

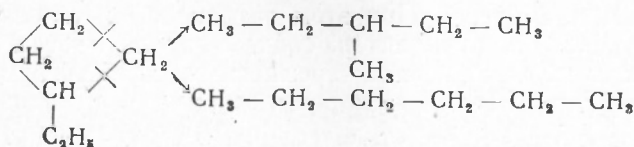
Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и М. Ю. ЛУКИНА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛОБУТАНА С РАСЩЕПЛЕНИЕМ КОЛЬЦА

По каталитическому гидрированию углеводородов ряда циклобутана имеется лишь небольшое число работ. Вильштеттер ⁽¹⁾ в 1907 г. наблюдал, что циклобутан при пропускании его вместе с водородом через мелкораздробленный никель при 180° превращается в *n*-бутан. Н. А. Розанов ⁽²⁾ в 1929 г. сообщил, что метилциклобутан в присутствии свежевосстановленного никеля и водорода при 210° превращается в изопентан. С. Е. Раик ⁽³⁾ в 1941 г. гидрировал метил-, этил- и пропилциклобутан в присутствии платинированного угля и нашел, что разрыв С—С-связей четырехчленного кольца начинается при температуре в 260° и полностью протекает при 300°; при этом, по мнению автора, также разрывается связь, отстоящая через один углеродный атом от углерода, связанного с заместителем. Приведенные в этих работах данные о температурных условиях каталитического гидрогенолиза четырехчленного углеводородного кольца довольно противоречивы. Кроме того, пятичленное кольцо циклопентана в условиях каталитического гидрирования в присутствии платинированного угля (при малых объемных скоростях) начинает расщепляться уже при 225° ⁽⁴⁾, несмотря на то, что оно, казалось бы, должно быть гораздо прочнее четырехчленного цикла, как обладающее значительно меньшим байеровским напряжением. Поэтому мы решили еще раз подвергнуть каталитическому гидрогенолизу некоторые гомологи циклобутана в условиях, сравнимых с теми, в которых подробно изучалось гидрирование циклопентановых углеводородов.

Оказалось, что в присутствии платинированного угля этилциклобутан при объемной скорости пропускания через трубку с катализатором около 0,25 начинает подвергаться гидрогенолизу уже при 150°; при 250° его кольцо расщепляется уже на 89%; 1,3-диметилциклобутан при 200° и такой же скорости расщепляется на 28%; при 250° — на 96%; 1-метил-3-этилциклобутан при 225° подвергается гидрогенолизу на 70—80%. При той же скорости пропускания и температуре в 250° циклопентан в присутствии того же образца катализатора гидрировался всего на 5%.

При детальной разгонке продуктов гидрирования этилциклобутана удалось установить, что почти в равных количествах образовались 3-метилпентан и *n*-гексан, т. е. что все С—С-связи этилциклобутана подверглись расщеплению приблизительно в равной степени:



Таким образом, оказалось, что направляющее влияние заместителя на преимущественное расщепление С—С-связей, расположенных через один атом углерода от углерода с заместителем, наблюдавшееся при гидрировании гомологов цикlopентана, в данном случае не проявляется.

Двузамещенные гомологи циклобутана (1,3-диметил- и 1-метил-3-этил-циклобутан) подвергаются гидрогенолизу приблизительно с такой же скоростью, как и однозамещенный этилциклобутан; следовательно, замедляющее влияние двух заместителей, наблюдавшееся при гидрогенолизе двузамещенных цикlopентанов, в данном случае также не наблюдается.

Повидимому, эти особенности гидрогенолиза четырехчленного кольца можно объяснить тем обстоятельством, что значительное байеровское напряжение в кольце циклобутановых углеводородов не позволяет проявиться сравнительно более слабому направляющему и замедляющему влиянию заместителей и благодаря этому все четыре С—С-связи циклобутанового кольца становятся приблизительно равноценными по отношению к каталитическому гидрогенолизу.

Определенные указания на избирательный характер расщепления в прежних работах (^{2,3}) недостаточно мотивированы, так как количества углеводородов, подвергавшихся гидрированию, были чрезвычайно невелики (всего по несколько грамм). Сравнение приведенных в вышеупомянутой статье Раика свойств продуктов гидрогенолиза метил-, этил- и пропициклобутана с более новыми и уточненными данными о свойствах соответствующих парафиновых углеводородов говорит о том, что в руках Раика были смеси парафинов, т. е. что гидрогенолиз протекал далеко не столь избирательно, как это представлялось автору.

Описание опытов

В работе были использованы следующие углеводороды. Цикlopентан: т. кип. 48,8—49,0° (753,7 мм); $n_D^{20} = 1,4063$; $d_4^{20} = 0,7451$; $MR_D = 23,10$, вычислено для C_5H_{10} 23,09. Синтезировался из цикlopентанона через цикlopентанол и цикlopентен (⁵).

Этилциклобутан: т. кип. 70,4° (751,9 мм); $n_D^{20} = 1,4021$; $d_4^{20} = 0,7270$; $MR_D = 28,17$; вычислено для C_6H_{12} 27,71; анилиновая точка 38,7°. Синтезировался из циклобутандикарбонового эфира (получен из малонового эфира и 1,3-дибромпропана) через циклобутанкарбоновую кислоту и ацетилциклобутан.

1,3-диметилциклобутан (транс-изомер): т. кип. 57,4—57,5° (760 мм); $n_D^{20} = 1,3896$; $d_4^{20} = 0,7016$; $MR_D = 28,39$; вычислено для C_6H_{12} 27,71.

1,3-диметилциклобутан (смесь стереоизомеров): т. кип. 57,5—60,4° (760 мм); $n_D^{20} = 1,3909$; $d_4^{20} = 0,7063$; $MR_D = 28,28$; вычислено для C_6H_{12} 27,71.

1-метил-3-этилциклобутан (смесь стереоизомеров): т. кип. 88,1—91° (760 мм); $n_D^{20} = 1,4026$; $d_4^{20} = 0,7263$; $MR_D = 32,93$; вычислено для C_7H_{14} 32,32.

Синтез 1,3-диметилциклобутана и 1-метил-3-этилциклобутана описан в работе Б. А. Казанского и М. Ю. Лукиной (⁶).

Катализатор — платинированный уголь — в количестве 10 мл (3,05 г) загружался в трубку для катализа диаметром 10 мм, нагреваемую в трубчатой электропечи с регулятором типа Гереуса. Через катализатор для его стабилизации пропускался в токе водорода цикlopентан (30 мл в течение 3 часов). При этом активность катализатора по отношению к образованию *n*-пентана сначала падала, а затем становилась постоянной. Затем в течение часа через катализатор было пропущено еще 7,05 г цикlopентана (объемная скорость 1,0); продукт реакции собирался отдельно и имел $n_D^{20} = 1,3880$, т. е. содержал 37,9% *n*-пентана. Все по-

следующие опыты проведены с этой порцией катализатора; определенная в конце работы активность его по циклопентану оказалась неизменной.

В дальнейшем опыты проводились в течение 60 минут каждый при различных температурах и обменных скоростях, близких к 0,25, с перечисленными выше углеводородами. Катализаты собирались во взвешенный змеевиковый приемник, охлаждаемый до -70° , и взвешивались; потери при опытах обыкновенно не превышали 2%. Скорость поступления водорода в трубку поддерживалась приблизительно одинаковой (в 1 час из прибора выделялось около 1 л водорода).

Выходы образующихся парафинов вычислялись на основании показателя преломления и удельного объема катализатов, принимая во внимание, что при гидрогенолизе из этилциклобутана могут образоваться приблизительно равные количества 3-метилпентана и *n*-гексана (см. ниже), из 1,3-диметилциклобутана 2-метилпентан, а из 1-метил-3-этилциклобутана 2-метилгексан и 3-метилгексан также в равных количествах.

Константы этих парафиновых углеводородов приведены в табл. 1

Таблица 1

Углеводород	Т. кип. в $^{\circ}\text{C}$ при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	Критич. т-ра раств. в анилине в $^{\circ}\text{C}$	MR_D вычисл.
3-метилпентан (7)	63,28	1,3765	0,6643	29,78	69,3	29,91
<i>n</i> -гексан (7)	68,7	1,3749	0,6594	29,89	69,1	29,91
2-метилпентан (7)	60,27	1,3715	0,6532	29,92	—	29,91
2-метилгексан (8)	88—89	1,3853	0,6788	34,59	—	} 34,53
	(743)					
3-метилгексан (8)	91,8—92,1	1,3905	0,6880	34,53	—	

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Углеводород	№ опыта	Т-ра опыта в $^{\circ}\text{C}$	Объемная ско- рость	n_D^{20} катализа- та	d_4^{20} катализа- та	% разрыва по 1/д	Примечание
Циклопентан	1	225	0,30	1,4061	0,7443	0	
	2	250	0,25	1,4038	0,7397	4,8	
	3	250	0,30	1,4040	0,7402	3,5	
Этилциклобутан	1	150	0,27	1,4011	0,7245	3,7	% разрыва дан средний из расчетов на 3-метилпентан и <i>n</i> -гексан
	2	180	0,25	1,3976	0,7158	16,3	
	3	200	0,25	1,3940	0,7181	27,3	
	4	225	0,26	1,3810	0,6731	82,0	
	5	250	0,23	1,3778	0,6680	89,3	
1,3-диметилцикло- бутан	1	200	0,25	1,3842	0,6872	28,3	
	2	225	0,30	1,3790	0,6713	63,5	
	3	225	0,30	1,3785	0,6719	59,4	
	4	250	0,27	1,3720	0,6553	95,6	
1-метил-3-этил- циклобутан	1	225	0,25	1,3905	0,6926	78,0	% разрыва сред- ний

Продукты гидрирования этилциклобутана, полученные во всей серии опытов, пропускались снова при 250° через трубку с катализа-

тором до тех пор, пока не прекратилось заметное изменение показателя преломления катализата. Это делалось с целью провести по возможности полное расщепление кольца этилциклобутана. Собранный в количестве 14 мл катализат ($n_D^{20} = 1,3762$, $d_4^{20} = 0,6640$), к которому

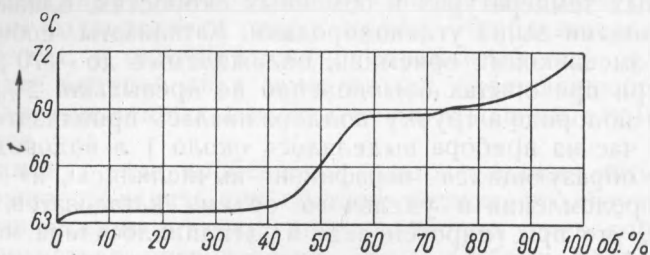


Рис. 1

добавлялось 10 мл чистого *n*-гептана, чтобы полностью обогнать все компоненты катализата, фракционировался на небольшой лабораторной колонке в 50 теоретических тарелок. Кривая перегонки приводится на рис. 1. Результаты разгонки по фракциям даны в табл. 3.

Таблица 3

№ фракции	Т. кип. в °С при 760 мм	Объем фракции в мл	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С
1	62,9—63,5	0,1	—	—	—
2	63,5—63,7	5,5	1,3768	0,6648	68,2
3	63,7—68,6	2,5	1,3770	0,6631	—
4	68,7—69,4	3,5	1,3755	0,6610	67,5
5	69,4—70,5	1,5	1,3780	0,6647	63,0
6	70,5—71,7	0,6	Формолитовая реакция отрицательна		

Из сравнения свойств фракций 2—5 с константами 3-метилпентана, *n*-гексана (см. табл. 1) и этилциклобутана можно сделать вывод, что фракция 2 представляет собой чистый 3-метилпентан, фракция 3 — смесь его с *n*-гексаном, фракция 4 — *n*-гексан с небольшой примесью этилциклобутана, фракция 5 — ту же смесь, но с большим количеством этилциклобутана. Иначе говоря, расщепление С—С-связей циклобутанового кольца прошло таким образом, что преимущественного гидрогенолиза связи, отстоящей через один углеродный атом от углерода с заместителем, не наблюдалось. 3-метилпентана образовалось лишь немногим больше, чем *n*-гексана.

Поступило
12 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Wilstätter u. J. Bruce, Ber., 40, 3979 (1907). ² Н. А. Розанов, ЖРХО, 61, 2296 (1929). ³ С. Е. Раик, Уч. зап. МГУ, 71, 65 (1941). ⁴ Б. А. Казанский, Усп. хим., 17, 641 (1948). ⁵ Синтезы органических соединений, сборн. 1, 161, Изд. АН СССР, 1950. ⁶ Б. А. Казанский и М. Ю. Лукина, ДАН, 65, 693 (1949). ⁷ A. F. Forziati, A. R. Glasgow jr., Ch. B. Willingham and F. D. Rossini, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 129 (1946). ⁸ П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловьева и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 13 (1941).