

С. Р. СЕРГИЕНКО и Н. В. ЖДАНОВА

### ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛ-2-БУТАДИЕНА-1,3 НА АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 4 VI 1953)

На примере диметилбутадиена нами было показано (1), что диеновые углеводороды с сопряженной системой двойных связей претерпевают на алюмосиликатном катализаторе целый ряд превращений, среди которых циклизация (с образованием от ди- до октомера) и перераспределение водорода являются главными направлениями. Оба эти направления реакции сопряжены между собой. Кроме того, идут вторичные реакции, например, отщепление алкильных групп как от исходного диена, так и от циклических углеводородов, образовавшихся при катализе.

В настоящем исследовании показано, что метил-2-бутадиен-1,3 претерпевает на алюмосиликатном катализаторе ряд превращений, аналогичных описанному в случае диметилбутадиена. Благодаря несимметричности молекулы 2-метилбутадиена увеличивается количество образующихся циклических димеров последнего. Опыты проводились при 250° над тем же алюмосиликатным катализатором с объемной скоростью 0,25, обеспечивающей наиболее полное превращение диена. Метил-2-бутадиен-1,3 перед опытом перегонялся над металлическим натрием.

Константы метил-2-бутадиена-1,3, взятого нами для опытов: т. кип. 33,4—34,2°/760 мм;  $n_D^{20}$  1,4216;  $d_4^{20}$  0,6803; иодное число 411—417; диеновое число 376,1 (по литературным данным ((2), стр. 448): т. кип. 34,5° и 34—34,3°;  $n_D^{20}$  1,4220 и 1,4216;  $d_4^{20}$  0,6803).

Свежий катализатор жадно адсорбирует и прочно удерживает значительную часть продуктов реакции, что приводит к отложению на катализаторе относительно больших количеств продуктов уплотнения метил-2-бутадиена-1,3, причем чем меньше объемная скорость подачи, тем относительно большее количество удерживается на катализаторе. При объемной скорости 0,25 привес на 100 мл катализатора после работы в течение 4 час. составлял 29—32% от пропущенного диена.

Наиболее полно перераспределение водорода и насыщение идет в первые 2 часа опыта, о чем весьма убедительно свидетельствуют данные, полученные в опытах, в которых достигалась почти полная конверсия диена. При более продолжительных опытах иодное число катализатора начинает заметно возрастать.

Выход катализатора на пропущенный диен увеличивается по мере удлинения времени работы катализатора — чем активнее катализатор, тем меньше выход жидких продуктов реакции; так например, за первые 2 часа было собрано катализатора 50—53% от пропущенного диена, а в 4-й час 75—83%. Все количество получаемого за 4 часа катализатора составляло 62—67% на пропущенный диен, около 30% составляли продук-

ты превращения метил-2-бутадиена-1,3, удерживаемые катализатором. При продувке катализатора азотом при 250° после опыта из него удавалось вытеснить еще 4—5% катализата. Продукты уплотнения метилбутадиена были экстрагированы из катализатора бензолом. Они представляют собою хрупкую коричневую массу с молекулярным весом 550, иодным числом 67 и элементарным составом С 91%, Н 9%. Состав и молекулярный вес твердых продуктов уплотнения, извлеченных из катализатора, соответствуют окта-нонамеру метилбутадиена, обедненного водородом, с эмпирической формулой  $C_{40}H_{48} - C_{45}H_{54}$ . За счет водорода, выделяющегося при образовании на катализаторе твердых продуктов уплотнения диена, и идет, главным образом, образование насыщенных соединений, содержащихся в катализате.

Для накопления катализата для исследования была проведена серия 4-часовых опытов (со свежим катализатором в каждом) при объемной скорости 0,25. Катализат представлял собой светложелтую жидкость с лиловой флуоресценцией; он характеризовался следующими свойствами:  $d_4^{20}$  0,7922;  $n_D^{20}$  1,4600; иодное число 137; диеновое число 13, что соответствует содержанию 3,6% метилбутадиена. Продукт, вытесняемый из катализатора продувкой азотом при 250° после окончания опыта, представлял вязкую желтую жидкость с  $n_D^{20}$  1,5325. При перегонках катализата наблюдался резкий подъем температуры после достижения 38—40°.

При разгонке 250 г катализатора на колонке в 35 теоретических тарелок мы имели следующий баланс: фракции, выкипающие до 40°, составляли 25,8%; от 40 до 130° 6,0%; от 130 до 180° 23%; остаток > 180° 43%; потери 3%.

В мономерной части катализата, как и в опытах с диметилбутадиеном, содержались, кроме небольшого количества непрореагировавшего исходного диена, продукты его полного и неполного гидрирования. Метилбутадиен-1,3, как указал С. В. Лебедев ((<sup>2</sup>), стр. 329), способен одновременно присоединять два атома водорода по всем трем возможным направлениям (1,2; 3,4 и 1,4) с образованием трех продуктов неполного гидрирования: 2-метилбутен-3, 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2, а также давать продукт полного гидрирования — изопентан. Из трех метилбутиенов в наибольшем количестве присутствует в катализате 2-метилбутен-2 (триметилэтилен). При дальнейшем гидрировании все три метилбутена превращаются в изопентан. На кривой разгонки мономерной части катализата (см. рис. 1) отчетливо видны площадки, отвечающие изопентану (6,2%) и триметилэтилену (9,6%). Константы этих фракций близки к константам соответствующих углеводородов, приведенным в литературе (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) (см. табл. 1).

Таблица 1

	Фр. катализата	Триметилэтилен	Фр. катализата	Изопентан
Т-ра кип. в° .	37,5—37,8	38,5	27,7	27,9
$d_4^{20}$ . . . . .	$d_4^{20}$ 0,6673	$d_4^{20}$ 0,6620	$d_4^{20}$ 0,638	$d_4^{20}$ 0,6387
$n_D^{20}$ . . . . .	1,3875	1,3869(76)	1,3565	1,3539
Иодное число .	362,3	362,5	28,7	0

Метилбутадиен-1,3, согласно анализу, составлял 3—4%. Часть, выкипавшая ниже 20°, включая и газ, составляла 5—6%. Промежуточная фракция катализата (40—130°) ближе не исследовалась.

Часть катализата, выкипающая в пределах 130—180°, представляла собой сложную смесь, состоящую как из первичных продуктов цикличе-

ской димеризации метилбутадиена, так и из вторичных продуктов превращения последних. Она была разогнана на следующие фракции (см. табл. 2).

Наибольшая неопределенность (иодное число 350) соответствует фракции 150—155°, затем неопределенность довольно быстро снижается. Показатели преломления фракций закономерно повышаются с повышением температуры кипения, что следует объяснить повышением содержания ароматических углеводородов. Фракции, выкипающие выше 170°, составлявшие около 8% катализата, имели иодные числа порядка 21—70 и состояли в основном из *n*-цимола. Наличие *n*-цимола было доказано как константами фракции (т. кип. 175—176°,  $d_4^{20}$  0,8572,  $n_D^{20}$  1,4890), близкими к литературным ((<sup>5</sup>), стр. 72), так и окислением этой фракции раствором  $KMnO_4$  в нейтральной среде по Валаху и Ауэрсу (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>). В продуктах окисления указанной фракции была идентифицирована, кроме терефталевой, оксикуминовая кислота, что доказывает не только наличие, но и положение изопропильной группы. Полученная оксикуминовая кислота имела т. пл. 155—157°, соответствовавшую литературным данным (<sup>6-8</sup>).

Таблица 2

Т-ра кип. в°	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Иодное число
130—136,5	1,4400	—	193
136,5—145	1,4428	—	225
145—150	1,4400	0,8234	336
150—155	1,4420	0,8060	350
156—159	1,4460	0,8094	265,8
159—161	1,4512	0,8242	197,4
161—163,5	1,4562	0,8309	172,2
164—167	1,4645	0,8359	137
168—171	1,4708	0,8442	138,9
171—173	1,4802	0,8514	70
173—175	1,4860		35,5
175—176,5	1,4890	0,8572	21
176—178	1,4880	—	26
178—180	1,4870	—	45

Найдено %: С 66,62; 66,65, Н 6,55; 6,78  
 $C_{10}H_{12}O_3$ . Вычислено %: С 66,67; Н 6,67

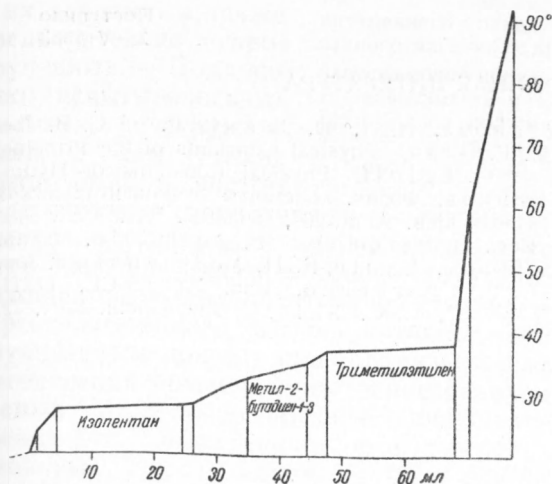
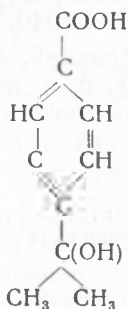


Рис. 1

разгонке продуктов гидрирования фракции 160—170° был выделен *n*-ментан, анализ и константы которого хорошо согласуются с литературными данными, соответствующими транс-форме (<sup>5</sup>, стр. 52).

Для подтверждения циклической структуры продуктов во фракциях с т. кип. 130—180° они были сгруппированы согласно их константам в три фракции и прогидрированы над никелем Ренея. Полученные для фракций 160—170° и 170—180° (после их гидрирования) удельные рефракции, равные 0,3299, подтвердили нафтеновую структуру продуктов гидрирования. При

Найдено: т. кип. 166,5—168,5°/748,5 мм;  $d_4^{20}$  0,7951;  $n_D^{20}$  1,4375; анилиновая точка 56,9 (литературные данные: т. кип. 168,4°;  $d_D^{20}$  0,7950;  $n_D^{20}$  1,4387).

Найдено %: С 85,86; 85,67; Н 14,29; 14,40  
C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. Вычислено %: С 85,62; Н 14,38

Катализат, выкипавший выше 180°, показывал  $n_D^{20}$  1,5256 и иодное число 74,0. Он был разогнан на вакуумной колонке при 6,5—7 мм. Первые две фракции (т. кип. 55—62°/7 мм) содержали в значительном количестве дуrol (1, 2, 4, 5-тетраметилбензол). Вымораживанием в охлаждающей смеси последний был выделен в виде блестящих чешуек с камфарным запахом; после перекристаллизации из абс. спирта плавился в запаянном капилляре при 79—80°, что соответствует литературным данным (9).

Найдено %: С 89,60; 89,67; Н 10,46; 10,45  
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Вычислено %: С 89,55; Н 10,45

Одним из нас (10) было показано ранее, что «каталитическая циклизация алифатических углеводородов предпочтительно идет в сторону образования гомологов бензола с максимальным количеством метильных заместителей в ядре, которое допускает структура исходного алифатического углеводорода». Получение дуrolа еще раз подтверждает это положение.

Все вакуумные фракции, в том числе и наиболее высококипящие, имели некоторую неопределенность (иодное число не ниже 40). Фракции с т. кип. 230—245°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4950, иодное число от 110 до 150, по константам близки к тримерной фракции метил-2-бутадиена-1,3, для которой в литературе (11) приводятся следующие данные: т. кип. 235—245°,  $n_D^{20}$  1,4940.

Из фракций, соответствовавших т. кип. 250—260° при нормальном давлении, был получен оранжево-желтый пикрат с т. пл. 166—167°. Такую высокую температуру плавления имеют пикраты некоторых полициклических соединений, например аценафтена, однако большинство таких соединений является кристаллическими веществами.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
28 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Р. Сергиенко, Н. В. Жданова, ДАН, 90, № 5 (1953). <sup>2</sup> С. В. Лебедев, Жизнь и труды, 1938. <sup>3</sup> M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 4 ed., p. 20, 1943. <sup>4</sup> G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1, p. 35, 1939. <sup>5</sup> Р. Д. Оболенцев, Физич. константы компонентов легких моторн. топлив, стр. 72, 1943. <sup>6</sup> Wallach, Lieb. Ann., 264, 10 (1891). <sup>7</sup> K. Auwers, Ber., 38, 1708 (1905). <sup>8</sup> R. Meyer, Ber., 11, 1285 (1878). <sup>9</sup> F. Beilstein, Handb. d. org. Chem. Erg. II, 5, S. 329, 30; (1943); J. Smith, F. H. Mc Dougall, J. Am. Chem. Soc., 51 3001 (1929). <sup>10</sup> С. Р. Сергиенко, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 185 (1941). <sup>11</sup> V. J. Komarevsky, C. C. Shih, J. Am. Chem. Soc., 72, № 4, 1563 (1950).