

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

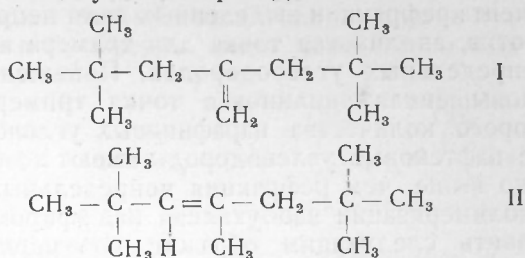
СТРОЕНИЕ ТРИИЗОБУТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ИЗОБУТИЛЕНА НАД $(C_2H_5)_2OBF_3$

Как уже сообщалось авторами, химический состав диизобутилена, полученного над эфиром фтористого бора, оказался аналогичным химическому составу диизобутилена, полученного полимеризацией изобутилового спирта в присутствии серной кислоты. Это заставило авторов предположить, что и химический состав триизобутилена, полученного над этим катализатором, по аналогии должен быть идентичным триизобутилену, полученному А. М. Бутлеровым при полимеризации изобутилового спирта в присутствии серной кислоты.

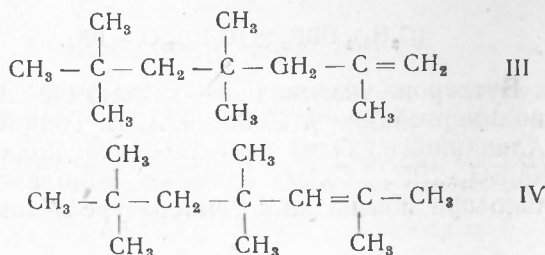
Для окончательного выяснения этого вопроса фракция триизобутилена $175-183^\circ$ была окислена хромовой смесью в условиях, предложенных А. М. Бутлеровым⁽¹⁾.

Окисление производилось при комнатной температуре с интенсивным перемешиванием в течение 12 дней. Как и следовало ожидать, в результате окисления основным продуктом была твердая кислота с т. пл. $66-68^\circ$, которой Бутлеров приписал строение метилдитретичнобутилуksусной кислоты и на основании чего он заключил, что триизобутилен состоит главным образом из диметилдитретичнобутилена. Кроме того, в продуктах окисления обнаружено небольшое количество триметилуksусной кислоты, уксусной кислоты и ацетона.

Позднее было показано, что триизобутилен Бутлерова на 90% представляет собою смесь двух изомеров⁽²⁾:



Остальные 10% составляют⁽³⁾:



Кислота, выделенная при окислении фракции триизобутилена Бутлеровым, есть смесь (⁴, ⁵) примерно равных количеств двух кислот: 1) динеопентилуксусной с т. пл. 88—89° (85—87°), образовавшейся из динеопентилэтилена I изомера, и 2) метилтретичнобутиленопентилуксусной кислоты с т. пл. 129 (130—135°), образовавшейся окислением 2,2,4,6,6-пентометил-3-гептена II изомера.

Для выделения динеопентилэтилена авторы воспользовались закономерностью, открытой Н. Прилежаевым (⁶), согласно которой четырехзамещенные этилены окисляются с большей скоростью, чем многозамещенные. Ранее ряду авторов (⁷) удалось окислить II изомер и выделить динеопентилэтилен, который при окислении хромовой смесью дал динеопентилуксусную кислоту с т. пл. 85—87°, 93—97°.

Авторами динеопентилэтилен был выделен перегонкой из нейтральных продуктов, оставшихся после первого окисления, и вторично окислен хромовой смесью, причем концентрация серной кислоты была взята несколько большей. В результате окисления была получена динеопентилуксусная кислота с т. пл. 85—86°. Образование триметилуксусной кислоты, выделенной из продуктов первого окисления, можно объяснить частичным окислением II изомера по двойной связи; ацетон мог образоваться при окислении по двойной связи IV изомера. Кроме непрореагировавшего триизобутилена, в нейтральных продуктах окисления оказалось некоторое количество нейтральной маслообразной жидкости, давшей отрицательную реакцию на альдегиды и представляющую, очевидно, смесь кетонов.

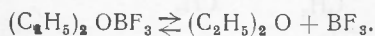
Таким образом, как видно из приведенных результатов, триизобутилен, полученный над эфиром фтористого бора, состоит, главным образом, из I и II изомеров и, весьма вероятно, судя по температуре кипения и наличию ацетона в продуктах окисления, в нем присутствует некоторое количество III и IV изомеров.

Определение бромных чисел, а также определение содержания непредельных углеводородов с помощью полухлористой серы указывает на наличие некоторого количества предельных углеводородов, выделить которые авторам не удалось.

Непредельные углеводороды в чистом виде были выделены с помощью уксуснокислой ртути и имели $n_D^{20} = 1,4340$, $d_{20}^{20} = 0,7843$ и анилиновую точку 66°.

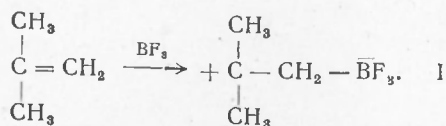
Константы триизобутилена: $n_D^{20} = 1,4329$, $d_{20}^{20} = 0,7618$ и анилиновая точка 73,5°. Таким образом, коэффициент рефракции тримера несколько ниже коэффициента рефракции выделенных нами непредельных углеводородов. Напротив, анилиновая точка для тримера выше, чем таковая для чистых непредельных углеводородов. Пониженный коэффициент рефракции и повышенная анилиновая точка тримера указывают на наличие некоторого количества парафиновых углеводородов, ибо соответствующие нафтеновые углеводороды имеют коэффициент рефракции значительно выше, чем рефракция непредельных триизобутилена.

Механизм полимеризации изобутилена над эфиром фтористого бора можно представить следующим образом: полимеризующим агентом катализатора является BF_3 , выделяющийся из эфира вследствие возможной легкой диссоциации



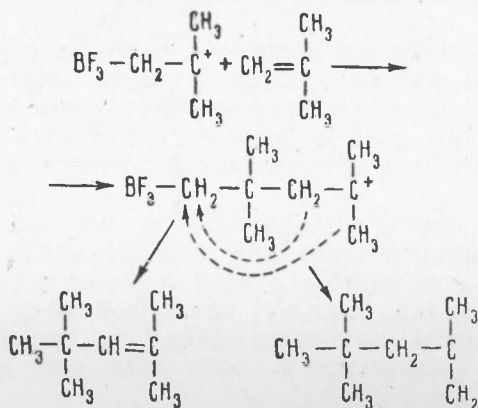
Еще А. М. Бутлеров указывал на каталитическое действие BF_3 при помощи полимеризации (⁸). Работой А. В. Топчиева, Б. М. Тумерман и Л. А. Алявдиной (⁹) было показано, что полимеризация изобутилена над $Na_2SO_4 \cdot 2BF_3$ более прочным комплексом, чем эфират, протекает только при повышенной температуре в момент диссоциации комплекса.

Изобутилен с BF_3 как комплексообразующим катализатором образует комплекс с внутриионизированной структурой за счет электрона двойной связи и атома бора, который принимает электрон, становясь четырехвалентным отрицательным:



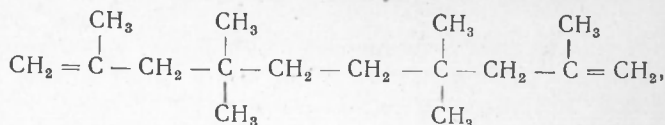
При образовании комплекса, согласно правилу Марковникова, положительный атом, в данном случае положительный трехвалентный атом бора в BF_3 , присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода. Таким образом, в реакционной смеси образуется на какое-то время промежуточное неустойчивое соединение с трехвалентным атомом углерода.

В соответствии с изложенным образование конечных продуктов можно представить следующим образом:



Эфир, образующийся вследствие диссоциации $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBF}_3$, встречаясь с комплексом II, облегчает его разрушение, связывая BF_3 в виде $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBF}_3$.

Как указано в уравнении, при разрушении комплекса II водород от 3-го или 5-го углеродного атома переходит к 1-му углеродному атому. В момент такого перемещения водорода он может гидрировать ранее образовавшиеся полимеры, давая парафины и еще более ненасыщенные соединения типа:



приводящие при полимеризации к смолообразованию.

Поступило
18 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ² А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 2, 197 (1878). ² А. П. Мещеряков, ДАН, 60, 399 (1948). ³ F. C. Whitmore, JACS, 63, 2036 (1941). ⁴ B. J. McCubbin, *ibid.*, 53, 356 (1931). ⁵ F. C. Whitmore and K. C. Lanchlin, *ibid.*, 56, 1128 (1934). ⁶ Н. Прилежаев, Органические перекиси и применение их для окисления непредельных, Варшава, 1912. ⁷ P. D. Bartlett, G. L. Eraster and R. B. Woodward, JACS, 63, 495 (1941); F. C. Whitmore, *ibid.*, 63, 2200 (1941). ⁸ А. М. Бутлеров, ЖРХО, 9, 38 (1877). ⁹ А. В. Топчиев, Л. А. Алявдина и Б. М. Тумерман, Авт. свид. № 72392, 1948.