

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Б. М. ТУМЕРМАН и В. Н. АНДРОНОВ

**СТРОЕНИЕ ДИЗОБУТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ИЗОБУТИЛЕНА НАД $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$**

Впервые димер изобутилена — дизобутилен — был получен А. М. Бутлеровым путем полимеризации изобутилового спирта в присутствии серной кислоты. Окисляя полученный дизобутилен хромовой смесью, а также раствором $KMnO_4$, Бутлеров пришел к выводу, что полученный им дизобутилен состоит из двух изомеров: 2, 4, 4- trimетилпентена-1 и 2, 4, 4- trimетилпентена-2 (1).

Полимеризацией изобутилена над эфиратом фтористого бора занимались авторы статьи. Дизобутилен был получен ими путем полимеризации изобутилена над эфиратом фтористого бора. При этом было установлено, что в пределах температур -5° , $+130^{\circ}$ изобутилен легко полимеризуется, давая около 20% фракций дизобутилена (димера) и около 75% фракций тримера. Высших полимеров обнаружено незначительное количество.

Изучением химического состава полученных полимеров, насколько известно авторам, до настоящего времени никто не занимался.

Целью данной работы являлось исследование химического состава продуктов превращения изобутилена над эфиратом фтористого бора.

Реакция изобутилена проводилась в потоке при комнатной температуре по схеме, изображенной на рис. 1.

Изобутиловый спирт из капельной воронки 1 по каплям подавался в печь, где при температуре $340-360^{\circ}$ дегидратировался над Al_2O_3 , и полученный изобутилен через холодильник 2 и хлоркальциевую трубку 3 поступал в реактор 4, заполненный эфиратом фтористого бора, нанесенным на пемзу. Полученный полимер после промывки и высушивания разгонялся на колонке, имеющей 25 теоретических тарелок. Отбирались фракции $100-107^{\circ}$ и $175-180^{\circ}$.

Фракция $100-107^{\circ}$ была окислена 1% раствором $KMnO_4$. Окисление производилось при комнатной температуре и частом взбалтывании в течение двух суток до полного обесцвечивания раствора. По окончании окисления жидкость отсасывалась от двуокиси марганца и затем от нее отгонялись летучие нейтральные продукты, из которых был выделен оксокстапол.

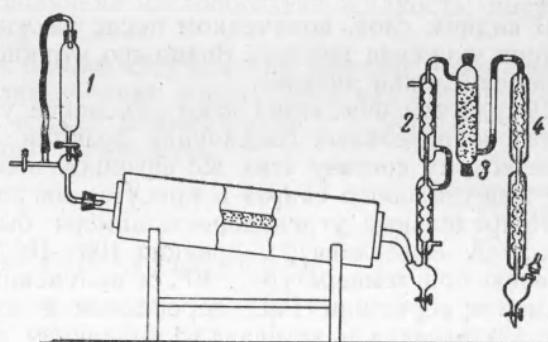


Рис. 1

Оксокстапол $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ имел т. пл. $49,5^\circ$ (температура плавления выделенного оксокстапола соответствовала температуре плавления оксокстапола, выделенного при окислении димера Бутлеровым).

После удаления оксокстапола оставшийся раствор насыщался по ташом, из него эфиром экстрагировался гликоль. Гликоль был идентифицирован путем окисления его в альдегид при нагревании до 180° в присутствии PbO . Полученный изооктиловый альдегид был обнаружен реакцией серебряного зеркала.

Поташный раствор кислот, оставшийся после экстракции гликоля эфиrom, выпаривался досуха, и из него спиртом извлекались соли органических кислот. Соли органических кислот были выделены в чистом виде и подвергнуты перегонке.

В отобранный фракции, кипящий в интервале температур $140-180^\circ$, было установлено присутствие trimетилуксусной кислоты, которая была идентифицирована путем смягчения ее серебряной соли.

0,2450 г вещества: 0,1258 г Ag
 Найдено %: Ag 53,34
 CH_3CCOOAg . Вычислено %: Ag 51,67

Среди продуктов окисления было обнаружено присутствие ацетона.

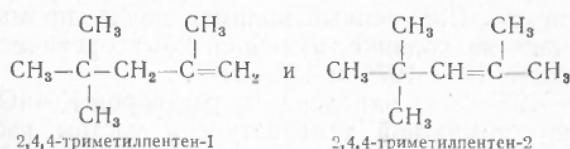
В водном слое, полученном после разложения кислот, была обнаружена уксусная кислота. Возможно, что кислота эта образуется вследствие окисления ацетона.

Результаты окисления дают основание утверждать, что химический состав непредельных соединений фракции дизобутилена аналогичен химическому составу этих же фракций, полученных при полимеризации изобутилового спирта в присутствии серной кислоты Бутлеровым.

Непредельные углеводороды димера были идентифицированы по методу А. Эльтекова ⁽³⁾. Фракция $100-107^\circ$ была подвергнута бромированию при температуре -40° , и полученные дибромиды действием воды в присутствии PbO переведены в смесь альдегида и кетона. Смесь альдегида и кетона для выделения альдегида была обработана влажной окисью серебра в присутствии избытка воды, вследствие чего альдегид был переведен в серебряную соль соответствующей кислоты, сжигание которой показало, что полученная соль является солью из изооктиловой кислоты.

0,0948 г вещества: 0,0412 г Ag
 Найдено %: Ag 43,56
 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Ag}$. Вычислено %: Ag 43,09

Таким образом, на основании произведенного анализа был сделан вывод, что непредельные углеводороды, входящие в состав димера, должны иметь строение



Смесь изооктенов была выделена в чистом виде с помощью уксусно-кислой ртути по методике, приведенной в работе ⁽⁴⁾, и были определены ее константы: $d_{20}^{20} = 0,7216$, $n_D^{20} = 1,4105$; анилиновая точка 40° .

Кетон был получен в небольшом количестве, вследствие чего идентифицирован не был.

Работы А. М. Бутлерова⁽⁵⁾, Б. Е. Вагнера⁽⁶⁾ и Н. Прилежаева⁽⁷⁾ показали, что по количеству продуктов окисления трудно судить о преобладании того или другого изомера в смеси дизобутиленов.

Так, Бутлеров, окисляя дизобутилен 5% раствором KMnO_4 , пришел к выводу, что большая часть дизобутилена состоит из 2, 4, 4-триметилпентена-1. Вагнер, повторяя его опыт с 1% раствором KMnO_4 , пришел, наоборот, к выводу, что большая часть этого углеводорода состоит из 2, 4, 4-триметилпентена-2, и, наконец, Прилежаев, окисляя дизобутилен 1% раствором $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$, указывает, что можно притти к выводу о равном содержании этих изомеров.

Вопрос об относительном содержании изомеров был решен авторами косвенным методом. Считая, что коэффициенты рефракции непредельных углеводородов аддитивны, зная коэффициенты рефракции чистых углеводородов и рефракцию бинарной смеси, мы простым расчетом установили, что в дизобутилене, полученном над эфиратом фтористого бора, содержится примерно 77% 2, 4, 4-триметилпентена-2 и 23% 2, 4, 4-триметилпентена-1.

Определение бромного числа, а также содержания олефинов с помощью полуухлористой серы показало наличие в дизобутилене некоторого количества предельных углеводородов. Для их выделения олефины были отмыты серной кислотой и окончательно смесью Катвингеля. В результате была получена маслообразная жидкость, имеющая коэффициент рефракции $n_D^{19} = 1,3931$.

Полученная рефракция близка к рефракции чистого изооктана.

Очевидно, что при полимеризации изобутилена над эфиратом фтористого бора, так же как и при полимеризации с H_2SO_4 , идет побочная реакция гидродегидрополимеризации.

Поступило
17 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бутлеров, ЖРХО, **9**, 38 (1877). ² А. В. Топчиев и Б. М. Тумерман, Нефт. хоз., **11**, 45 (1946). ³ А. Эльтеков, ЖРХО, **10**, 211 (1878).
⁴ Химический состав нефти и нефтепродуктов, 1935. ⁵ А. М. Бутлеров, ЖРХО, **14**, 201 (1882). ⁶ Б. Е. Вагнер, Диссертация, К реакции окисления непредельных соединений. ⁷ Н. Прилежаев, ЖРХО, **39**, 169 (1907).