

М. Ю. ЛУКИНА, В. А. ОВОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ЭТИЛЦИКЛОПРОПАНА И МЕТИЛЦИКЛОБУТАНА

Гидрогенолиз различных углеводородов ряда циклопропана проводился в различных условиях (температура опыта, давление водорода) и с разными катализаторами. Что касается до самого циклопропана, то Вильштеттер и Брюс ⁽¹⁾ нашли, что трехчленный цикл при 80° частично и при 120° полностью расщепляется в присутствии никеля, нанесенного на пемзу, присоединяя водород под обыкновенным давлением. Корнер и Пиз ⁽²⁾ указывают, что циклопропан превращается в пропан уже при 0° в присутствии никеля, нанесенного на кизельгур. Безекен ⁽³⁾ с сотр. наблюдали присоединение водорода к циклопропану, растворенному в уксусной кислоте, в присутствии платиновой черни при 25°.

По мнению Фьюзона ⁽⁴⁾, алкильные заместители делают кольцо циклопропана менее стойким, однако в работах Н. М. Кижнера ^(5, 6) и Н. А. Розанова ⁽⁷⁾ алкилциклопропаны в присутствии никеля расщеплялись при действии водорода под обыкновенным давлением при 150—170°, т. е. проявляли большую стойкость к гидрогенолизу, чем сам циклопропан. Это же заключение можно вывести из работ Борда с сотр. Так, попытки этих авторов прогидрировать 1,1-диэтилциклопропан ⁽⁸⁾ над окисью Pt при 60° и давлении 2,8 атм., а также над Pd на углекислом кальции в тех же условиях не увенчались успехом, однако разрыв кольца наблюдался при применении в качестве катализатора Ni на кизельгуре при температуре 150—200° и давлении водорода 140 атм. Гидрогенолиз изопропилциклопропана ⁽⁹⁾ проводился при той же температуре и давлении водорода в 87 атм., а 1,1,2-триметилциклопропана ⁽¹⁰⁾ — при температуре выше 250° и давлении 196 атм. над тем же катализатором — никелем на кизельгуре.

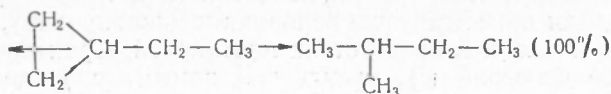
Противоречивые данные имеются в литературе также и по вопросу о направлении расщепления цикла при каталитическом гидрировании гомологов циклопропана. Так, Н. М. Кижнер ⁽⁵⁾ и Н. А. Розанов ⁽⁷⁾ на примере 1,1,2-триметилциклопропана и этилциклопропана сделали заключение, что водород при каталитическом гидрировании алкилциклопропанов присоединяется к наиболее гидрогенизированным атомам углерода. Та же закономерность наблюдалась в работах Борда с сотр. по гидрированию изопропилциклопропана ⁽⁹⁾, 1,1-диэтилциклопропана и спиранов ⁽⁸⁾, содержащих циклопропановое кольцо. Однако при гидрогенолизе 1,1,2-триметилциклопропана ⁽¹⁰⁾ эти же авторы получили смесь всех возможных продуктов гидрогенолиза, содержащую 73% продукта разрыва трехчленного кольца по связи, лежащей между третичным и первичным атомами углерода. Н. М. Кижнер, гидрируя 1-метил-2-изопропилциклопропан ⁽⁶⁾, получил смесь двух возможных изомеров, а Я. М. Слободин с сотр. ⁽¹¹⁾, гидрируя 1,1-диметилциклопропан при атмосферном давлении над Ni на кизельгуре при 150°, нашел, что разрыв кольца происходит по связи, прилежащей к замещенному углероду кольца.

Такие же противоречивые данные о легкости и направлении разрыва углеродного кольца имеются в литературе по вопросу о каталитическом

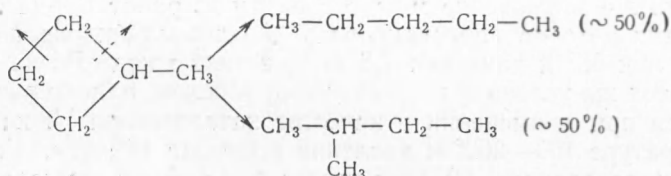
гидрировании углеводородов ряда циклобутана. В этой области имеется лишь небольшое число работ; перечень их дан в статье Б. А. Казанского и М. Ю. Лукиной ⁽¹²⁾.

На основании вышеизложенного нельзя сделать какое-нибудь заключение о сравнительной легкости разрыва С—С-связей трех- и четырехчленных циклов при реакции гидрогенолиза и сопоставить поведение этих углеводородов, имеющих напряженные циклы, с поведением в этой реакции углеводородов ряда циклопентана, подробно изученным Б. А. Казанским и сотр. ⁽¹³⁾. Для того чтобы сопоставить легкость гидрогенолиза трех-, четырех- и пятичленных углеводородных циклов, мы подвергли каталитическому гидрированию в сравнимых условиях циклопентан, метилциклобутан и этилциклопропан. Пропуская углеводороды с одной и той же объемной скоростью над одним и тем же образцом Pt-катализатора (невысокой активности), мы нашли, что циклопентан при 250° только начинает претерпевать разрыв С—С-связей, метилциклобутан при этой температуре разрывается почти полностью, тогда как трехчленное кольцо этилциклопропана нацело разрывается уже при 50°. Направление разрыва С—С-связей в перечисленных углеводородах также отличается специфическими особенностями, что видно из следующего.

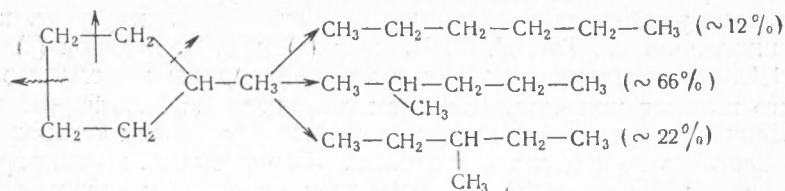
В этилциклопропане кольцо разрывается только в одном направлении с присоединением водорода к наиболее гидрогенизированному углеродным атомам.



Разрыв цикла в метилциклобутане, так же как и в этилциклобутане ⁽²⁾, идет по всем возможным связям с образованием приблизительно равных количеств изомерных парафинов.



Как известно ⁽¹⁴⁾, гидрогенолиз метилциклопентана проходит по всем С—С-связям кольца, однако преимущественно расщепляется связь, отстоящая через один углеродный атом от углерода, несущего заместитель.



Описание опытов

Циклопентан синтезировался, как это было описано ранее ⁽¹⁵⁾. После перегонки на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок его константы таковы: т. кип. 49,4° (760 мм); n_D^{20} 1,4062; d_4^{20} 0,7453. Литературные данные ⁽¹⁶⁾: т. кип. 49,262° (760 мм); n_D^{20} 1,4064; d_4^{20} 0,74538.

Метилциклобутан получался действием цинковой пыли на тетрабромид пентаэритрита с последующим гидрированием смеси не-

предельных углеводов. Перегнанный на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок углеводород имел следующие константы: т. кип. 37,4° (760 мм); n_D^{20} 1,3870; d_4^{20} 0,6995. Литературные данные (17): т. кип. 35,6 (753 мм); n_D^{20} 1,3836; d_4^{20} 0,6931.

Таблица 1

Углеводород	Т. кип. в °Ц при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Критич. т-ра растворения в анилине в °Ц	Анилин. точка
<i>n</i> -Пентан (16)	36,0	1,35745	0,62619	71,7	71,1
2-Метилбутан (16) . .	27,85	1,35369	0,61963	78,9	78,3

Таблица 2

Углеводород	Т-ра в °Ц	Объемн. скорость	n_D^{20}	d_4^{20}	% разрыва по 1/d
Циклопентан	250	0,2	1,4050	0,7430	3
	250	0,2	1,4045	—	—
	275	0,2	1,3976	0,7236	18
	290	0,2	1,3842	0,6913	46
	300	0,2	1,3749	0,6619	63
	300	0,2	1,3752	—	—
Метилциклобутан	180	0,2	1,3858	0,6984	2*
	200	0,2	1,3841	0,6931	8
	200	0,2	1,3842	0,6930	—
	200	0,2	1,3842	0,6930	—
	250	0,2	1,3611	0,6351	83
	260	0,2	1,3570	0,6278	93
Этилциклопропан	100	0,2	1,3537	0,6200	100
	60	0,2	1,3538	0,6201	100
	50	0,2	1,3538	0,6201	100

* Процент разрыва дан средний из процента разрыва по *n*-пентану и 2-метилбутану.

Этилциклопропан получался разложением гидразона метилциклопропилкетона щелочью в среде диэтиленгликоля. Перегнанный на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок углеводород имел следующие константы: т. кип. 36,0° (760 мм); n_D^{20} 1,3784; d_4^{20} 0,6839. Литературные данные (18): т. кип. 35,94° (760 мм); n_D^{20} 1,3786; d_4^{20} 0,6839.

Катализатор — платинированный уголь — в количестве 10 мл (3,0 г) помещался в трубку для катализа диаметром 10 мм, нагреваемую в электропечи с регулятором типа Гереуса. Перед работой катализатор стабилизировался по методике, описанной в работе Б. А. Казанского и Т. Ф. Булановой (15). Для определения активности стабилизированного катализатора через него при температуре 300° в течение часа было пропущено 5,4 г (7,2 мл) циклопентана. Продукт реакции (5,25 г) имел n_D^{20} 1,3845, т. е. содержал 44,0% *n*-пентана. Все последующие опыты проводились с этой порцией катализатора; определенная в конце работы активность его по циклопентану оказалась неизменной. Температура во всех опытах измерялась при помощи алюмель-хромелевой термпары, углеводород подавался в трубку при помощи поршневого прибора для равномерной подачи жидкости (19).

Объемная скорость во всех опытах была равна 0,2. Скорость подачи водорода была постоянной; катализат улавливался в змеевиковый приемник, охлаждаемый смесью сухого льда и ацетона. Каждый опыт каталитического гидрирования проводился в течение 60 мин.

При гидрировании этилциклопропана и метилциклобутана могут образоваться *n*-пентан и 2-метилбутан; их константы приведены в табл. 1.

Катализат от всех опытов гидрирования этилциклопропана был перегнан из колбы Фаворского, и для него еще раз определялись константы. Т. кип. 28,0°; n_D^{20} 1,3535; d_4^{20} 0,6200; анилиновая точка 78,7°. Судя по константам, это чистый 2-метилбутан — продукт разрыва кольца по связи, стоящей напротив углеродного атома, несущего заместитель. Продукт гидрирования метилциклобутана повторно пропускался над катализатором с объемной скоростью 0,2 при температуре 280° для того, чтобы гидрогенолиз прошел по возможности нацело. Полученный катализат (12,5 мл) имел n_D^{20} 1,3563; d_4^{20} 0,6254. Он разгонялся на маленькой лабораторной колонке с медной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок. К концу перегонки в колбу добавлялось 10 мл чистого 2,2-диметилпентана (т. кип. 79,0°; n_D^{20} 1,3820) для того, чтобы полностью отогнать весь катализат. Результаты разгонки даны в табл. 3.

Таблица 3

№№ фракций	Т. кип. в °C при 760 мм	Объем фракции в мл	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка
1	27,9—28,0	4,0	1,3532	0,6199	78,5
2	28,0—35,8	3,5	1,3550	0,6224	—
3	35,8—36,5	3,5	1,3590	0,6294	69,8
4	36,5—38,1	1,0	1,3595	—	—

Фракция 1 представляет собой 2-метилбутан, фракция 2 — смесь его с *n*-пентаном, фракция 3 — *n*-пентан с небольшой примесью метилциклобутана, которая сказывается на том, что n_D^{20} и d_4^{20} несколько завышены. Результаты разгонки показывают, что гидрогенолиз метилциклобутана прошел в приблизительно равной степени по всем возможным C—C-связям кольца.

Поступило
10 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Willstätter, J. Bruce, Ber., 40, 4456 (1907). ² E. S. Corner, R. N. Pease, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 564 (1945). ³ J. Boeseken, O. B. van der Weide, C. P. Mom, Rec., 35, 282 (1916). ⁴ Fuson, глава в Organic Chemistry Гильмана, 1, 1945, стр. 101. ⁵ Н. М. Кижнер, ЖРХО, 44, 165 (1912); 45, 1770 (1913). ⁶ Н. М. Кижнер, ЖРХО, 45, 987 (1913). ⁷ Н. А. Розанов, ЖРХО, 48, 175 (1916). ⁸ R. W. Shortridge, R. A. Craig, C. E. Boord et al., J. Am. Chem. Soc., 70, 946 (1948). ⁹ R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, C. E. Boord et al., ibid., 71, 172 (1949). ¹⁰ R. G. Kelso, K. W. Greenlee et al., ibid., 74, 287 (1952). ¹¹ Я. М. Слободин, В. И. Григорьева, Я. Э. Шмуляковский, ЖОХ, 23, 1480 (1953). ¹² Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, 74, 263 (1950). ¹³ Б. А. Казанский, Усп. хим., 17, 641 (1948). ¹⁴ Б. А. Казанский, З. А. Румянцева, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 183. ¹⁵ Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, там же, 1947, 29. ¹⁶ A. F. Forziati, A. R. Glasgow jr., F. D. Rossini et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 129 (1946). ¹⁷ Н. Я. Демьянов, ЖРХО, 45, 180 (1913). ¹⁸ R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, C. E. Boord et al., J. Am. Chem. Soc., 71, 172 (1949). ¹⁹ А. М. Левит, Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб., 11, 244 (1950).