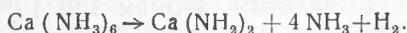


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и И. В. ГОСТУНСКАЯ

### ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДОРОДА К 1,3-ДИЕНАМ С ПОМОЩЬЮ КАЛЬЦИЙ-АММОНИЯ

Как было показано (<sup>1-3</sup>), циклогексадиен-1,3 и циклопентадиен, обладающие сопряженными системами двойных связей, способны присоединять одну молекулу водорода в момент выделения, образуя при разложении кальций-аммония:

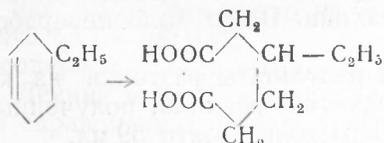


При этом получают углеводороды, содержащие одну двойную связь в молекуле.

Диизобутенил (2,5-диметилгексадиен-1,5), циклогексадиен-1,4 и димер дивинила (4-винилциклогексен-1), не обладающие сопряженными системами двойных связей, также способны присоединять по одной молекуле водорода в тех же условиях.

Исследование продуктов этих реакций с помощью изучения свойств их нитрозохлоридов, дибромидов и других производных привело вышеуказанных авторов к заключению, что в случае 1,3-диенов водород присоединялся в положении 1,4, как это и принимают обыкновенно при восстановлении водородом в момент выделения 1,3-диенов, а в случае диенов с изолированными двойными связями присоединению водорода предшествовала изомеризация их в 1,3-диены, которые затем подвергались восстановлению. Так например, при восстановлении диизобутенила (2,5-диметилгексадиена-1,5) можно было непосредственно наблюдать образование диизокротила (2,5-диметилгексадиена-2,4), обладающего, как известно, довольно высокой температурой плавления.

Однако такая схема была подвергнута сомнению в работе Н. Ф. Глушнева и А. Н. Макаровой (<sup>4</sup>), которые, детально исследовав продукты восстановления димера дивинила с помощью кальций-аммония, пришли к выводу, что водород присоединился только к винильной боковой группе, а двойная связь шестичленного кольца осталась нетронутой и не изменила своего положения, как можно было бы ожидать при допущении изомеризации димера дивинила в углеводород с системой сопряженных двойных связей под влиянием кальций-аммония. На измененное положение двойной связи указывало то обстоятельство, что продукт восстановления (этилциклогексен) при окислении дал в конечном итоге β-этиладипиновую кислоту, которая могла образоваться только по такой схеме:



Ввиду того что из всех перечисленных выше случаев восстановления двунепредельных углеводородов с помощью кальций-аммония наиболее подробно изучалось восстановление димера дивинила Н. Ф. Глушневим и А. Н. Макаровой, остальные же, из-за малых количеств исходных материалов и довольно примитивных методов исследования, были изучены довольно поверхностно, мы решили вернуться к этому вопросу, располагая в настоящее время значительно большим количеством исходных углеводородов и более совершенными средствами разделения продуктов восстановления в виде перегонной колонки в 40 теоретических тарелок.

В качестве объектов для присоединения водорода с помощью кальций-аммония нами были выбраны изопрен и диизокротил (2,5-диметилгексадиен-2,4); результаты опытов приводятся кратко в настоящем сообщении, имеющем предварительный характер.

И изопрен и диизокротил уже подвергались восстановлению водородом в момент выделения. Миджлей<sup>(5)</sup> действовал на изопрен натрием в жидком аммиаке и в качестве единственного продукта восстановления обнаружил 2-метилбутен-2. Эта работа обыкновенно приводится в подтверждение того положения, что углеводородные системы с сопряженными двойными связями присоединяют водород в момент выделения к углеродным атомам 1 и 4<sup>(6)</sup>. К диизокротилу водород в момент выделения был присоединен В. Р. Скварченко<sup>(7)</sup> также при действии натрия в жидком аммиаке, но в этом случае единственным продуктом реакции оказался 2,5-диметилгексен-2, т. е. водород присоединился в положение 1,2.

На основании приводимых ниже опытов мы пришли к заключению, что при соприкосновении с кальций-аммонием и изопрен, и диизокротил присоединяют водород и в положение 1,2, и в положение 1,4, но в случае изопрена преобладает присоединение в положение 1,4, а в случае диизокротила — в положение 1,2. Не касаясь пока вопросов о возможных причинах такого различного поведения этих двух диенов и о механизме разбираемой реакции, мы полагаем, что приводимые в настоящей статье факты служат достаточным основанием для того, чтобы подвергнуть сомнению универсальный характер той закономерности, что водород в момент выделения (в противоположность каталитически возбужденному) присоединяется к сопряженным диенам в положение 1,4.

#### Описание опытов

Восстановление изопрена. Исходный изопрен перегонялся на колонке в 40 теоретических тарелок и имел: т. кип. 33,5° (750 мм);  $n_D^{20} = 1,4202$ ;  $d_4^{20} = 0,6798$ ;  $MR_D$  найдено 25,35,  $MR_D$  вычислено 24,35.

В опытах на 0,2 г-мол. изопрена бралось по 1 г-ат. кальция. Реакция проходила с выделением тепла и большого количества газообразного аммиака, что сначала приводило к большим потерям легко летучих углеводородов. Однако улавливая аммиак раздробленным льдом и ловушками, охлажденными до  $-60^\circ$ , удалось значительно снизить эти потери и получить продукт восстановления с выходом до 79%. Ввиду того что он содержал непрореагировавший изопрен, его пришлось обрабатывать малеиновым ангидридом; сопряженные с этой обработкой операции снова приводили к большим потерям и не обеспечивали полного удаления изопрена, что обнаруживалось при разгонке продуктов реакции. Всего было переработано около 150 мл изопрена.

В табл. 1 приводим результаты разгонки на колонке в 40 теоретических тарелок продуктов реакции, полученных в опытах с наибольшими выходами. В разгонку взято 59 мл.

№ фракции	Т. кип. в °С (760 мм)	Количество		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$	
		мл	%			найд.	выч.
1	30,8—32,9	5,0	8,5	1,3946			
2	32,9—34,3	3,9	6,6	1,4120			
3	34,3—37,9	4,5	17,7	1,4055			
4	37,9—38,2	11,0	38,6	1,3897			
5	38,2—38,3	23,5	9,9	1,3885	0,6614	25,03	24,82
6	38,3—38,7	5,5	9,4	1,3884			
7	38,7—38,8	2,4	4,1	1,3848			
Остаток и потери . .		3,2	5,2				

Низкая начальная температура кипения фракции 1 указывает на то, что в ней может содержаться один из возможных продуктов восстановления изопрена — 2-метилбутен-1 (метилэтилэтилен) с т. кип. 31° (760 мм). Сравнительно высокий показатель преломления фракций 1, 2 и 3 указывает на наличие в них значительной примеси изопрена. Фракция 1 вторично обрабатывалась малеиновым ангидридом и перегонялась на маленькой колонке в 30 теоретических тарелок; выделено 2 мл с т. кип. 30,5—30,8 (760 мм),  $n_D^{20} = 1,3776$ ,  $d_4^{20} = 0,6544$ ;  $MR_D$  найдено 24,67,  $MR_D$  вычислено 24,82. По константам этот углеводород близок к несимметричному метилэтилэтилену (8). Изопропилэтилена в продуктах восстановления изопрена констатировать не удалось.

Судя по константам, фракции 4, 5, 6 и 7 состоят практически целиком из 2-метилбутена-2, который, таким образом, составляет около 70% продукта восстановления изопрена.

Восстановление диизокротила. Исходный диизокротил после перегонки на колонке имел такие свойства: т. кип. 134,3° (760 мм);  $n_D^{20} = 1,4787$ ,  $d_4^{20} = 0,7622$ ;  $MR_D$  найдено 40,97,  $MR_D$  вычислено 38,21.

При восстановлении диизокротила взяты такие же, как и в случае изопрена, отношения между кальцием и углеводородом. Опыты восстановления проходили в среднем с выходом в 89% (благодаря меньшей летучести исходного и образующихся углеводородов потери были меньше). Разгонка на колонке в 40 теоретических тарелок показала, что в продуктах восстановления, наряду с небольшим количеством (17—18%) 2,5-диметилгексена-3, содержится, главным образом, 2,5-диметилгексен-2 (65—66%), что видно из табл. 2 и кривой рис. 1. В разгонку было взято 65,7 г (90 мл).

Фракции 1 и 2 содержат 2,5-диметилгексен-3, который недавно синтезировали Р. Я. Левина и В. Р. Скварченко (7) и константы которого приводятся в справочниках Досса (8) и Эглоффа (10). Фракции

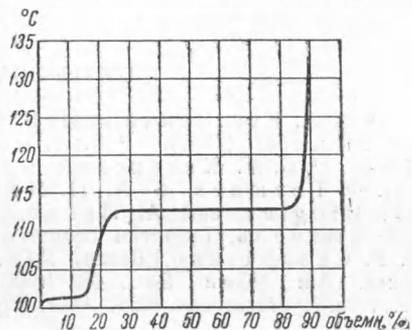


Рис. 1

№ фракции	Т. кип. в °С (760 мм)	Количество			$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
		г	мл	%		
1	100,0 — 100,9	0,8	1,2	1,3	1,4038	—
2	101,0 — 101,2	7,8	11,1	12,3	1,4048	0,6988
3	101,3 — 112,5	8,5	12,5	13,9	1,4103	0,7113
4	112,5 — 112,6	10,2	14,0	15,6	1,4152	0,7184
5	112,6 — 112,7	21,7	30,0	33,3	1,4157	0,7185
6	112,7 — 112,9	5,8	8,0	8,8	1,4161	0,7200
7	113 — 133,7	2,3	3,0	3,3	1,4514	0,7627
Остаток . . . . .		3,4	4,2	4,7		
Потери . . . . .		5,2	6,0	6,8		

4, 5 и 6 состоят практически целиком из 2,5-диметилгексена-2, константы которого весьма близки (<sup>7</sup>) к свойствам фракции 5.

Поступило  
16 I 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Казанский и Н. В. Смирнова, Изв. АН СССР, отд. матем. и ест. наук, 547 (1937). <sup>2</sup> Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев, там же, 1065 (1938). <sup>3</sup> Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев, ЖОХ, 8, 642 (1938). <sup>4</sup> Н. Ф. Глушнев и А. Н. Макарова, Уч. зап. МГУ, 71, 131 (1941). <sup>5</sup> T. Midgley and A. Henne, Journ. Am. Chem. Soc., 51, 1293 (1929). <sup>6</sup> В. Хюккель, Теоретич. основы органич. химии, 1, 295, 1935. <sup>7</sup> Р. Я. Левина и В. Р. Скварченко, Вестн. МГУ, № 10, 123 (1948). <sup>8</sup> Vernon A. Slabeu, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 1335 (1946). <sup>9</sup> M. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 1939. <sup>10</sup> G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1, 1939.