

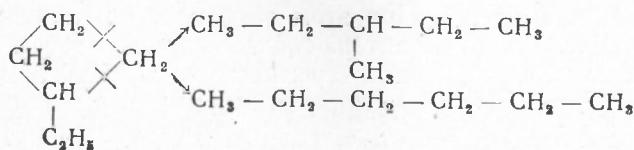
Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и М. Ю. ЛУКИНА

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА  
ЦИКЛОБУТАНА С РАСЩЕПЛЕНИЕМ КОЛЬЦА**

По катализитическому гидрированию углеводородов ряда циклобутана имеется лишь небольшое число работ. Вильштеттер <sup>(1)</sup> в 1907 г. наблюдал, что циклобутан при пропускании его вместе с водородом через мелкораздробленный никель при 180° превращается в *н*-бутан. Н. А. Розанов <sup>(2)</sup> в 1929 г. сообщил, что метилциклобутан в присутствии свежевосстановленного никеля и водорода при 210° превращается в изопентан. С. Е. Раик <sup>(3)</sup> в 1941 г. гидрировал метил-, этил- и пропилциклобутан в присутствии платинированного угля и нашел, что разрыв C—C-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 катализитического гидрогенолиза четырехчленного углеводородного кольца довольно противоречивы. Кроме того, пятичленное кольцо цикlopентана в условиях катализитического гидрирования в присутствии платинированного угля (при малых объемных скоростях) начинает расщепляться уже при 225° <sup>(4)</sup>, 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 катализитическому гидрогенолизу некоторые гомологи циклобутана в условиях, сравнимых с теми, в которых подробно изучалось гидрирование цикlopентановых 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° цикlopентан 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 *н*-гексан, т. е. что все C—C-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 циклопентана, в данном случае не проявляется.

Двузамещенные гомологи циклобутана (1,3-диметил-1-метил-3-этилциклобутан) подвергаются гидрогенолизу приблизительно с такой же скоростью, как и однозамещенный этилциклобутан; следовательно, замедляющее влияние двух заместителей, наблюдавшееся при гидрогенолизе двузамещенных циклопентанов, 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 влияние заместителей и благодаря этому все четыре С—С-связи циклобутанового кольца становятся приблизительно равнозначными по отношению к каталитическому гидрогенолизу.

Определенные указания на избирательный характер расщепления в прежних работах (<sup>2,3</sup>) 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 пропилциклобутана 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. Циклопентан: 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 циклопентанона через циклопентанол и циклопентен (<sup>5</sup>).

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 малинового эфира и 1,3-дигидропропана) 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 (<sup>6</sup>).

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 циклопентан (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 циклопентана (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  $-70^{\circ}$ , 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 катализаторов, принимая во внимание, что при гидрогенолизе из этилциклогексана могут образоваться приблизительно равные количества 3-метилпентана и *n*-гексана (см. ниже), из 1,3-диметилциклогексана 2-метилпентан, а из 1-метил-3-этилциклогексана 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 $^{\circ}\text{C}$	$MR_D$ 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 (743)	1,3853	0,6788	34,59	—	34,53
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 $^{\circ}\text{C}$	Объемная ско- рость	$n_D^{20}$ катализа- та	$d_4^{20}$ катализа- та	% разрыва по $1/d$	Примечание
Циклопентан	1	225	0,30	1,4061	0,7443	0	% разрыва дан средний из расчетов на 3-метилпентан и <i>n</i> -гексан
	2	250	0,25	1,4038	0,7397	4,8	
	3	250	0,30	1,4040	0,7402	3,5	
Этилциклогексан	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- циклогексан	1	225	0,25	1,3905	0,6926	78,0	% разрыва сред- ний

Продукты гидрирования этилциклогексана, полученные во всей серии опытов, пропускались снова при  $250^{\circ}$  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 этилциклогексана. Собранный в количестве 14 мл катализат ( $n_D^{20} = 1,3762$ ,  $d_4^{20} = 0,6640$ ), к которому

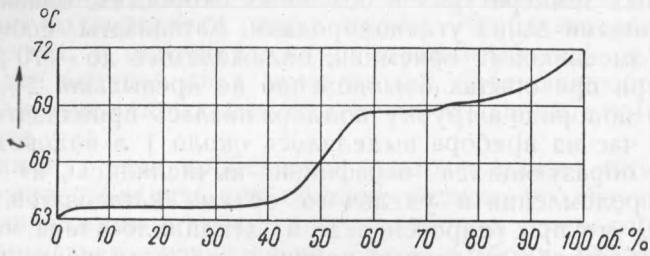


Рис. 1

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 °C при 760 мм	Объем фракции в мл	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Анилиновая точка в °C
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 этилциклогексана 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 этилциклогексана, фракция 5 — ту же смесь, но с большим количеством этилциклогексана. Иначе говоря, расщепление С — С-связей циклогексанового 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

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