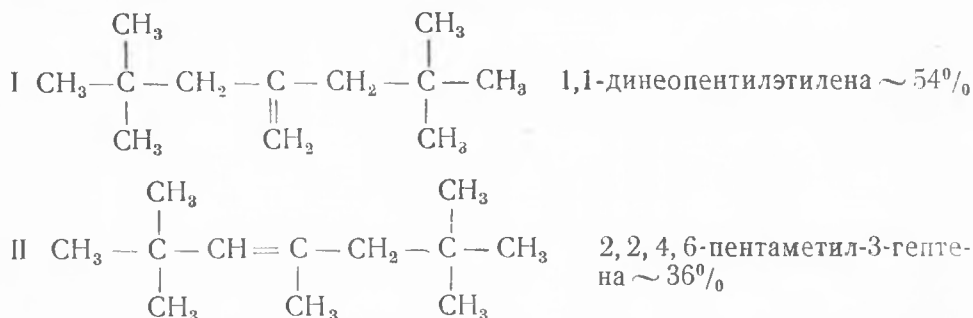


А. П. МЕЩЕРЯКОВ

ОКИСЛЕНИЕ ТРИИЗОБУТИЛЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 II 1948)

Триизобутилен был получен впервые А. М. Бутлеровым (1), который приписал ему строение несимметричного диметил-дитретично-бутилэтилена. R. McCubbin'ом (2), J. Conant'ом и G. Wheland'ом (3) и в особенности F. Whitmor'ом с сотрудниками (4) показано, что 90% триизобутилена Бутлерова представляют собой смесь двух изомеров:



При окислении триизобутилена хромовой смесью Бутлеров получил кислоту с т. пл. 66—70°. С. Ю. Лермонтова (5), окисляя триизобутилен в условиях Бутлерова, получила кислоту с т. пл. 62° С. R. McCubbin (2), окислив хромовой смесью фракцию 158—162° (23 мл), выделенную из продуктов гидролиза озонидов триизобутилена, получил кислоту с т. пл. 69—71° С, которую он считал идентичной бутлеровской кислоте, т. е. метил-дитретичнобутилуксусной.

J. Conant (2) и F. Whitmor (6) установили, что бутлеровская кислота есть смесь примерно равных количеств двух кислот: 1) динеопентилуксусной с т. пл. 88—89°; 85—87° С, образовавшейся из неопентилэтилена I изомера, и 2) метил-третичнобутилнеопентилуксусной кислоты с т. пл. 129; 125° С (130—130,5°), образовавшейся при окислении 2,2,4,6,6-пентаметил-3-гептена II изомера.

Н. Прилежаевым (7) открыта закономерность окисления олефинов, выражающаяся в большей скорости окисления четырехзамещенных производных этилена по сравнению с монозамещенными, т. е. в наличии закономерности окисления обратной — противоположной скорости гидрирования их над Pt и Pd.

P. Bartlett (8) при окислении триизобутилена  $\text{KMnO}_4$  в щелочной среде окислил преимущественно II изомер и выделил динеопентилэтилен, который при дальнейшем окислении, но уже хромовой смесью, дал динеопентилуксусную кислоту с т. пл. 85—87° С.

Ф. Whitmor<sup>(9)</sup>, вместо  $\text{KMnO}_4$  применяя хромовую смесь, показал, что при этом остается неокисленным I изомер, повторное окисление его хромовой смесью дает кислоту с т. пл. 93—94°С, которую Whitmor также считает динеопентилуксусной кислотой. Обращает на себя внимание заметное различие в температурах плавления кислот, полученных различными авторами как при окислении самого триизобутилена, так и одного из его изомеров — 1,1-динеопентилэтилена. Это различие в точке плавления кислот объясняется, очевидно, разными температурными условиями и временем окисления триизобутилена, приводящими к неодинаковой смеси кислот. В соответствии с закономерностью Прилежаева с большей скоростью должен окисляться II изомер — трехзамещенное производное этилена, давая высокоплавкую кислоту.

Так например, нами при окислении триизобутилена порошкообразный  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в удвоенном по весу углеводорода количестве, постепенно прибавлялся при 25—27°С к перемешиваемой смеси углеводорода с семикратным объемом разбавленной серной кислоты (2 объема  $\text{H}_2\text{O}$  + 1,6 объема конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Окисление продолжалось 6 час., при этом была получена смесь кислот с т. пл. 83—84°С. В другом случае, при окислении триизобутилена при 20°С, было взято шестикратное по объему углеводорода количество разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (объем  $\text{H}_2\text{O}$  : 1 объем конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), и при постепенном прибавлении равного весу углеводорода количества  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  была получена смесь кислот с т. пл. 91—94°С. При окислении же в условиях, описанных А. М. Бутлеровым, полученная нами смесь кислот имела т. пл. 65—67°С. Выход кислот был тем меньше, чем выше их температура плавления. Эти кислоты являются типичными монокарбоновыми кислотами, они ассоциированы и имеют удвоенный молекулярный вес  $403,2 \div 403,5$ , определенный криоскопическим методом в бензоле. Полученные кислоты перегоняются в пределах 265—271° (пик 265—267°С). Мегилловый эфир их имеет т. кип. 217—220°С;  $D_4^{20} = 0,8889$ ;  $n_D^{20} = 1,4408$ ;  $MR_{D_{\text{выч.}}} = 63,88$ ;  $MR_{D_{\text{найд.}}} = 63,55$ .

Эфир — приятно пахнущая жидкость, по Бутлерову, напоминающая запах липкого вещества бутонов центифольных роз. Получение смеси кислот с повышенной точкой плавления показывает, что избранные нами более нежные условия окисления и не слишком большой период его способствуют окислению и изомеризации в первую очередь трехзамещенного производного этилена, т. е. 2,2,4,6,6-пентаметил-3-гептена, и обогащению тем самым смеси кислот высокоплавящейся метил-третичнобутилнеопентилуксусной кислотой.

Выводы. Найденные новые условия окисления триизобутилена дают возможность избирательного окисления изомеров для получения смеси кислот обогащенной трудно доступной метил-третичнобутилнеопентилуксусной кислотой.

Поступило  
21 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Бутлеров, ЖРХО, 5, 187 (1873); 11, 197 (1879). <sup>2</sup> R. J. McCubbin, JACS, 53, 356 (1931). <sup>3</sup> J. B. Conant and G. W. Wheland, 55, 2499 (1933). <sup>4</sup> F. C. Whitmor and E. Rohrmann, JACS, 63, 2035 (1941). <sup>5</sup> Ю. Лермонтов а, ЖРХО, 10, 238 (1878). <sup>6</sup> F. C. Whitmor and K. C. Lauchlin, JACS, 56, 1128 (1934); Idem and C. D. Wilson, JACS, 56, 1397 (1934). <sup>7</sup> Н. Прилежаев, Органические перекиси и применение их для окисления непредельных, Варшава, 1912. <sup>8</sup> P. D. Bartlett, G. L. Fraser and R. B. Woodward, JACS, 63, 495 (1941). <sup>9</sup> F. C. Whitmor and J. D. Surmatis, JACS, 63, 2200 (1941).