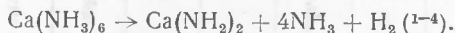


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и И. В. ГОСТУНСКАЯ

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ВОДОРОДА В МОМЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ К ИЗОЛИРОВАННОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

В известных до сих пор реакциях восстановления водородом в момент выделения 1,3-диенов наблюдалось присоединение к ним лишь одной молекулы водорода с образованием моноолефинов. Это отмечалось, в частности, и в тех случаях, когда источником образования водорода в момент выделения служило разложение кальций-аммония:



В недавно (5) описанном нами восстановлении изопрена и диизокротила этим же путем мы также наблюдали образование продуктов присоединения одной молекулы водорода.

Однако, проводя многократное восстановление диенов с помощью кальций-аммония, мы заметили, что при этом получают продукты, обладающие более низкими бромными числами, чем это требуется для моноолефинов.

Это обстоятельство наблюдалось и раньше, но в предшествующих работах на него не обращалось особого внимания. В статье (2) указано, что при двукратном восстановлении димера дивинила был получен продукт с бромным числом 134,48, тогда как для соответствующего моноолефина оно должно было бы быть 145,45; найденное бромное число продуктов двукратного восстановления диизобутенила (с изомеризацией его в диизокротил) оказалось равным 129,7 вместо 142,8 и т. д.

Такие наблюдения привели нас к предположению, что присоединение водорода, получаемого в момент выделения из кальций-аммония, не ограничивается одной молекулой и что в продуктах восстановления 1,3-диенов могут быть также предельные углеводороды как результат присоединения двух молекул водорода.

С целью проверки этого предположения мы провели ряд опытов с трехкратным восстановлением избытком кальций-аммония диеновых углеводородов — диизобутенила (2,5-диметилгексадиена-1,5), диизокротила (2,5-диметилгексадиена-2,4), а также моноолефина (2,5-диметилгексена-2). При тщательной разгонке продуктов восстановления на эффективно действующей колонке во всех случаях были выделены фракции, содержавшие 2,5-диметилгексан, образовавшийся в результате полного восстановления этих углеводородов.

Таким образом было показано, что в момент выделения водород, получаемый из кальций-аммония, может присоединяться не только к сопряженным диеновым системам с образованием моноолефинов, но и к моноолефинам с образованием предельных углеводородов.

Восстановление диизобутенила. Исходный диизобутенил после перегонки на колонке в 40 теоретических тарелок имел следующие константы: т. кип. $113,1^\circ$ (741 мм), $n_D^{20} = 1,4302$; $d_4^{20} = 0,7412$; MR_D найдено 38,42, MR_D вычислено 38,21.

Реакция восстановления проводилась трижды с одной и той же порцией углеводорода. При первом проведении реакции на 1 г-атом кальций-аммония бралось около 0,2 г-моля углеводорода, при втором и третьем — приблизительно по 0,4 г-моля углеводородной смеси, в которой преобладали моноолефины. Взято для реакции 67,0 г диизобутенила; получено после трехкратного восстановления 52,7 г (75 мл). После первого проведения реакции показатель преломления исходного диизобутенила 1,4302 снизился до 1,4160, после второго до 1,4110 и после третьего до 1,4085.

Смесь продуктов восстановления была подвергнута перегонке на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки даны в табл. 1.

Таблица 1

№ фракции	Т. кип. при 760 мм в °	Количество			n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Бромн. число	% моноолеф.	Кол-во, пре- дельн. угле- водор. в г
		г	мл	% объемн.			найд.	вычисл.			
1	100,7—101,3	4,0	1,5	2,0	1,4045	0,7053	38,92	38,67 для C_8H_{16}	—	—	—
2	101,4—108,2	5,2	7,4	9,9	1,4000	0,6976	39,40	39,14 для C_8H_{18}	102,1	68,9	1,6
3	108,3—109,2	8,6	12,4	16,5	1,3952	0,6960			16,6*	11,6*	7,6
4	109,3—111,8	9,3	13,2	17,6	1,4025	0,7051	39,09	38,67 для C_8H_{16}	67,9	47,5	4,9
5	111,9—112,3	3,1	4,4	5,8	1,4133	0,7175			—	—	—
6	112,4—112,9	5,2	7,2	9,6	1,4153	0,7185			139,0	97,7	—
7	112,9—113,0	14,9	20,8	27,8	1,4157	0,7188			143,2	100,2	—
Остаток и потери		5,4	8,1	10,8							

* Бромное число 3-й фракции определялось после дополнительной ее перегонки на колонке в 40 теоретических тарелок, в результате чего константы несколько понизились: n_D^{20} до 1,3948 и d_4^{20} до 0,6954.

Фракция 1-я состоит из 2,5-диметилгексена-3, константы которого приведены в (6-8).

Фракция 3-я, состоящая в основном из предельного углеводорода, по своим свойствам близка к 2,5-диметилгексану, что видно из сравнения ее констант с константами 2,5-диметилгексана, приведенными в литературе.

Свойства 3-й фракции: т. кип. $108,3—109,2^\circ$ (760 мм); $d_4^{20} = 0,6960$; $n_D^{20} = 1,3952$; MR_D найдено 39,40, MR_D вычислено 39,14. Литературные данные (9): т. кип. $109,103^\circ$ (760 мм); $d_4^{20} = 0,69354$; $n_D^{20} = 1,39246$.

Общее количество 2,5-диметилгексана, рассчитанное по бромным числам 2-й, 3-й и 4-й фракций, равно 14,1 г, что составляет 26,8% от полученной смеси продуктов восстановления. Фракции 5-я, 6-я и 7-я состоят практически из 2,5-диметилгексена-2 (6, 7, 10).

Восстановление диизокротила. Исходный углеводород, перегнанный на колонке в 40 теоретических тарелок, обладал следующими константами: т. кип. 134,3° (760 мм); $n_D^{20}=1,4787$; $d_4^{20}=0,7622$; MR_D найдено 40,97, MR_D вычислено 38,21.

При восстановлении диизокротила были взяты такие же соотношения между углеводородом и кальций-аммонием, что и в случае диизобутенила. Для восстановления было взято 51,1 г диизокротила; получено после трехкратного проведения реакции восстановления 35,3 г (49 мл) смеси углеводородов.

Показатель преломления смеси изменялся при этом следующим образом: после 1-го восстановления 1,4198, после 2-го 1,4153 и после 3-го 1,4128. Разгонка продуктов восстановления проводилась на колонке в 70 теоретических тарелок. Взято для разгонки 49 мл углеводородной смеси. Результаты разгонки даны в табл. 2 и на рис. 1. Как и в случае трехкратного восстановления диизобутенила, кроме двух моноолефинов, был получен продукт восстановления — 2,5-диметилгексан.

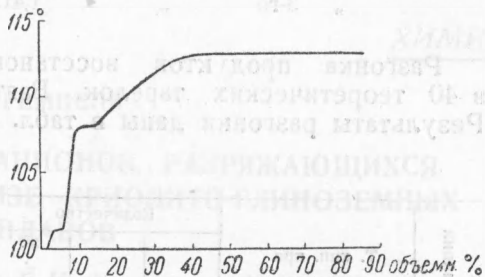


Рис. 1

Таблица 2

№ фракции	Т. кип. при 760 мм в °	Количество			n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Бромн. число	% моноолеф.	Кол-в. пре-дельн. угле-водор. в г
		г	мл	объемн. %			найд.	вычисл.			
1	97,7—102,2	1,7	2,4	4,9	1,4037	0,6988	39,21	38,67	148,5	103,9	—
2	102,2—108,2	2,1	3,0	6,1	1,3973	0,6983	39,13	39,14	55,2	38,6	0,9
3	108,2—108,3	1,4	2,1	4,3	1,3943	0,6959			19,8	13,9	1,2
4	108,3—112,5	6,4	9,1	18,6	1,4056	0,7093	39,12	38,67	100,2	70,1	1,9
5	112,5—112,9	4,0	5,5	11,2	1,4148	—			143,2	100,2	
6	112,9—113,0	14,4	20,0	40,9	1,4155	0,7183			144,1	100,9	
Остаток и потери		5,3	6,9	14,0							

1-я фракция содержит 2,5-диметилгексен-3. 3-я фракция состоит, в основном, из 2,5-диметилгексана; общее количество последнего, рассчитанное по бромным числам 2-й, 3-й и 4-й фракций, равно 4,0 г, что составляет 11,3% от полученной смеси продуктов восстановления. 5-я и 6-я фракции состоят из 2,5-диметилгексена-2.

Следует отметить, что в результате восстановления диизобутенила и диизокротила получены одни и те же углеводороды, что еще раз подтверждает наличие изомеризирующей способности кальций-аммония.

Восстановление 2,5-диметилгексена-2. Исходный углеводород, перегнанный на колонке в 40 теоретических тарелок, обладал следующими константами: т. кип. 112,5° (742 мм); $n_D^{20}=1,4155$; $d_4^{20}=0,7187$; MR_D найдено 39,10, MR_D вычислено 38,67. При восстановлении на 1 г-атом кальция бралось около 0,15 г-моля углеводорода. Взято для

восстановления 14,7 г 2,5-деметилгексена-2; получено после трехкратного восстановления 7,3 г.

В процессе восстановления константы углеводородной смеси и содержание в ней непредельных углеводородов менялись следующим образом:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромн. число	% моноолеф.
После 1-го восстановления	1,4140	0,7181	137,2	96,0
" 2-го "	1,4130	0,7177	122,3	85,6
" 3-го "	1,4122	0,7166	107,3	75,1

Разгонка продуктов восстановления проводилась на колонке в 40 теоретических тарелок. Взято для разгонки 8,0 мл (5,6 г). Результаты разгонки даны в табл. 3.

Таблица 3

№ фракции	Т. кип. при 760 мм в°	Количество			n_D^{20}	d_4^{20}	Бромн. число	% непредельн. углеводор.	Кол-во, предельн. углеводор. в г
		г	мл	объемн. %					
1	102,4—108,0	0,63	0,9	11,2	1,3998	0,7006	58,4	40,8	0,37
2	108,0—109,5	0,49	0,7	8,8	1,3960	0,6986	33,8	23,6	0,38
3	109,6—112,5	1,4	2,0	25,0	1,4077	0,7102	110,0	77,2	0,46
4	112,5—112,6	1,8	2,5	31,3	1,4153	0,7183	143,5	100,5	
								Всего	1,21

1-я фракция содержит смесь 2,5-диметилгексена-3 (образовавшегося, вероятно, в результате изомеризации исходного углеводорода) и 2,5-диметилгексана. 2-я фракция состоит, в основном, из 2,5-диметилгексана. 3-я фракция представляет смесь 2,5-диметилгексана и 2,5-диметилгексена-2. 4-я фракция содержит исходный 2,5-диметилгексен-2.

Общее количество 2,5-диметилгексана во всех фракциях, рассчитанное по бромным числам, равно 1,21 г, что составляет 21,6% от смеси, взятой для разгонки.

Поступило
22 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский и Н. В. Смирнова, Изв. АН СССР, отд. матем. и ест. наук, 547 (1937). ² Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев, там же, 1065 (1938). ³ Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев, ЖОХ, 8, 642 (1938). ⁴ Н. Ф. Глушнев и А. Н. Макарова, Уч. зап. МГУ, 71, 131 (1941). ⁵ Б. А. Казанский и И. В. Гостунская, ДАН, 71, № 2 (1950). ⁶ M. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 1943. ⁷ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, I, N. Y., 1939. ⁸ Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. Г. Трешова и В. М. Татевский, ЖОХ, 20 419 (1950). ⁹ A. F. Forziati, A. R. Glasgow, C. B. Willingham and J. D. Rossini, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 129 (1946); Chem. Abn., 40, 4341 (1946). ¹⁰ Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. А. Викторова, В. М. Татевский и Е. Г. Трешова, ЖОХ, 20, 690 (1950).