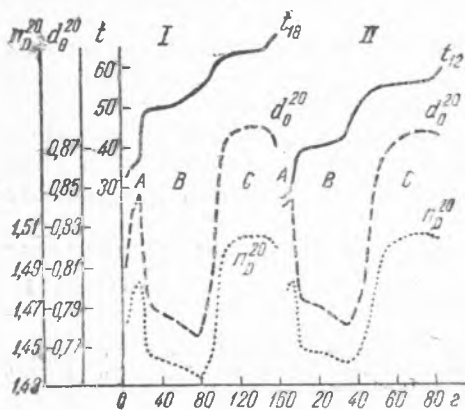


Рис. 1

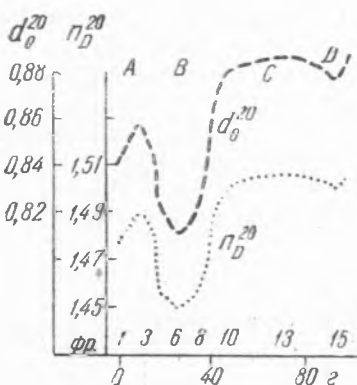


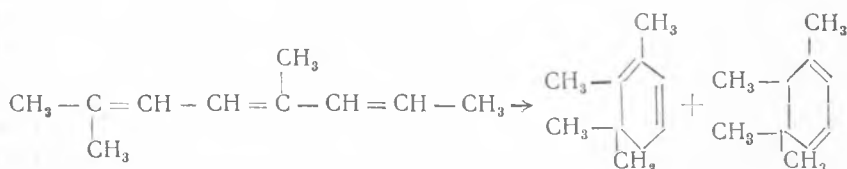
Рис. 2

Основным компонентом этой зоны оказался 1, 2, 3-триметилбензол (гемелитол), т. кип. 174—175,5°/760 мм;  $n_D^{20}=1,5030$ ;  $d_4^{20}=0,8806$ .

Найдено %: С 89,72; Н 10,18.  
Для C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> вычислено %: С 89,92; Н 10,03.  
MR найдено 40,28, вычислено 40,16.

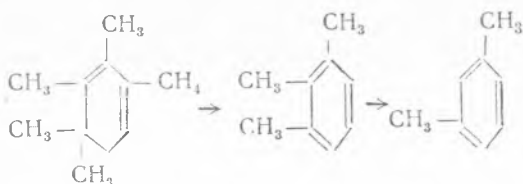
Гемелитол был доказан, кроме совпадения физических констант, получением амида сульфокислоты с т. пл. 193—195°<sup>(4)</sup> и тринитрогемелитола с т. пл. 207—209°<sup>(5)</sup>. Специально поставленными опытами было показано, что предельный углеводород составляет 1/3 от всего катализата.

Полученные данные позволяют следующим образом представить превращения аллооцимена над активированным углем. Как было показано работами Гольдблатта и Палкина<sup>(6)</sup>, Фугуит<sup>(7)</sup> и Никитина<sup>(8)</sup>, аллооцимен при температурах 380—400° циклизуется в α- и β-пиронены



Под влиянием активированного угля происходит обуглероживание части аллооцимена и, возможно, пироненов и восстановление неизменившегося аллооцимена до 2,6-диметил-октана.

Под влиянием же активированного угля происходит отщепление элементов метана от обоих пироненов с образованием гемелитола.



Гемелитол под влиянием катализатора претерпевает в некоторой части дезалкилирование с образованием *m*-ксилола.

Для доказательства правильности предположения о роли пироненов в образовании гемелитола и *m*-ксилола нами были приготовлены изомеризацией аллооцимена при 400°  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиронены, и смесь их была пропущена над активированным углем при 360–380° со скоростью 5–8 капель в минуту.

Катализат был разогнан на 1,5-метровой колонке в 35 теоретических тарелок. Полученные данные представлены на кривых рис. 2 и в табл. 2. На кривых констант отчетливо видны три зоны: *A*, *B*, *C* и небольшая зона *D*.

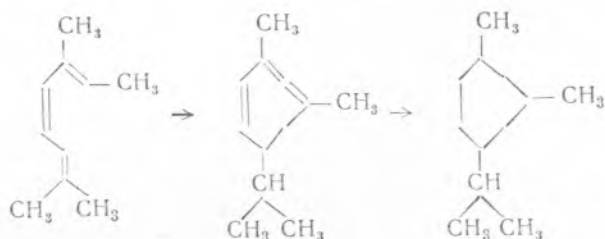
Зона *A* состоит из *m*-ксилола (т. кип. 136,5–137,5/760 мм,  $n_D^{20} = 1,4922$ ;  $d_0^{20} = 0,8611$ ; *MR* вычислено 35,54, найдено 33,72), тринитроксилола с т. пл. 180–181,5° и 2,4,5,6-тетрабромксилола с т. пл. 246–247°.

Зона *C* представляет гемелитол, т. кип. 173–174,5°/760 мм,  $n_D^{20} = 1,5076$ ;  $d_0^{20} = 0,8862$ .  $C_9H_{12}$  — *MR* вычислено 40,16, найдено 40,26, тринитрогемелитол с т. пл. 207–209°.

Наибольший интерес в этом случае представляет зона *B*, обладающая низкими значениями  $n_D$  и *d*. Эта зона после обработки серной кислотой и олеумом для удаления ароматических соединений при перегонке дала углеводород предельного характера, по константам близкий к 1,2-диметил-3-изопропилциклопентану, что видно из сопоставления констант углеводорода с данными Казанского (9).

	Т. кип. при 760 мм	$n_D^{20}$	$d_0^{21}$	<i>MR</i> выч.	<i>MR</i> найд.
Углеводород из пироненов	160–162°	$n_D^{20} = 1,4350$	$d_0^{21} = 0,7893$	46,18	46,31
1,2-диметил-3-изопропилциклопентан	159,0–160,5°	$n_D^{21} = 1,4328$	$d_0^{21} = 0,7877$		46,23

Образование 1,2-диметил-3-изопропилциклопентана может происходить или за счет гидрирования и изомеризации пироненов под влиянием активированного угля, или за счет циклизации аллооцимена в производные циклопентадиена с последующим гидрированием



Вопрос об идентичности полученного углеводорода с 1,2-диметил-3-изопропилциклопентаном и о его происхождении изучается\*.

Таким образом показано, что при действии высокой температуры (360—380°) и активированного угля на аллооцимен одновременно происходят процессы гидрогенизации и дегидрогенизации, циклизации и

Таблица 2

№ фракции	Т. кип.	Давление	Количество, г	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	№ фракции	Т. кип.	Давление	Количество, г	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
1	39—41	23	2,2	1,4803	0,8433	9	36,5—41,5	7	4,1	1,4720	0,8495
2	41—41,5	23	5,8	1,4903	0,8572	10	41,5—43,5	7	3,2	1,4940	0,8708
3	41,5—42	23	4,8	1,4922	0,8611	11	43,5—44,5	7	6,0	1,5042	0,8841
4	42—52	24	4,9	1,4815	0,8466	12	44,5	7	11,2	1,5075	0,8862
5	52—55	24	2,0	1,4595	0,8281	13	44,5—44,7	7	12,3	1,5085	0,8892
6	53	19	7,9	1,4540	0,8131	14	44,7—45	4	13,2	1,5085	0,8874
7	48	15	5,5	1,4555	0,8176	15	44—60	4	10,0	1,5035	0,8799
8	42,5	12	3,6	1,4605	0,8233	16	60—61	4	6,2	1,5010	0,8911

ароматизации с удалением гемметильного радикала и дезалкилирования. Возможно также наличие процессов изомеризации шестичленных циклов в пятичленные.

Экспериментальная часть. Аллооцимен, взятый в опыты, был получен перегонкой на 1,5-метровой колонке и имел т. кип. 72°/9 мм,  $n_D^{20}=1,5435$ ,  $d_4^{20}=0,8115$ . Скорость пропускания его над углем 5—8 г/час. Аллооцимен первоначально проходил через перегреватель с температурой 320°. Длина трубки 55 см, слой угля 45 см, диаметр трубки 2 см.

Разгонка катализата на 1,5-метровой колонке дала фракции с константами, представленными в табл. 1.

Смесь пироненов пропусклась над активированным углем при тех же условиях, как и аллооцимен. Константы фракций после разгонки катализата на 1,5-метровой колонке представлены в табл. 2.

Поступило  
11 VI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Арбузов, ЖОХ, 3, 21 (1933). <sup>2</sup> Tilden, J. Chem. Soc., 45, 416 (1884). <sup>3</sup> K. Auwers, A. Koesckritz, Ann., 352, 288 (1907). <sup>4</sup> O. Jacobsen, Ber., 19, 2518 (1886). <sup>5</sup> Ibid., 2517; L. Ružicka, Helv. Chim. Acta, 19, 89 (1936). <sup>6</sup> L. A. Goldblatt, S. Palkin, J. Am. Chem. Soc., 66, 655 (1944). <sup>7</sup> R. E. Fugitt, J. E. Hawkins, ibid., 67, 242 (1945). <sup>8</sup> В. М. Никитин, ЖПХ, 19, 890 (1946). <sup>9</sup> В. Kasansky, Ber., 62, 2209 (1929).

\* Указанный углеводород присутствует в зоне диметилотана в случае аллооцимена, однако, отделить его от диметилотана вследствие близости свойств трудно.