

А. А. ПЕТРОВ

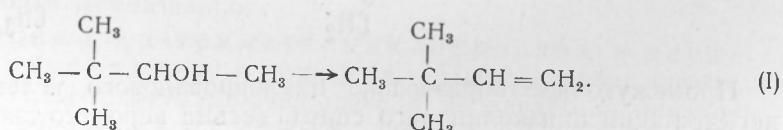
## ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОРПАНА

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

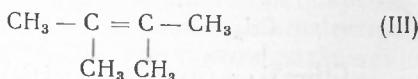
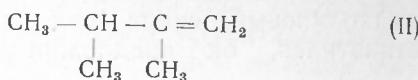
Изомерные превращения олефиновых углеводородов в момент их образования при дегидратации спиртов наблюдались еще в 70-х—80-х годах прошлого столетия в исследованиях Ф. Флавицкого и А. Эльтекова <sup>(1)</sup>. Для этих превращений М. Д. Львов предложил механизм перехода от одних форм к другим через гипотетические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

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

Первичным продуктом дегидратации пинаколинового спирта должен быть третичнобутилэтилен:

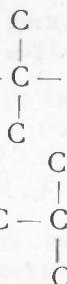


Однако обычно при дегидратации пинаколинового спирта над агентами кислотного характера (серной, фосфорной и щавелевой кислотами) образуется смесь несимметричного метилизопропилэтилена и тетраметилэтилена



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

показано, например, для спирта  $\text{C}-\text{C}-\text{COH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ , дающего

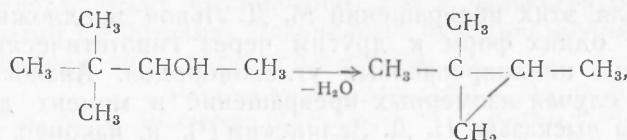


над окисью алюминия углеводород  $C - \overset{\circ}{C} - C = C - C - C$  (4). Но в слу-

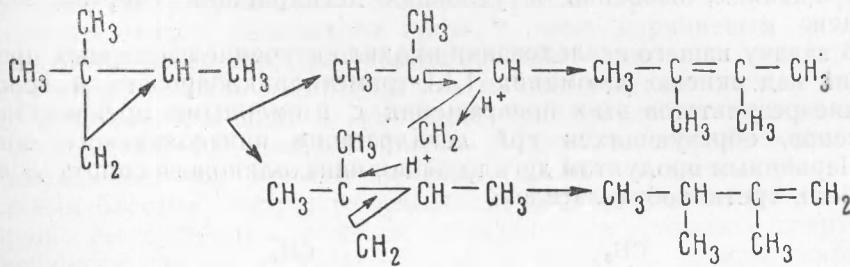
чае пинаколинового спирта и над окисью алюминия наблюдается образование тех же углеводородов (II) и (III), как и при дегидратации над кислотными катализаторами.

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  $250^{\circ}$ , т. е. в условиях дегидратации пинаколи-нового спирта, не претерпевает изменений.

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

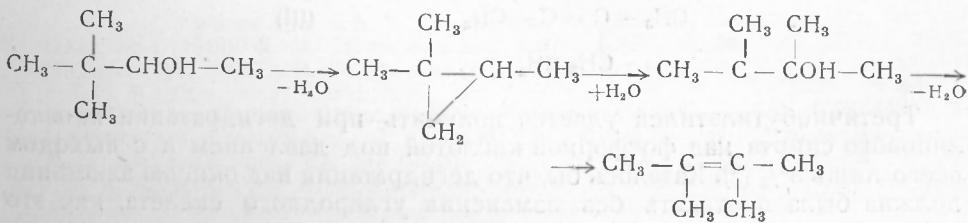


который далее с разрывом кольца превращается в углеводороды (II) и (III). Разрыв кольца происходит по наиболее напряженной связи между четвертичным и вторичным атомами углерода.



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<sup>(5)</sup>. 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 реакций:



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-триметилциклогептан 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-триметилциклогептана, так и пинаколинового спирта.

Получение 1,1,2-триметилциклогептана. В нашей работе для получения 1,1,2-триметилциклогептана мы воспользовались методом Н. М. Кижнера, по которому окись мезитила превращалась в 3,5,5-триметилпиразолин путем прилиивания 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-триметилциклогептана.

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-триметилциклогептана промывался слабой соляной кислотой, высушивался над хлористым кальцием и перегонялся над натрием. Всего было получено 100 г 1,1,2-триметилциклогептана 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 триметилциклогептана и гексенов по отношению раствору брома Кауфмана. 1,1,2-триметилциклогептан не присоединял брома даже при длительном воздействии, в то время как гексены реагировали количественно почти моментально.

Изомеризация 1,1,2-триметилциклогептана и дегидратация пинаколинового спирта. Параллельные опыты по изомеризации 1,1,2-триметилциклогептана 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-триметилциклогептаном, состоял из смеси тетраметилэтилена и метилизопропилэтилена. Образование продуктов разложения или продуктов полимеризации не наблюдалось. Соотношение между вышеупомянутыми углеводородами менялось в зависимости от температуры опыта, причем наблюдалась одинаковая закономерность как для триметилциклогептана, так и для пинаколинового спирта — увеличение выхода тетраметилэтилена с повышением температуры (см. табл. 1).

Таблица 1

T-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	$w_D^{20}$
1,4,2-т р и м е т и л ц и к л о п р о п а н						
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	—	—	—	—	—	—
П и н а к о л и н о в ы й с п и р т						
200	60	190	Не дегидратируется	190	1,4080	
250	50	187	1,3928	40	180	1,4080
300	33	189	1,3922	50	187	1,4085
			1,3975	67		

Примечания. Тетраметилэтилен т. кип. 73°,  $n_D^{20} = 1,4100$ . Метилизопропилен т. кип. 56°,  $n_D^{20} = 1,3915$ . Начало кипения 56—58°; конец кипения 72—74°. Теоретическое бромное число гексиленов 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 катализитическим действием и изомеризовал триметилциклопропан при 150° на 15% в гексены.

Превращаясь полностью в этиленовые углеводороды над окисью алюминия при 200°, триметилциклопропан вполне стоеч 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

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