

А. А. ПЕТРОВ

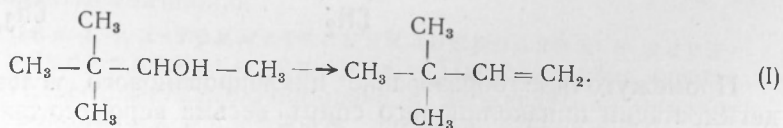
ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 29 VI 1950)

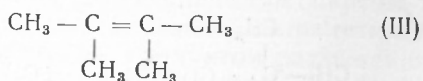
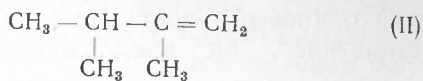
Изомерные превращения олефиновых углеводородов в момент их образования при дегидратации спиртов наблюдались еще в 70-х—80-х годах прошлого столетия в исследованиях Ф. Флавицкого и А. Эльтекова⁽¹⁾. Для этих превращений М. Д. Львов предложил механизм перехода от одних форм к другим через гипотетические промежуточные формы циклопропановых углеводородов. Аналогичная точка зрения для случая изомерных превращений в момент дегидратации спиртов была высказана Н. Д. Зелинским⁽²⁾, и, наконец, как взгляд, разделяемый большинством современных исследователей, приведена Иглофом в его монографии „Изомеризация алканов и алкенов“. Несмотря на такое широкое признание роли и значения циклопропановых углеводородов, экспериментальный материал по их изомерным превращениям, особенно в условиях дегидратации спиртов, весьма скуден.

В задачу нашего исследования входило изучение изомерных превращений над окисью алюминия 1,1,2-триметилциклопропана и сопоставление результатов этих превращений с изомерными превращениями гексенов, образующихся при дегидратации пинаколинового спирта.

Первичным продуктом дегидратации пинаколинового спирта должен бы быть третичнобутилэтилен:



Однако обычно при дегидратации пинаколинового спирта над агентами кислотного характера (серной, фосфорной и щавелевой кислотами) образуется смесь несимметричного метилизопропилэтилена и тетраметилэтилена



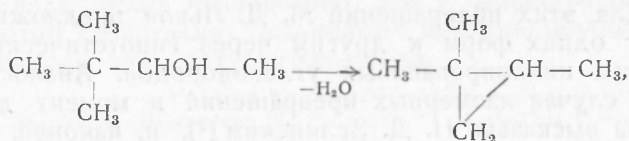
Третичнобутилэтилен удастся получить при дегидратации пинаколинового спирта над фосфорной кислотой под давлением и с выходом всего лишь 3%⁽³⁾. Казалось бы, что дегидратация над окисью алюминия должна была протекать без изменения углеродного скелета, как это

показано, например, для спирта $\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{CON} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$, дающего над окисью алюминия углеводород $\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ (4). Но в слу-

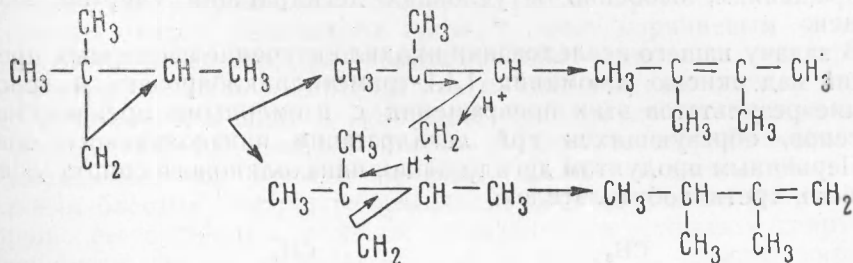
чае пинаколинового спирта и над окисью алюминия наблюдается образование тех же углеводородов (II) и (III), как и при дегидратации над кислотными катализаторами.

Образование углеводородов (II) и (III) вряд ли возможно объяснить изомеризацией первоначально образующегося третичнобутилэтилена, так как нам удалось показать, что последний при пропускании над окисью алюминия при 250°, т. е. в условиях дегидратации пинаколинового спирта, не претерпевает изменений.

Значительно легче получение углеводородов (II) и (III) объясняется промежуточным образованием углеводорода с трехчленным циклом:

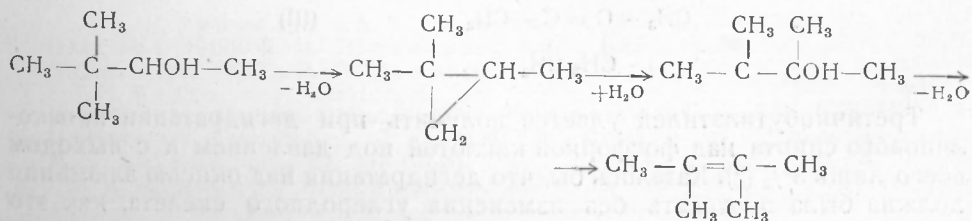


который далее с разрывом кольца превращается в углеводороды (II) и (III). Разрыв кольца происходит по наиболее напряженной связи между четвертичным и вторичным атомами углерода.



Промежуточное образование циклопропанового углеводорода при дегидратации пинаколинового спирта весьма вероятно также и потому, что Н. М. Кижнер, исследуя превращения 1,1,2-триметилциклопропана нашел, что последний может присоединять воду с образованием пинаколинового спирта (5). Мысль о возможности промежуточного образования углеводорода с трехчленным циклом при дегидратации пинаколинового спирта была высказана Н. Д. Зелинским еще в 1901 г.

Дегидратируя пинаколиновый спирт над щавелевой кислотой и получив тетраметилэтилен, он предложил следующую схему реакции:



Прямым доказательством промежуточного образования углеводорода с трехчленным циклом было бы получение его непосредственно из пинаколинового спирта. Нам не удалось этого достичь, так как, как будет указано ниже, 1,1,2-триметилциклопропан изомеризуется над окисью алюминия в смесь углеводородов (II) и (III) при температуре, ниже требуемой для дегидратации пинаколинового спирта.

Другим доказательством механизма дегидратации через образование углеводородов с трехчленным циклом могло бы быть получение одинаковых продуктов реакции при превращениях в одинаковых условиях как 1,1,2-триметилциклопропана, так и пинаколинового спирта.

Получение 1,1,2-триметилциклопропана. В нашей работе для получения 1,1,2-триметилциклопропана мы воспользовались методом Н. М. Кижнера, по которому окись мезитила превращалась в 3,5,5-триметилпиразолин путем приливания ее к гидразингидрату. Этим способом было получено около 200 г 3,5,5-триметилпиразолина с т. кип. 152—156° при 760 мм. Для разложения пиразолина Н. М. Кижнер применял нагревание над платинированной глиной и едким кали в запаянных трубках до 200° в течение 8—10 час. (5).

Такой способ был мало пригоден для получения требуемых в нашей работе количеств 1,1,2-триметилциклопропана.

Нам удалось провести разложение основания в каталитической печи в проточной системе над платинированной глиной и едким кали, причем для ускорения разложения температура была поднята до 300°. Продукт разложения состоял из смеси углеводорода и неразложившегося триметилпиразолина, которые легко разделялись разгонкой, и пиразолин использовался для повторного разложения.

Углеводород 1,1,2-триметилциклопропан промывался слабой соляной кислотой, высушивался над хлористым кальцием и перегонялся над натрием. Всего было получено 100 г 1,1,2-триметилциклопропана со следующими свойствами: т. кип. 53°; $d_4^{20} = 0,6927$; $n_D^{20} = 1,3872$; MR вычислено 28,41; найдено 28,47. Литературные данные (5): т. кип. 52,8°; $d_4^{20} = 0,6949$; $n_D^{20} = 1,3866$.

Реакцию изомеризации циклического углеводорода в этиленовые можно было легко проследить благодаря различному поведению триметилциклопропана и гексенов по отношению раствора брома Кауфмана. 1,1,2-триметилциклопропан не присоединял брома даже при длительном воздействии, в то время как гексены реагировали количественно почти моментально.

Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана и дегидратация пинаколинового спирта. Параллельные опыты по изомеризации 1,1,2-триметилциклопропана и дегидратации пинаколинового спирта проводились в проточной системе с использованием обычной аппаратуры и методики изучения каталитических процессов. В стеклянный реактор, наполненный окисью алюминия и обогреваемый электрической печью, снабженной терморегулятором, подавался с требуемой скоростью углеводород или спирт. Для каждого опыта применялось от 15 до 20 г спирта или углеводорода. Полученные продукты разгонялись на колонке эффективностью 10 теоретических тарелок. Бромные числа определялись методом Кауфмана.

Катализатор, как в опытах с пинаколиновым спиртом, так и с 1,1,2-триметилциклопропаном, состоял из смеси тетраметилэтилена и метил-изопропилэтилена. Образования продуктов разложения или продуктов полимеризации не наблюдалось. Соотношение между вышеупомянутыми углеводородами менялось в зависимости от температуры опыта, причем наблюдалась одинаковая закономерность как для триметилциклопропана, так и для пинаколинового спирта — увеличение выхода тетраметилэтилена с повышением температуры (см. табл. 1).

Таблица 1

Т-ра опыта в °С	Фракция					
	от начала кипения до 65°			от 65° до конца кипения		
	выход в %	бромное число	n_D^{20}	выход в %	бромное число	n_D^{20}
1,1,2-триметилциклопропан						
200	75	174	—	25	174	1,4100
250	60	190	1,3942	40	176	1,4070
300	35	188	1,3948	65	185	1,4065
350	—	—	—	—	—	—
Пинаколиновый спирт						
200	Не дегидратируется					
250	60	190	1,3928	40	190	1,4080
300	50	187	1,3922	50	180	1,4080
350	33	189	1,3975	67	187	1,4085

Примечания. Тетраметилэтилен т. кип. 73°, $n_D^{20} = 1,4100$. Метилизопропилэтилен т. кип. 56°, $n_D^{20} = 1,3915$. Начало кипения 56—58°; конец кипения 72—74°. Теоретическое бромное число гексенов 190,0.

Из табл. 1 также видно, что для дегидратации пинаколинового спирта требуется температура 250° и выше, в то время как 1,1,2-триметилциклопропан полностью изомеризуется в этиленовые углеводороды уже при 200°. Его частичная изомеризация примерно на 20% наблюдается уже при 150°.

Активный алюмосиликат обладал почти равным с окисью алюминия каталитическим действием и изомеризовал триметилциклопропан при 150° на 15% в гексены.

Превращаясь полностью в этиленовые углеводороды над окисью алюминия при 200°, триметилциклопропан вполне стоек при пропускании над платиной при 300°. Это свидетельствует, что реакция изомеризации триметилциклопропана вызывается присутствием катализатора, а не только термическим воздействием.

Поступило
18 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Флавицкий, ЖРФХО, 7, 124 (1875); А. Эльтеков, Материалы по вопросу о молекулярных перемещениях между углеводородами ряда этилена и предельными спиртами, Диссертация, Харьков, 1884. ² Н. Д. Зелинский и И. А. Целиков, ЖРХО, 33, 655 (1901). ³ F. C. Whitmore and P. L. Menier, Am. Chem. Soc., 55, 3721 (1933). ⁴ А. Д. Петров, ЖОХ, 9, 2144 (1939). ⁵ Н. М. Кижнер, ЖРХО, 44, 165 (1912); 45, 1770 (1913).