

С. Р. СЕРГИЕНКО, А. А. МИХНОВСКАЯ и Е. В. НОЗДРИНА

## О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОПРОПИЛХЛОРИДА НА ОКИСИ ЦИНКА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 24 IX 1952)

Несколько лет назад, изучая реакцию взаимодействия диолефинов с галоидалкилами в присутствии окисных катализаторов, мы использовали в качестве одного из алкилирующих компонентов изопропилхлорид. Для всестороннего исследования этой сложной реакции важно было выяснить направления превращений каждого из компонентов в условиях опыта. С этой целью были поставлены опыты по изучению превращений изопропилхлорида в присутствии окиси цинка при различных давлениях и температурах. При атмосферном давлении и температуре  $232-278^\circ$  изопропилхлорид превращался в большей своей части в пропилен. В газах реакции были обнаружены также следы бутилена. Небольшое количество полученного жидкого продукта представляло собой неизменный изопропилхлорид. Применение давления заметно изменяло направление реакции превращения изопропилхлорида. В опытах, проведенных при 36 ат и температуре  $250^\circ$ , были получены почти одинаковые количества газа и жидких продуктов. Газ, как и в опытах без давления, состоял, главным образом, из пропилена с примесью небольших количеств бутиленов и этилена, а жидкий продукт представлял собой смесь полимеров пропилена: димера (5—7%), тримера (34%) и высших полимеров (20%).

Интересно было выяснить механизм превращения изопропилхлорида в присутствии окиси цинка под давлением.

Основными продуктами реакции изопропилхлорида являются пропилен и его полимеры, образование которых неизбежно протекает через стадию дегидрохлорирования исходного изопропилхлорида. При отщеплении хлористого водорода от частицы изопропилхлорида образуется нестойкий осколок или бирадикальная углеводородная частица  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2$ , которая в момент образования подвергается полиме-

ризации, давая ди-, три- и высшие полимеры пропилена, или же стабилизируется, превращаясь в элементарную частицу мономера, т. е. в частицу пропилена.

В эту схему, однако, не укладываются превращения, приводящие к образованию таких продуктов, как бутилены и этилен. Наиболее вероятным представляется предположение, что они являются вторичными продуктами, т. е. продуктами распада полимеров пропилена.

Естественно было предположить, что образование тримера идет через промежуточную стадию — 2,3-диметилбутен-2 и 2,3-диметилбутен-1, которые, будучи неустойчивыми в условиях наших опытов, подвергаются дальнейшим превращениям в двух направлениях в соответствии со следующей схемой:



Опыты с применением давления. Опыты под давлением проводились во вращающемся литровом автоклаве с карманом для термпары. Порошкообразная окись цинка засыпалась в автоклав одновременно с загрузкой 2,3-диметилбутена-2, после чего автоклав закрывался и включался на нагрев. Длительность опыта 45—50 мин. Во время опытов поддерживалась постоянная температура. Продукты реакции собирались в приемник. Несконденсировавшаяся часть продукта направлялась в змеевиковый конденсатор, охлаждаемый смесью льда с солью. Сухой газ поступал через газовые часы в газометр. В табл. 1 приведены результаты опытов, проведенных под давлением.

В опыте 32 с 2,3-диметилбутеном-2 получено 90% жидкого продукта и очень мало газа. Как показал анализ на приборе В. Т. И., газ состоял из 53% предельных и 47% непредельных (пропилена и бутилена) соединений. Жидкий продукт состоял на 83,5% из исходного продукта, с т. кип. 73°,  $n_D^{20}$  1,4125 и иодным числом 302; около 5% изомеризовалось в 2,3-диметилбутен-1 и дало фракцию, выкипающую в пределах 51,6—67,6° с показателем преломления  $n_D^{20}$  1,3891. Около 4% составила промежуточная фракция, и только 0,7% кипело выше 100°. Из-за малого количества (0,3 г) этот продукт ближе не исследовался, а были определены только иодное число (237) и показатель преломления ( $n_D^{20}$  1,4430).

Литературные данные: 2,3-диметилбутен-1: т. кип. 55,6—56°,  $n_D^{20}$  1,3899, иодное число 302; 2,3-диметилбутен-2: т. кип. 72,9—73,2°,  $n_D^{20}$  1,4115, иодное число 302.

Полученные данные показывают, что и в опытах с применением давления 2,3-диметилбутен-2 оказался устойчивым соединением.

Опыт 38 (табл. 1) был поставлен с целью выяснить вопрос о возможности взаимодействия 2,3-диметилбутена 2 с изопропилхлоридом с образованием тримера пропилена. Как видно из табл. 1, было получено 17,2% газа, главным образом пропилена, как и в опытах с чистым

Таблица 2

Характеристика фракций опыта 38, проведенного с 2,3-диметилбутеном-2 и изопропилхлоридом под давлением

№ фракций	Пределы кипения фракций в °	Выход в вес. %	$n_D^{20}$	Иодное число	Качеств. реакция на хлор по Бейльштейну	Примечания
0	18,0—32,5	1,8	1,3806	—	—	
1	36,4—50,0	8,2	1,3850	284	есть	Диметилбутен-1, Иодное число 302
2	50,0—55,0	14,0	1,3883	291	есть	
3	55,0—58,0		1,3892	281	нет	
4	58,8—65,0		1,3941	—	"	C <sub>6</sub>
5	66,6—70,0	10,6	1,4043	—	"	
6	70,2—71,5		1,4094	—	"	
7	71,6—72,0		1,4111	248	"	Диметилбутен-2, Иодное число 302
8	72,0—72,5	22,6	1,4118	303	"	
9	72,5—73,0		1,4120	259	"	
10	73,3—100,0		8,9	—	240	"
11	104,7—125,0	5,6	1,4180	269	"	C <sub>8</sub>
12	126,4—131,0		1,4238	279	"	C <sub>9</sub>
13	131,2—133,5		17,0	1,4256	281	
14	133,9—136,0	1,4270		275	"	
15	136,0	1,4278		267	"	
Остаток	—	11,3	1,4510	—	—	

изопропилхлоридом, и 59% жидкого продукта. Жидкий продукт был разогнан на колонке на фракции, соответствующие  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$  (табл. 2 и рис. 1).

Как видно из табл. 2, фракция  $C_6$  составила около 50,0%, т. е. почти такое же количество, как в исходном сырье (исходное сырье состояло из 51,5% 2,3-диметилбутена-2 и 48,5% изопропилхлорида), при этом часть тетраметилэтилена изомеризовалась в 2,3-диметилбутен-1 (т. кип. 50—58°,  $n_D^{20}$  1,3850—1,3892), что нами наблюдалось и в опыте 32 с чистым 2,3-диметилбутеном-2.

Фракция  $C_9$  оказалась самой большой — 17,0% от общего количества превращенного продукта, что мы наблюдали и в опытах под давле-

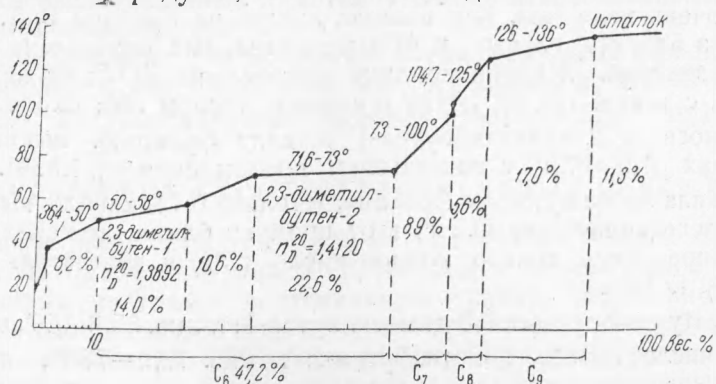


Рис. 1. Кривая разгонки продуктов реакции опыта 38

нием с чистым изопропилхлоридом (4). Эти сопоставления ясно показывают, что образование тримера пропилена шло за счет изопропилхлорида, которого было взято в исходной смеси 48,5%, а после опыта фракция с т. кип. 36,4—50°, содержащая некоторое количество изопропилхлорида, составила всего 8%. Большое число говорит о том, что в этой фракции алкилгалоид присутствует лишь в виде небольшой примеси к углеводороду. Тетраметилэтилен и в этих условиях тоже оказался устойчивым соединением и не претерпел существенных изменений, за исключением незначительной изомеризации.

Таким образом, все проведенные опыты показали, что диметилбутены, если бы они образовались, не могли играть существенной роли в реакциях образования тримера и высших полимеров пропилена. Подобно пропилену, образовавшись в результате стабилизации бирадикальных осколков реакции, диметилбутены в дальнейшем течении реакции образования полимеров пропилена уже не принимают активного участия, равно как не являются и источником образования изобутилена и этилена, а скорее представляют собой побочные продукты этого процесса.

Поступило  
22 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Beilstein, Handb. d. org. Chem., 1, 281, 1918; G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1, 196, 1940; Delacre, Bull. Soc. Chim., 35 (3), 813 (1906); Ф. Рунге, Магнийорганические соединения, Л., 1937, стр. 7; V. Grignard, Ann. de chim. et phys., (7), 24, 462 (1901); H. Gilman, E. Loellner, J. Dickly, J. Am. Chem. Soc., 51, 1576 (1925). В. В. Челинцев, ЖРФХО, 37, 367 (1905); Organic Syntheses, 1, 226, 137 (1932). <sup>2</sup> G. V. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff et al., J. Am. Chem. Soc., 58, 137 (1936). <sup>3</sup> Б. К. Мережковский, ЖРФХО, 45, 1940 (1913); Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков, Вер., 34, 3250 (1901); J. Schurman, C. E. Wood, J. Am. Chem. Soc., 55, 4930 (1933). <sup>4</sup> С. Р. Сергиенко, А. А. Михновская, Е. В. Ноздрина, Тр. Ин-та нефти, 2, 29 (1952).