

Посвящается
профессору Московского Университета,
Герою социалистического труда,
Лауреату Сталинских премий
академику

НИКОЛАЮ ДМИТРИЕВИЧУ

ЗЕЛИНСКОМУ

в день его 90-летия



547
У.91

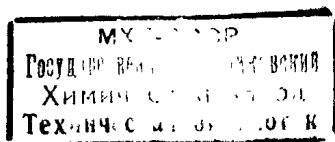
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ВЫПУСК 151

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА VIII

2.6.82



*Глубокоуважаемый и дорогой
Николай Дмитриевич!*

Отмечая знаменательную дату Вашего юбилея, Ректорат, партийный комитет и общественные организации горячо поздравляют Вас с днем рождения и выражают Вам искреннее и глубокое уважение.

Ваш юбилей является праздником химической науки советского народа. Славное имя Ваше широко известно во всем Советском Союзе и далеко за пределами нашей Родины.

Старейший профессор Московского университета, Вы на протяжении 67 лет своей исключительной деятельности на поприще науки, просвещения и общественной жизни олицетворяете гордость и славу Университета.

Начало Вашей творческой работы в Московском университете связано с зарождением нового научного химического центра в России.

С первых же дней Вашего появления в Университете Вы привлекли всеобщее внимание и завоевали уважение своеобразием и оригинальностью постановки научно-педагогической работы.

Блестящий исследователь в области химии белка, основоположник химического направления в переработке нефти, пионер органического гетерогенного катализа, Вы своими трудами создали эпоху в развитии химических дисциплин.

Широкий круг научных интересов, глубина мысли, многогранность и умение сочетать теоретические исследования с запросами народного хозяйства привлекают к Вам многочисленных учеников. Вы создали обширнейшую школу химиков, из которой вышло много видных ученых.

Истинный патриот своей Родины, Вы отдаете все свои знания, весь свой талант на воспитание советской молодежи, на развитие передовой советской науки, на строительство Советской страны.

Ректорат, партийный комитет и общественные организации Московского университета с глубоким удовлетворением отмечают, что Вы были и остаетесь новатором и творческим деятелем как в области развития науки, так и общественно-политической жизни Университета и ряда научных обществ, чутко и инициативно отзываясь на все важные мероприятия Партии и Правительства.

На весь земной шар прозвучал Ваш призыв ко всем сторонникам мира, ко всем людям доброй воли объединить свои усилия во имя прочного мира, «за дружбу между народами! За мир во всем мире!»

Ректор Московского университета академик

А. Н. НЕСМЕЯНОВ

Секретарь парткома

М. А. ПРОКОФЬЕВ

Председатель профкома

Н. С. ШИШКИН

*Дорогой и глубокоуважаемый
Николай Дмитриевич!*

Мы, Ваши ученики и сотрудники, горячо приветствуем Вас в день Вашего славного юбилея.

Это большой праздник всей советской передовой науки и торжество Московского университета, где Ваша многогранная и исключительно плодотворная деятельность на протяжении почти шестидесяти лет возвеличивала и прославляла русскую и советскую химию.

Имя Ваше в течение двух третей века неразрывно связано со всеми достижениями органической химии.

Создатель угольного противотога, основоположник органического катализа, химической переработки нефти, нового, оригинального направления в изучении строения белков и ряда других областей химии, Вы среди корифеев современной науки занимаете почетное место.

Благодаря Вашему уменью сочетать теоретические исследования с нуждами и запросами практики, широте и богатству выдвигаемых Вами проблем, высокой принципиальности и Вашему личному обаянию, Вы создали самую большую и славную школу химиков — школу Зелинского.

Непримиримый в вопросах принципиального значения, суровый и требовательный в вопросах, связанных с научной работой, Вы удивительно внимательно, чутко и тепло относитесь к людям.

В своих учениках Вы настойчиво воспитываете такую же требовательность к себе, страстность к науке, самообытность в научном творчестве и пламенный патриотизм к своей Советской Родине.

Блестящий естествоиспытатель, знаменитый химик современности, популярный и глубоко чтимый ученый-общественник, Вы являетесь горячим патриотом своей страны, активным поборником дружбы народов и мира во всем мире.

Вся Ваша деятельность, весь Ваш облик — достойный пример того, каким должен быть ученый, человек, гражданин страны Советов великой эпохи Ленина — Сталина.

Ю. Жуков	Алексин	Сурьякин
Р. Левина	Б. Карамкин	Т. Борисов
М. Жукова-Полька	М. Ширин	М. Шуй
М. Ветрова	И. Зверев	Козуб
В. Маринина	Косов	С. Новиков
А. А. А.	А. А. А.	В. А. А.
А. А. А.	И. А. А.	Т. А. А.
И. А. А. - Сурова	А. А. А.	Э. А. А.
И. А. А.	А. А. А.	
А. А. А.	А. А. А.	

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем выпуске Ученых Записок, посвященном 90-летию старейшего профессора Московского университета академика Николая Дмитриевича Зелинского, представлены экспериментальные работы, выполненные на кафедре органической химии, кафедре химии нефти и кафедре органического катализа Н. Д. Зелинским и многочисленной группой его учеников. В ряде статей даются обобщения по работам, проводившимся в течение последних лет и представляющим отдельные направления, развиваемые учениками Николая Дмитриевича в Московском университете.

Большая часть сборника посвящена исследованиям по синтезу и контактному превращению углеводов; исследования в этой области ведутся на трех органических кафедрах Химического факультета, а также в лабораториях Института органической химии Академии Наук СССР. Сюда относятся, как продолжение и развитие работ академика Н. Д. Зелинского, контактные превращения циклических углеводов (акад. Н. Д. Зелинский и Н. В. Елагина, акад. Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина, Ю. К. Юрьев и сотр., акад. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк), каталитическая гидро- и дегидрогенизация (акад. Н. Д. Зелинский и П. Г. Иванов, акад. Б. А. Казанский, П. П. Борисов, Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Е. И. Марголис, С. И. Хромов, А. Ф. Платэ, М. В. Юшкевич и сотр.), синтез и методы анализа углеводов и их смесей (акад. Н. Д. Зелинский и Л. С. Бондарь, Р. Я. Левина, Я. Т. Эйдус, Н. И. Шуйкин, М. С. Эвентова, П. П. Борисов). Контактные превращения сернистых и кислородсодержащих соединений, представляющие собой развитие и продолжение работ акад. Н. Д. Зелинского по каталитическому обессериванию нефтяных погонов, описаны в статье И. Н. Тиц-Скворцовой.

Работы акад. А. Н. Несмеянова посвящены вопросу о получении и превращениях некоторых органических соединений ртути, олова, таллия и иттрия.

Каталитические превращения кислородсодержащих гетероциклических соединений и их функциональных производных описаны в работах Ю. К. Юрьева с сотрудниками

Работа А. П. Терентьева и Е. И. Клабуновского представляет экспериментальное исследование в области абсолютного асимметрического синтеза и содержит обширный обзор литературы по этому вопросу.

Сборник заключают работы лаборатории химии белка, в которых находят свое дальнейшее развитие работы акад. Н. Д. Зелинского по утверждению выдвинутой им теории строения белка. Сюда относятся исследования о микроструктуре белка, о получении иминоэфиров, по синтезу пиримидинов

(Н. И. Гаврилов, Л. Н. Акимова и А. Н. Бакшеев, М. А. Прокофьев и сотр.), исследования, посвященные вопросу о роли гидроксила в белке (М. М. Ботвиник), о хроматографическом методе анализа ангидридов аминокислот (Е. А. Морозова).

В сборнике представлены также работы по определению строения молекулы грамицидина, а также о влиянии гидролизатов хряща на появление новообразований у аксолотля (А. Б. Силаев).

Ю. К. ЮРЬЕВ

АКАДЕМИК НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ

Исполнилось 90 лет со дня рождения и 67 лет научной и педагогической деятельности Героя Социалистического Труда, лауреата Сталинских премий, старейшего профессора Московского университета, академика Николая Дмитриевича ЗЕЛИНСКОГО.

Эту дату отмечает вся наша страна и Московский ордена Ленина Государственный университет имени М. В. Ломоносова особенно, ибо Николай Дмитриевич с 1893 года является заведующим кафедрой университета, в стенах университета были сделаны все выдающиеся открытия Николая Дмитриевича, принесшие ему мировую известность, и в университетских лабораториях Николай Дмитриевич выпестовал самую обширную в нашей стране школу химиков — школу ЗЕЛИНСКОГО.

Николай Дмитриевич Зелинский родился 6 февраля 1861 года в г. Тирасполе, окончил Одесскую гимназию, а затем Новороссийский университет в г. Одессе (1884 г.) по естественно-историческому отделению Физико-математического факультета. В этом же университете Николай Дмитриевич начал свою научно-педагогическую деятельность и защитил обе свои диссертации: магистерскую — «К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду» (1889 г.) и докторскую — «Исследование явлений стереоизомерии среди насыщенных углеродистых соединений» (1891 г.).

В 1893 году по предложению ряда профессоров, в том числе проф. И. М. Сеченова, Николай Дмитриевич был приглашен в Московский университет и занял в нем кафедру аналитической и органической химии, связав с ним всю свою деятельность и всю жизнь.

С 1893 года начинается блестящая деятельность Николая Дмитриевича в Московском университете — организационная, педагогическая и научная, продолжавшаяся 18 лет, вплоть до 1911 года. О ее результатах можно судить уже по тому, что свыше двадцати его учеников этого периода заняли затем кафедры химии в различных высших учебных заведениях нашей страны. К этому же периоду относится ряд основных работ Николая Дмитриевича в различных областях органической химии — по синтезу нафтенов, по разработке вошедшего затем во все руководства метода синтеза α -аминокислот и -их эфиров, по разработке вопросов химии нефти, в частности по ее ароматизации, открытие дегидрогенизационного катализа и многие другие.

Николай Дмитриевич добился пристройки к зданию химической лаборатории, и с 1906 года работы велись уже в новой, прекрасной лаборатории органической химии.

В 1911 году по распоряжению реакционного министра просвещения был уволен весь президиум Совета Московского университета.

Николай Дмитриевич вместе с большой группой профессоров и преподавателей в виде протеста подал в отставку, покинул Московский университет и, переехав в Петербург, занял место директора небольшой центральной лаборатории Министерства финансов и заведующего скромной кафедрой товароведения в Политехническом институте.

К этому времени относятся исследования Николая Дмитриевича по гидролизу белковых тел, по ароматизации нефти, а когда в 1915 году на фронте были пущены в ход отравляющие газы, делается открытие активированного угля и создается первый универсальный угольный противогаз.

«Противогаз Зелинского» сделал имя Николая Дмитриевича широко известным и популярным, так как угольный противогаз спас сотни тысяч жизней русских солдат на германском фронте во время первой мировой войны.

Великая Октябрьская социалистическая революция возвращает Николая Дмитриевича в его лабораторию в Московский университет. С еще большей, чем раньше, энергией и увлечением Николай Дмитриевич возобновляет свою научную и педагогическую деятельность на кафедре, вовлекая в научную работу все большее и большее число молодых учеников.

Великая Партия большевиков, Советское правительство, Великие зодчие Советского государства — В. И. Ленин и И. В. Сталин дали неограниченные возможности для развития науки, и Николай Дмитриевич — верный сын великого русского народа неустанным трудом участвует в построении социализма в нашей стране и высоко держит знамя передовой советской науки Сталинской эпохи.

В 1940 году в связи со 185-летием Московского университета Николай Дмитриевич отмечает, что «только после Великой Октябрьской социалистической революции академическая жизнь пошла по совершенно новому руслу, и в результате этого интенсивная работа закипела и в химической лаборатории, стремясь стать полезной делу создания государства на новых справедливых социалистических началах»*.

Во втором московском периоде деятельности — Советском периоде, Николай Дмитриевич выпустил большее число работ и сделал ряд открытий выдающегося значения. Сюда относятся обширные и замечательные исследования по гидрогенизационному и дегидрогенизационному катализу, развившие всесторонне эту ранее лишь намеченную область и определившие пути широкого применения этих методов в науке и технике, открытие необратимого катализа, изучение химической природы нафтеновых кислот, кетонизация нафтенов, открытие каталитического гидрогенолиза пятичленных циклопарафинов, широкое изучение химической природы нефтей новых месторождений и вопроса о происхождении нефти, открытие явлений контактной изомеризации и взаимных переходов углеводородов различных классов, обессеривание нефтяных погонов, получение различных видов синтетического каучука, металлизирование организмов, открытие нового метода гидролиза белковых тел и синтетическое построение модели белковой микромолекулы, дающей основные белковые реакции, разработка путей использования карабугазского мирабилита для получения соды, едкого натра и серной кислоты, физико-химические работы, конденсации ацетиленов в присутствии угля и многие другие.

* Ученые Записки МГУ, 53, 11 (1940).

На столь обширной и многообразной научно-исследовательской базе Николай Дмитриевич в этот период своей деятельности вырастил плеяду советских химиков-органиков, многие из которых уже получили ученое звание профессора высшей школы и степень доктора химических наук, а двое избраны академиками.

Число опубликованных работ Николая Дмитриевича превышает пятьсот. Число учеников, с которыми у Николая Дмитриевича имеются печатные работы, превышает сто сорок.

Свою деятельность по подготовке новых химических кадров Николай Дмитриевич продолжает и поныне, руководя кафедрой химии нефти, которая по его инициативе была выделена в 1938 году из кафедры органической химии как самостоятельная единица Химического факультета Московского университета.

Позднее на той же базе научно-исследовательских работ Николая Дмитриевича была выделена еще одна самостоятельная кафедра — кафедра органического катализа.

Николай Дмитриевич принимал самое деятельное участие в организации Института органической химии Академии Наук СССР и с 1934 года руководит отделом института.

При столь широком размахе научной деятельности и выдающейся работе по созданию оригинальной и наиболее рациональной системы педагогического процесса на кафедре органической химии, по руководству этой кафедрой, а затем кафедрой химии нефти — Николай Дмитриевич много сил и времени отдает общественной деятельности.

Николай Дмитриевич является одним из организаторов Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, в котором до 1946 года состоял председателем Московского отделения общества со дня его основания.

Являясь естествоиспытателем в самом широком смысле этого слова, Николай Дмитриевич принимает особенно близкое участие в жизни и деятельности старейшего Общества натуралистов нашей страны — Московского общества испытателей природы, — президентом которого он состоит с 1935 года.

Выдающаяся деятельность Николая Дмитриевича высоко оценена Партией и Правительством СССР. В 1926 году Николаю Дмитриевичу было присвоено звание заслуженного деятеля науки, и в 1929 году он был избран действительным членом Академии Наук СССР. В 1934 г. в связи с пятидесятилетием научной и педагогической деятельности Николай Дмитриевич получил от комитета по химизации высокую научную награду — премию имени В. И. Ленина, Народный Комиссариат просвещения присвоил имя Николая Дмитриевича лаборатории органической химии Московского университета, и тогда же был учрежден Университет физико-химии имени акад. Н. Д. Зелинского.

В 1940 году в связи со 185-летним юбилеем Московского Государственного университета Николай Дмитриевич за выдающиеся заслуги в области химии и укрепления обороноспособности нашей страны, а также в области подготовки научных кадров был удостоен высшей награды СССР — ордена Ленина.

В 1941 году к 80-летию со дня рождения Николай Дмитриевич был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

В 1943 году при награждении деятелей нефтяной промышленности Николай Дмитриевич был награжден вторым орденом Трудового Красного Знамени.

В 1945 году в связи с 220-летием Академии Наук СССР Николаю Дмитриевичу Зелинскому за выдающиеся научные достижения в области органической химии и за крупнейшие заслуги в области подготовки высококвалифицированных кадров химиков было присвоено высокое звание Героя Социалистического Труда с вручением ордена Ленина и золотой медали «Серп и Молот».

В 1946 году в связи с 85-летием со дня рождения за выдающиеся заслуги в области органической химии Николай Дмитриевич был награжден третьим орденом Ленина.

Николай Дмитриевич удостоен присуждения трех Сталинских премий: премии первой степени 1942 года за выдающиеся научные работы по органической химии, премии второй степени 1946 года за разработку нового метода получения ароматических углеводородов и премии первой степени 1948 года за работы в области химии белка.

Таковы в самых общих чертах основные моменты жизни и деятельности Николая Дмитриевича ЗЕЛИНСКОГО*, одного из корифеев органической химии, учителя многих поколений химиков и естествоиспытателей, выдающегося общественного деятеля и горячего патриота Великой Советской Родины, научными заслугами которого гордится вся наша страна.

* В более подробном изложении биографию и очерк работ академика Н. Д. Зелинского можно найти в Ученых Записках МГУ (выпуск III, 1934 г.), в двухтомнике— Н. Д. Зелинский. Избранные труды (издание Академии Наук СССР, 1941 г.), в биографии академика С. С. Наметкина «Академик Николай Дмитриевич Зелинский» (издание Московского общества испытателей природы, Москва, 1941).

Очерк работ академика Н. Д. Зелинского и его школы можно найти в юбилейных выпусках журналов: Вестник Московского университета (№ 2 за 1951 г.), Журнал общей химии (№ 2, т. 21, 1951 г.) и Успехи химии (№ 1, т. 20, 1951 г.).

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Л. С. БОНДАРЬ

О ВЫДЕЛЕНИИ ПЕНТАМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ БЕНЗИНОВ

Один из нас еще в 1889 г. показал возможность выделения циклопарафиновых углеводородов из нефтяных бензинов в виде соответствующих кетонов ацелированием в присутствии хлористого алюминия [1].

Тогда была получена смесь пяти- и шестичленных кетонов, содержащих карбонильную группу в боковой цепи. Позднее Н. Д. Зелинским и Е. М. Тарасовой [2] было подробно изучено поведение синтетических циклоалканов в этой реакции.

Настоящая работа является дополнением к нашей прежней работе над открытием пентаметиленовых углеводородов в бензиновых фракциях методом ацелирования в присутствии хлористого алюминия [3]. В отличие от нашего прежнего метода, при котором мы подвергали ацелированию бензин [2], предварительно удалив из него ароматические и гексагидроароматические углеводороды, в данной работе мы ацелировали бензин непосредственно после его дегидрогенизации, не удаляя образовавшиеся в нем ароматические углеводороды. Присутствие большого количества ароматических углеводородов не влияет при этом на ацелирование пентаметиленов. В одном процессе получают метилкетоны того и другого ряда, которые впоследствии подвергаются разделению.

Парафиновые углеводороды, которые могут содержаться в исходном бензине, в этих условиях не кетонизируются, что достаточно подробно установлено работами Е. М. Тарасовой [4] и нашими собственными опытами. Более того, метод ацелирования в описанных условиях является удобным способом доказательства присутствия пентаметиленовых углеводородов в качестве примесей к нефтяным парафинам, что нам удалось показать на примере нефтяного гексана [3]. Синтетический *n*-гексан не кетонизируется [4]. Интересно отметить, что еще в 1908 г. С. Г. Крапивин [4а] применял *n*-гексан в качестве растворителя при ацелировании олефинов.

Нами была исследована бензиновая фракция со следующими константами:

т. кип. 125,0 — 126,5° (748 мм); n_D^{21} 1,4255; d_4^{20} 0,760.

Исходный бензин содержал два объемных процента ароматических углеводородов. После удаления естественной ароматики бензин был дегидрирован и имел следующие константы:

т. кип. 125 — 133° (751 мм); n_D^{19} 1,4608; d_4^{19} 0,810.

Ацелирование этой смеси ароматических и других углеводородов было проведено в присутствии хлористого алюминия, в условиях, описанных нами ранее [3]. Полученную при этом смесь метилкетонов ароматического и пентаметиленового рядов гидрировали в присутствии платинового катализатора при комнатной температуре. В этих условиях, как нами было показано ранее [5], ароматические кетоны с карбонильной группой в α -положении к кольцу легко восстанавливаются до соответствующих углеводородов, в то время как алициклические кетоны остаются без изменения. Таким образом, после гидрирования образуется смесь метилкетонов пентаметиленового ряда с ароматическими и парафиновыми углеводородами. Для разделения этой смеси производили ее разгонку и обрабатывали каждую отдельную фракцию семикарбазидом для полного отделения кетонов.

Отделенные таким образом от кетонов ароматические углеводороды после перегонки над натрием кипели:

- I т. кип. $160 - 162^\circ$ (744 мм); n_D^{20} 1,4972
 II т. кип. $162 - 180^\circ$ (744 мм); n_D^{18} 1,4988; d_4^{18} 0,864
 III т. кип. $184 - 187^\circ$ (744 мм); n_D^{19} 1,5026; d_4^{20} 0,8706

Константы I фракции весьма близки к константам 1-метил-4-этилбензола:

$$\text{т. кип. } 161 - 162^\circ [6]; n_D^{18,5} 1,4946 [7].$$

Типичным является также запах этого углеводорода (анис).

Вторая фракция не имела четко выраженной точки кипения. Судя по константам, в ней могут содержаться изомерные диэтилбензолы, например, 1,4-диэтилбензол (т. кип. $182 - 183^\circ$; d_4^{18} 0,862; n_D^{14} 1,4978 [8]) с примесью метилэтил- и диметилэтилбензолов.

Третья фракция, составляющая главную массу погона, представляла смесь изомерных диметилэтилбензолов, константы которых, в особенности константы 1,4-диметил-2-этилбензола и 1,5-диметил-2-этилбензола, хорошо совпадают с константами данной фракции:

- 1,4-диметил-2-этилбензол, т. кип. 185° [9]; n_D^{17} 1,5026 [8]
 1,5-диметил-2-этилбензол, т. кип. $185 - 186^\circ$ [10]; n_D^{16} 1,5033 [8]
 d_4^{16} 0,8770 [8]

Полученные результаты указывают на содержание в исходном бензине метилциклогексана (т. кип. $101 - 102^\circ$ [11]), этилциклогексана (т. кип. $132 - 133^\circ$ [12]), 1,2-диметилциклогексана (т. кип. 124° [13]) и 1,3-диметилциклогексана (т. кип. $119,5 - 120,0^\circ$ [14]).

Выделенные из полученных семикарбазонов кетоны не удалось разделить фракционированием под уменьшенным давлением ввиду относительно малых количеств этих кетонов. Поэтому смесь кетонов была подвергнута каталитическому гидрированию в паровой фазе при 180° . При этом была получена смесь пентаметиленовых углеводородов, которая после перегонки над натрием была подвергнута дегидрированию над платиновым катализатором при 305° . При этом в наших условиях константы этой смеси не изменились: показатель преломления до дегидрирования n_D^{20} 1,4306; после дегидрирования n_D^{20} 1,4305 [15], что показательно для пентаметиленовых углеводородов.

Результаты наших опытов указывают на принципиальную возможность выделения пентаметиленовых углеводов в смеси с ароматическими углеводородами путем ацетилирования в присутствии хлористого алюминия.

Настоящий метод дает возможность определять наряду с пентаметиленами также и гексаметиленовые углеводороды, содержащиеся в исходной фракции бензина.

В данной работе мы также пытались ацетилировать синтетический 3-метилпентан и смесь 2,2-диметилбутана с 2,3-диметилбутаном. Однако в условиях наших опытов нам не удалось получить соответствующих кетонов даже в незначительных количествах. Вместо кетонов были получены различные продукты осмоления. Таким образом, лишний раз доказано, что в указанных условиях не образуются кетоны парафинового ряда.

Экспериментальная часть

Исходный бензин был выделен путем разгонки фракции 126—130° бакинского бензина. Естественная ароматика была удалена при помощи дымящей серной кислоты (7% SO_3). Ароматические углеводороды составляли два объемных процента. Исследуемую фракцию бензина (т. кип. 125,0—126,5° при 748 мм; n_D^{21} 1,4255; d^{20} 0,760) проводили над платинированным углем при 305°. После трехкратного проведения над катализатором константы катализата больше не менялись: т. кип. 125—133° (751 мм); n_D^{19} 1,4608; d^{19} 0,810.

Ароматизированный бензин (250 г) был по частям (2 порции) подвергнут ацетилированию [3]. Реакция наступала при 35°. После прибавления всего количества хлористого ацетила реакция доводилась до конца подогреванием до 70°. При этом получалась однородная сиропообразная красновато-желтая масса. После разложения ледяной водой и перегонки с водяным паром была получена светложелтая жидкость (172 г), кипевшая 50—121° (22 мм).

Продукт реакции, обладавший запахом кетонов, был гидрирован при комнатной температуре и обыкновенном давлении, без растворителя, путем взбалтывания с истертым в порошок платинированным углем в атмосфере водорода. Каждые 35 г смеси выделяли при гидрировании 3 г воды (гидрирование каждой порции продолжалось 5—6 дней), что соответствует содержанию примерно 80% ароматических углеводов.

Полученная при гидрировании смесь кетонов с ароматическими углеводородами была фракционирована при 16 мм. При этом было получено 5 фракций, из которых первые две (47 г) кипели при 60—70° и 70—76°; они обладали характерным для углеводов запахом и не давали осадка семикарбазона даже при длительном взаимодействии с семикарбазидом. Из третьей фракции (21 г), кипевшей при 79—82°, при том же давлении было получено незначительное количество семикарбазона (1 г). Последние две фракции (18 г), кипевшие при 86—90° и 90—98°, с характерным запахом кетонов, дали 15 г семикарбазона.

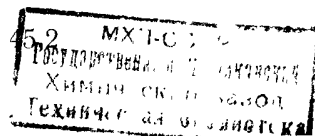
Углеводородные фракции, а также освобожденная от примеси кетона третья фракция были слиты вместе и перегнаны над натрием при 744 мм:

I 160—162°; n_D^{20} 1,4972 (несколько капель)

II 162—180°; n_D^{18} 1,4928; d_4^{18} 0,864

III 184—187°; n_D^{19} 1,5026; d_4^{20} 0,8706; MR_D

C_9H_{18} . Вычислено: MR_D 44,7. Вес фракции 55 г.



Вторая фракция (162—180°) не имела резко выраженной точки кипения. Семикарбазоны, полученные, как описано выше, не представляли однородный продукт. Из-за сравнительно малого количества (16 г) не удалось разделить их дробной кристаллизацией. Смесь семикарбазонов была разложена щавелевой кислотой. Выделенные при этом кетоны (12 г) кипели при 199—209° (758 мм); n_D^{22} 1,4914. Для получения соответствующих этим кетонам углеводов смесь кетонов была трижды проведена при 180° в токе водорода над платиновым катализатором, после чего прекратилось выделение воды в результате полного восстановления кетонов до углеводов. Последние были высушены и перегнаны над натрием: т. кип. 159—170° (750 мм); n_D^{20} 1,4306.

Для определения циклической природы этих углеводов смесь их была три раза проведена над платинированным углем при 300° в условиях дегидрогенизационного катализа; при этом показатель преломления смеси не изменялся: n_D^{20} 1,4305[5]. При дальнейшем проведении над катализатором показатель лучепреломления также не изменился.

Ацетилирование 3-метилпентана

Взятый в реакцию 3-метилпентан был получен из магнийэтилбромида и метилэтилкетона через третичный спирт, отщеплением воды из спирта и гидрированием полученного 3-метилпентана. Полученный 3-метилпентан имел следующие константы:

т. кип. 63—65° (764 мм); $n_D^{21,5}$ 1,3770; $d_4^{21,5}$ 0,6654; MR_D 29,73

C_6H_{14} . Вычислено: MR_D 29,9

Литературные данные для 3-метилпентана:

т. кип. 63,2°; n_D^{20} 1,3765; d_4^{20} 0,6641[15].

Для ацетилирования в реакцию было взято 42 г 3-метилпентана, 66,7 г хлористого алюминия и 39,3 г хлористого ацетила. Выделение хлористого водорода наступило при комнатной температуре. После прибавления всего количества хлористого ацетила температура бани была поднята до 34°, а затем, для соблюдения условий, в которых проводилось ацетилирование бензина, температура была поднята до 70°. Выделение HCl прекратилось через час после начала реакции. Продукт реакции представлял желтовато-красную сиропообразную массу. После обычной обработки продукта реакции было получено 5 г пахнущего ацетальдегидом желтоватого масла с температурой кипения 210—240° (763 мм), из которого не удалось получить семикарбазона. В перегонной колбе оставалась смолистая масса.

Ацетилирование диметилбутана

Диметилбутан был получен каталитическим гидрированием пинаколина в паровой фазе (т. кип. при 764 мм 103—104°; $n_D^{18,5}$ 1,3991). Алифатические кетоны, а также кетоны типа гексагидроацетофенона нами неоднократно гидрировались таким путем. Гидрирование пинаколина протекает через стадию образования спирта. При проведении пинаколина над платинированным углем при 190° со скоростью 6—7 капель в мин. был получен конденсат с показателем лучепреломления, близким к показателю преломления 2,2- и 2,3-диметилбутанолов (n_D^{20} 1,4088)

n_D^{20} 2,2-диметилбутанола 1,4146 [16]

n_D^{20} 2,3-диметилбутанола 1,4140 [17]

После проведения этого катализата при 305° над тем же катализатором показатель лучепреломления снизился до n_D^{20} 1,3950 и после четырехкратного проведения над катализатором составлял n_D^{20} 1,3749 и более не изменялся. Катализат, содержащий много воды, был высушен и перегнан над натрием:

т. кип. 53—54° (750 мм); $d_4^{20,5}$ 0,66017; $n_D^{20,5}$ 1,3740. MR_D 29,77 C_6H_{14} . Вычислено: MR_D 29,9

Литературные данные для 2,2-диметилбутана:

т. кип. 49,8° (760 мм) [18]; d_4^{20} 0,6518 [19]; n_D^{20} 1,37054 [19].

Литературные данные для 2,3-диметилбутана [15]:

т. кип. 57,93° (760 мм); d_4^{20} 0,6615; n_D^{20} 1,3722

Ацетилирование диметилбутана (40 г) проводилось в описанных выше условиях. Получено 6 г желтоватого масла, пахнущего ацетальдегидом. Т. кип. при 15 мм: 1) 50—100° и 2) 100—118°. В колбе оставалась темная смолистая масса. Фракции 1 и 2 весьма малы по количеству, получить из них семикарбазон не удалось.

Выводы

1. При ацетилировании в присутствии хлористого алюминия бензиновой фракции, содержащей ароматические и пентаметиленовые углеводороды, получают метилкетоны того и другого ряда.

2. Метилкетоны ароматического и пентаметиленового рядов разделяют путем каталитического гидрирования при комнатной температуре и обыкновенном давлении; в этих условиях метилкетоны пентаметиленового ряда остаются неизменными, в то время как метилкетоны ароматического ряда восстанавливаются до соответствующих углеводородов.

3. Парафиновые углеводороды, как, например, синтетические 3-метилпентан и диметилбутан, в описанных условиях не кетонизируются.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **31**, 402 (1889).
2. Н. Д. Зелинский и Е. М. Тарасова. Ber., **65**, 1243 (1932); Lieb. Ann., **508**, 115 (1934).
3. Н. Д. Зелинский и Л. Ледер. Lieb. Ann., **518**, 260 (1935).
4. Е. М. Тарасова. Уч. Зап. МГУ, вып. **71**, 148 (1941).
5. С. Г. Крапивин. Булл. О-ва испытат. природы, Москва, **22**, 1 (1906).
6. Н. Д. Зелинский и Л. Ледер. Ber., **66**, 872 (1933).
7. Р. Яппасч и А. Диекманн. Ber., **7**, 1513 (1874).
8. К. Ауверс и Г. Кейл. Ber., **36**, 1873 (1903).
9. А. Клагес и Р. Кейл. Ber., **36**, 1633 (1903).
10. О. Яковсен. Ber., **19**, 2516 (1886).
11. J. Stahl. Ber., **23**, 992 (1890).
12. Н. М. Кижнер. ЖРХО, **31**, 1038 (1899).
13. Н. И. Курсанов. ЖРХО, **31**, 534 (1899).
14. P. Sabatier e. J. B. Senderens. C. r., **132**, 568; 1255 (1901).
15. Н. Д. Зелинский. Ber., **28**, 781 (1895); Ber., **35**, 2680 (1902).
16. J. H. Brunп, M. M. Hicks-Brunп and W. B. Faulson et. J. Am. Soc., **59**, 2355 (1937).
17. Н. М. Кижнер и А. Хопин. ЖРХО, **45**, 1772 (1913).
18. Н. М. Кижнер. ЖРХО, **44**, 173 (1912).
19. P. L. Graessner and M. J. Mulligan. J. Am. Soc., **58**, 373 (1936).
20. А. Мияма. C. r., **198**, 1323 (1934).



Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ, П. П. БОРИСОВ и М. В. ЮШКЕВИЧ

ОБ ОТНОШЕНИИ ГЕКСАЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА К ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

В ряде работ одного из нас [1], а также в работах сотрудников [2а,б] по кинетике дегидрогенизационного катализа и изучению влияния заместителей на скорость дегидрогенизации в качестве катализатора применялись платина на различных подложках и никель на окиси алюминия.

В работе А. М. Рубинштейна [2а] были проведены опыты по сравнению скорости дегидрогенизации циклогексана и метилциклогексана и найдено, что оба вещества дегидрируются почти одинаково, причем для метилциклогексана скорость дегидрогенизации несколько меньше. Выделения метана с указанными катализаторами не наблюдается.

К таким же выводам приходят Ю. К. Юрьев [3] при изучении дегидрогенизации диметилциклогексана, а также Н. И. Шуйкин [2б] при изучении кинетики каталитической дегидрогенизации метилциклогексана.

Н. Д. Зелинский [4], изучая дегидрогенизацию гем-диметилциклогексана, показал, что замена двух водородов у одного атома углерода на метильные группы влечет за собой полное нарушение способности шестичленного циклического углеводорода к дегидрогенизации.

В более поздней литературе [5] встречаются указания на то, что углеводороды, содержащие цикл с гем-замещенной группировкой, но обладающие более сложным строением, могут ароматизироваться или с отщеплением метана, или с одновременной миграцией одной метильной группы в орто-положение.

Б. А. Казанский и А. Л. Либерман [6], проводя 1,1-диметилциклогексан над платинированным углем при 300°, показали, что этот углеводород ароматизируется, давая продукты отщепления и миграции метильной группы в *o*- и *m*-положение. Авторы предполагают, что причины расхождения с ранее упомянутой работой лежат в различных свойствах катализаторов.

При каталитическом алкилировании бензола олефинами ациклического ряда получают в довольно значительных количествах гексазамещенные бензолы. Эти углеводороды — кристаллические вещества, использование которых в моторных топливах затруднено. Гидрированием их возможно перевести в гексагидроароматические углеводороды, которые до настоящего времени мало изучены.

Гексазамещенные гидроароматические углеводороды, несомненно, представляют как практический, так и теоретический интерес.

В 1938 г. Кох [7] синтезировал гексаэтилбензол из бензола и этилена с $AlCl_3$. Гидрированием над катализатором, состоящим из Mn , Al и Ni на

кизельгуре, гексаэтилбензол был превращен в гексаэтилциклогексан. При этом были выделены две стереоизомерные формы: кристаллическая, транс-форма, и жидкая, цис-форма, и даны константы двух стереоизомеров.

Было интересно исследовать поведение такого цикла в условиях дегидрогенизационного катализа, чтобы выяснить влияние шести заместителей на процесс дегидрогенизации.

С этой целью нами был приготовлен гексаэтилциклогексан гидрированием гексаэтилбензола над платиновой чернью под давлением, затем он был проведен над платинированным углем при 325° , при этом дегидрирования не наблюдалось.

Экспериментальная часть

Гексаэтилциклогексан был получен гидрированием гексаэтилбензола в растворе гексана над платиновой чернью в автоклаве с механической мешалкой. Вес катализатора составлял 10% от веса вещества. Температура гидрирования $150\text{--}160^\circ$, давление 200 атм. Для гидрирования взято 25 г гексаэтилбензола с т. пл. $129,0^\circ$. Полученная малоподвижная бесцветная жидкость была отделена фильтрованием от катализатора и разогнана в вакууме. Основной продукт перегонялся при $159\text{--}160^\circ$ (3 мм). Всего отогнано 16 г. Остаток — густая, липкая масса желтоватого цвета.

Гексаэтилциклогексан имеет следующие константы:

т. кип. $159\text{--}160^\circ$ (8 мм); n_D^{20} 1,4725; d_4^{20} 0,8636.

Максим. анилин. точка $81,8$.

4,072 мг вещ.: 12,792 мг CO_2 ; 5,215 мг H_2O
 6,2630 мг вещ.: 19,662 мг CO_2 ; 8,052 мг H_2O
 Найдено %: С 85,62, 85,69; Н 14,38, 14,33

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$. Вычислено %: С 85,23; Н 14,77

После разгонки в вакууме гексаэтилциклогексан был проведен при 325° над платинированным углем.

Предварительно активность данного катализатора была определена проведением над ним циклогексана (с показателем преломления n_D^{20} 1,4282) с объемной скоростью 0,1; после однократного проведения получен катализат с показателем преломления n_D^{20} 1,4975.

В печь помещалась трубка диаметром 11 мм, которая была соединена с автоматической бюреткой для впуска углеводорода и приемником для катализата. Приемник охлаждался снегом с солью. В трубку было помещено 15 мм катализатора, над которым пропускался гексаэтилциклогексан при 325° с объемной скоростью 0,5.

Всего было пропущено 16 г. Углеводород пропускался над катализатором два раза. Выделения газа не было замечено, показатель преломления оставался прежним n_D^{20} 1,4727.

После пропускания углеводорода активность катализатора снова была испытана проведением через него гексаметиленом (n_D^{20} 1,4282) с объемной скоростью 0,1; был получен катализат с n_D^{20} 1,4962.

После двукратного проведения над платинированным углем собрано 13,5 г катализата, который разогнался в вакууме. Углеводород целиком

перегнался при 8 мм при 159—160°. Катализат с бромной водой и разведенным перманганатом не реагировал.

Таким образом, наличие шести заместителей в цикле тормозит дегидрогенизацию, и вещество пассивно относится к катализатору, быть может, вследствие того, что ориентация этильных групп по отношению к циклу такова, что она препятствует наложению ядра на кристаллическую решетку катализатора.

В этой работе нас интересовало поведение гексаэтилциклогексана при дегидрогенизационном катализе, и мы не стремились выделять его стереоизомеры.

Выводы

1. Гидрированием гексаэтилбензола под давлением в присутствии платиновой черни получен гексаэтилциклогексан.

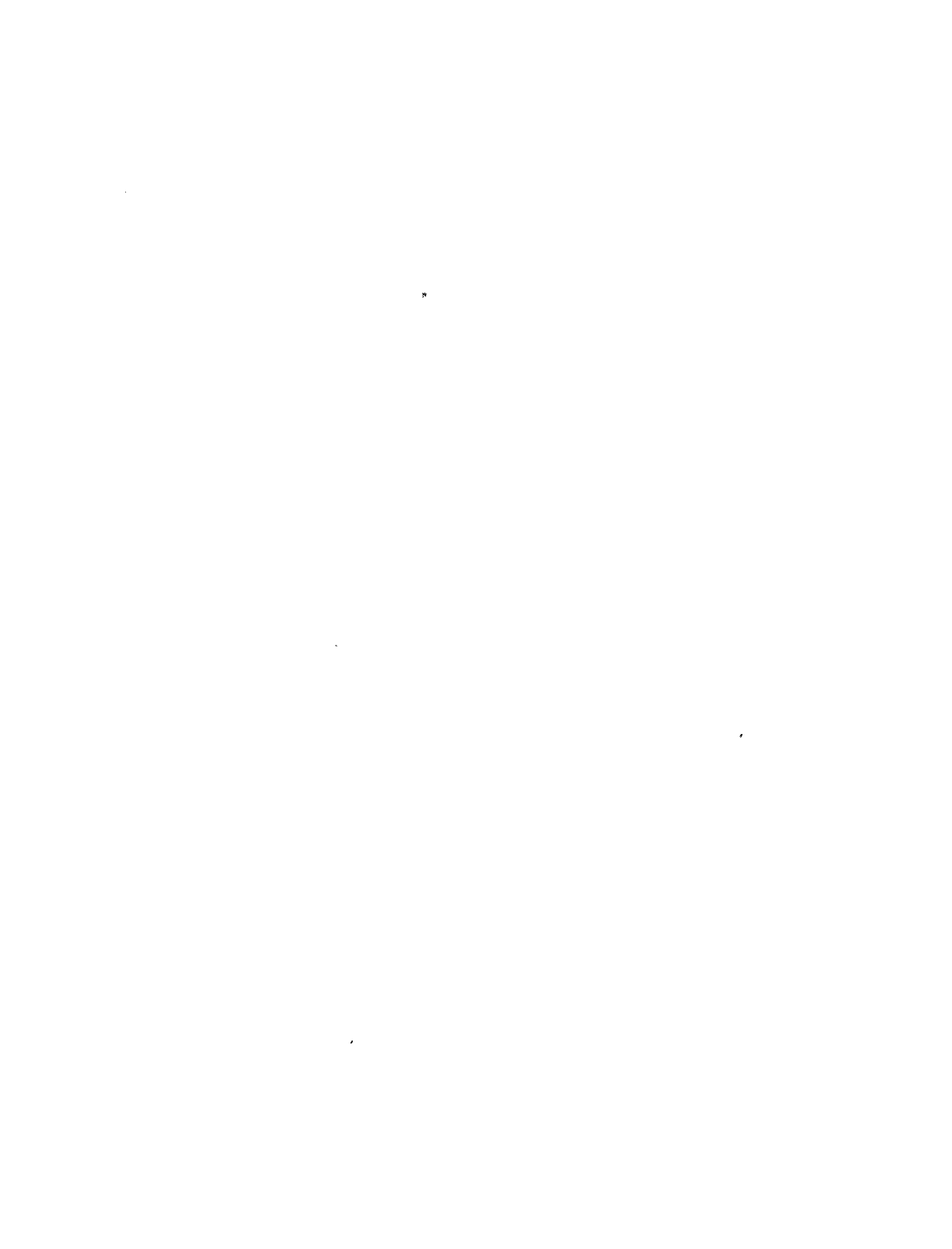
2. Показано, что при 325° и атмосферном давлении гексаэтилциклогексан не удается подвергнуть дегидрогенизации.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

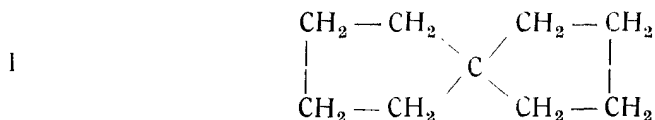
- 1 Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов. ЖРХО, **58**, 1311 (1926), Н. Д. Зелинский. Zt. phys. Ch., **126**, 267 (1927); **2**, 289 (1929).
- 2а. А. М. Рубинштейн. Ж. Физ. Х., **5**, вып. IV, 12 (1934).
- 2б. Н. И. Шуйкин. Уч. Зап. МГУ, **6**, 281 (1936).
3. Ю. К. Юрьев. Ж. Физ. Х., **5**, вып. IV, 393 (1934).
- 4 Н. Д. Зелинский и Н. П. Дельцова Ber., **56**, 1716 (1923); Н. Д. Зелинский и Е. Г. Хохлова. Ber., **63**, 98 (1935)
5. R. P. Linstead and S. L. Thomas. J. Chem. Soc., **1940**, 1127
6. Б. А. Казанский и А. Л. Либерман Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 3, 265.
- 7 Koch и Steinbrink. Brennstoffch., **19**, 277 (1938).



Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Н. В. ЕЛАГИНА

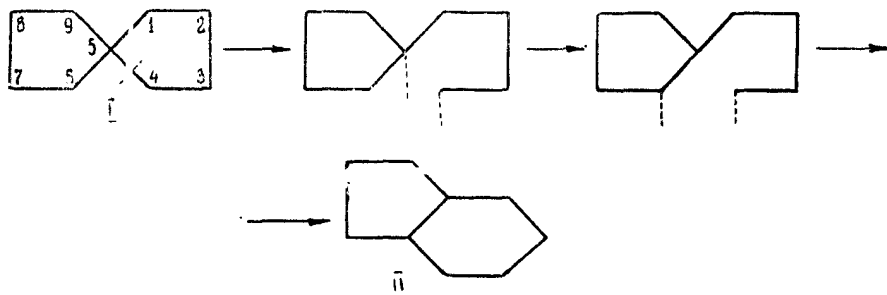
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРО-(4,5)-ДЕКАНА

В 1946 г. нами [1] были изучены каталитические превращения в присутствии платинированного угля спиро-(4,4)-нонана (I), углеводорода, состоящего из двух, лежащих во взаимноперпендикулярных плоскостях циклопентановых колец, связанных общим четвертичным атомом углерода



Проведенное нами исследование показало, что спиро-(4,4)-нонан в контакте с платинированным углем в атмосфере водорода при 300—305° претерпевает последовательное гидрогенизационное размыкание обоих пятичленных циклов с образованием гомологов циклопентана и изомеров нонана.

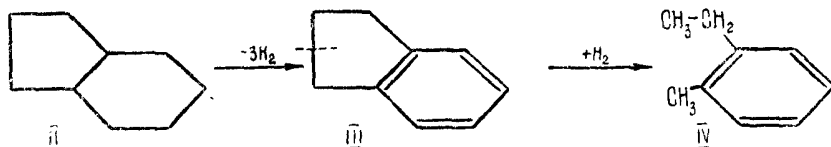
В условиях же дегидрогенизационного катализа при 305—310° спиро-(4,4)-нонан подвергается ароматизации. Основным продуктом ароматизации спиро-(4,4)-нонана является *o*-метилэтилбензол. Превращение спиро-(4,4)-нонана (I) в *o*-метилэтилбензол (IV) в условиях дегидрогенизационного катализа мы объясняем следующим образом. Сначала под каталитическим воздействием платины происходит изомеризация спиро-(4,4)-нонана (I) в бицикло-(3,4)-нонан [гидриндан (II)], которая может быть представлена следующей схемой:



Согласно этой схеме, вначале происходит разрыв связи между атомами углерода 4 и 5. Затем атом водорода от углеродного атома 6 мигрирует к

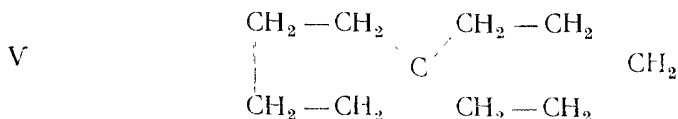
атому углерода 5, и, наконец, замыкается новая связь между углеродными атомами 4 и 6.

Образовавшийся бицикло-(0,3,4)-нонан (II) претерпевает дегидрогенизацию в гидринден (индан) (III), а последний гидрируется выделяющимся при реакции водородом, с расщеплением циклопентанового кольца, в *o*-метилэтилбензол (IV).

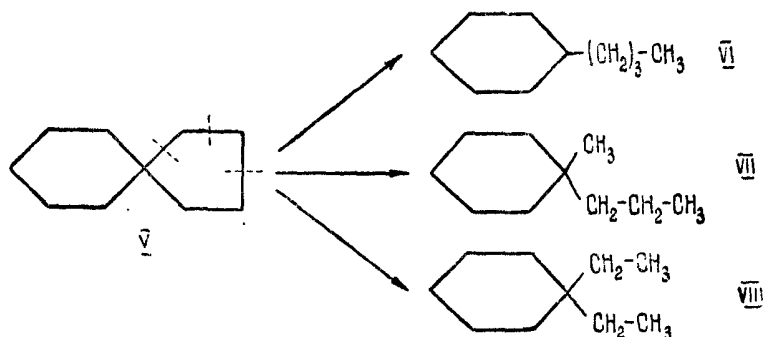


Превращение бицикло-(0,3,4)-нонана в *o*-метилэтилбензол в условиях гидрогенизационного катализа ранее наблюдалось М. Б. Туровой-Поляк [2].

В настоящей работе было изучено отношение к гидро- и дегидрогенизационному катализу спиро-(4,5)-декана (V) — бициклического углеводорода, в котором через четвертичный атом углерода связаны циклопентановое и циклогексановое кольца, расположенные во взаимноперпендикулярных плоскостях.



На основании наших исследований по каталитической гидрогенизации спиро-(4,4)-нонана можно было предположить, что спиро-(4,5)-декан в условиях гидрогенизационного катализа при 300° будет претерпевать следующие превращения. Сначала произойдет гидрогенизационное размыкание пятичленного цикла с образованием гомологов циклогексана: *n*-бутилциклогексана (VI), 1-метил-1-*n*-пропилциклогексана (VII) и 1,1-диэтилциклогексана (VIII).



n-Бутилциклогексан (VI) далее будет дегидрироваться в *n*-бутилбензол. 1-Метил-1-*n*-пропилциклогексан (VII) и 1,1-диэтилциклогексан (VIII) в условиях опыта также могут подвергаться ароматизации.

Проведенный нами опыт гидрогенизации спиро-(4,5)-декана над платинированным углем при 300—305° показал, что спиро-(4,5)-декан в этих условиях превращается в кипящую в широких пределах смесь углеводо-

родов, в которой в преобладающем количестве содержатся ароматические углеводороды. Из высшей фракции катализата нами был выделен нафталин.

В отдельном опыте было установлено, что спиро-(4,5)-декан претерпевает аналогичные превращения и при 250° , но при этой температуре процесс протекает со значительно меньшей скоростью.

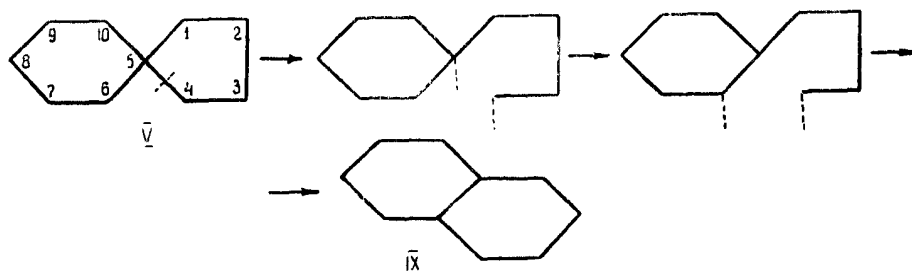
Мы считаем, что превращения спиро-(4,5)-декана при гидрогенизационном катализе при 300° сначала протекают по вышеприведенной схеме, а затем образующиеся в результате гидрогенизационного размыкания пятичленного цикла п.-бутилциклогексан и гем-замещенные гомологи циклогексана претерпевают ароматизацию.

Как будет явствовать из дальнейшего изложения, спиро-(4,5)-декан в условиях дегидрогенизационного катализа превращается в нафталин. Поэтому образование нафталина в опыте гидрогенизации спиро-(4,5)-декана при $300-305^{\circ}$ не являлось неожиданным.

Нас особенно интересовало исследовать поведение спиро-(4,5)-декана в условиях дегидрогенизационного катализа и выяснить, будет ли способен этот углеводород претерпевать ароматизацию. На основании результатов, полученных нами в опыте дегидрогенизации спиро-(4,4)-нонана, следовало полагать, что спиро-(4,5)-декан будет претерпевать ароматизацию и что продуктом ароматизации должен быть нафталин.

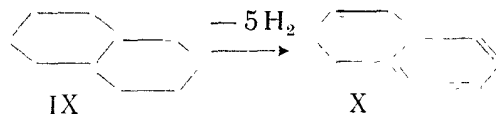
Мы нашли, что спиро-(4,5)-декан в контакте с платинированным углем в атмосфере углекислого газа при $305-310^{\circ}$ подвергается ароматизации. Продуктом реакции ароматизации спиро-(4,5)-декана является нафталин.

Образование нафталина (X) из спиро-(4,5)-декана (V) в условиях дегидрогенизационного катализа мы объясняем следующим образом. Сначала под влиянием платины происходит изомеризация спиро-(4,5)-декана (V) в бицикло-(0,4,4)-декан (декалин) (IX) по следующей схеме:



Согласно этой схеме, вначале разрывается связь между атомами углерода 4 и 5. Затем атом водорода от углеродного атома 6 мигрирует к атому углерода 5, и, наконец, замыкается новая связь между углеродными атомами 4 и 6.

Образовавшийся декалин (IX) претерпевает далее дегидрогенизацию в нафталин (X).



Водород, выделяющийся при дегидрогенизации декалина, может гидрировать исходный спиро-(4,5)-декан с образованием тех же продуктов, которые образуются при гидрогенизационном катализе спиро-(4,5)-декана.

Экспериментальная часть

Получение спиро-(4,5)-декана

Спиро-(4,5)-декан был получен путем каталитического разложения гидразона спиро-(4,5)-декан-6-она. Получение спиро-(4,5)-декан-6-она было описано нами ранее [3].

Гидразон спиро-(4,5)-декан-6-она

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещалось 60 г (0,39 г-мол) спиро-(4,5)-декан-6-она, 43,8 г (0,8 г-мол) 90%-ного гидразингидрата и 70 мл этилового спирта. Колба соединялась с обратным холодильником и нагревалась в течение 6 час. на масляной бане, температура которой поддерживалась при 120°. Затем спирт и не вошедший в реакцию гидразин отгонялись от реакционной смеси; под конец отгонки температура бани была поднята до 140°. Остаток в реакционной колбе насыщался твердым едким кали, и гидразон отделялся в делительной воронке от нижнего водного слоя. Гидразон высушивался свежесплавленным едким кали сначала на холоде, а затем при нагревании на масляной бане при 100°.

Получено 67,6 г гидразона спиро-(4,5)-декан-6-она, представляющего собой густое светложелтое масло.

Спиро-(4,5)-декан

Гидразон спиро-(4,5)-декан-6-она был подвергнут каталитическому разложению без предварительной его перегонки. В перегонную колбу емкостью 150 мл, соединенную с нисходящим холодильником и снабженную термометром, помещалось 67,6 г гидразона спиро-(4,5)-декан-6-она и добавлялся катализатор, состоящий из 3 г свежесплавленного едкого кали, растертого в порошок с 0,2 г платинированного угля. Смесь нагревалась на металлической бане (сплав Вуда), температура которой медленно повышалась. При температуре бани 140° стало заметным разложение гидразона. Углеводород почти полностью перешел при температуре бани 205—210°. Под конец опыта, который продолжался около 5 час., температура бани была поднята до 250°. Дестиллат был высушен сплавленным едким кали и вторично перегнан над свежим катализатором. Углеводород полностью отогнался при температуре бани 200—205°.

Дестиллат был 3 раза промыт 50%-ной уксусной кислотой, затем водой, 3%-ным раствором едкого кали, опять водой и высушен сплавленным поташом. Углеводород фракционировался над натрием.

Получено 29,1 г спиро-(4,5)-декана. Выход, в расчете на кетон, 53,4% от теории.

Константы спиро-(4,5)-декана следующие:

т. кип. 185—186° (769 мм); n_D^{20} 1,4698; d_4^{20} 0,8766. MR_D 43,94.

$C_{10}H_{18}$. Вычислено: MR_D 43,98

5,748 мг вещ.: 6,726 мг H_2O ; 18,343 мг CO_2

5,923 мг вещ.: 6,780 мг H_2O ; 18,885 мг CO_2

Найдено %: С 87,03, 86,96; Н 13,10, 12,81

$C_{10}H_{18}$. Вычислено %: С 86,87; Н 13,13.

Синтез спиро-(4,5)-декана был проведен нами 2 раза, причем образец этого углеводорода, полученный во втором случае, имел весьма близкие константы:

т. кип. 184,5 — 185,5° (763 мм); n_D^{20} 1,4708; d_4^{20} 0,8754. MR_D 44,09.

C₁₀H₁₈. Вычислено: MR_D 43,98.

Спиро-(4,5)-декан, впервые синтезированный Н. Д. Зелинским и П. И. Шуйкиным [4], обладал такими константами: т. кип. 185 — 186° (745 мм); n_D^{20} 1,4748; d_4^{20} 0,8877. MR_D 43,74.

Каталитическая гидроенизация спиро-(4,5)-декана

В опыт был взят спиро-(4,5)-декан с такими константами: т. кип. 184,5—185,5° (763 мм); n_D^{20} 1,4708; d_4^{20} 0,8754.

Катализатор — платинированный уголь с 20% платины, приготовленный восстановлением нанесенной на уголь хлорной платины формалином в щелочной среде.

Опыт проводился в стеклянной трубке с внутренним диаметром 12 мм, в которую помещался слой платинированного угля длиной 40 см.

25,4 г спиро-(4,5)-декана проводились над платинированным углем в токе водорода при 300—305° со скоростью 5 капель в 1 мин. Полученный катализат имел показатель лучепреломления n_D^{20} 1,4968.

После второго проведения катализата в тех же условиях его показатель лучепреломления был n_D^{20} 1,4982 и после третьего проведения n_D^{20} 1,4996.

16,1 г катализата фракционировались над натрием. Были получены следующие фракции:

1 фракция. 4,6 г; т. кип. 145—170° при 758 мм;
 n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8342.

6,923 мг вещ.: 22,467 мг CO₂; 7,180 мг H₂O

4,962 мг вещ.: 16,100 мг CO₂; 5,155 мг H₂O

Найдено %: С 88,52, 88,49; Н 11,60, 11,62

2 фракция. 4,4 г; т. кип. 170—180° при 758 мм;
 n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,8575.

8,498 мг вещ.: 27,557 мг CO₂; 8,753 мг H₂O

9,798 мг вещ.: 31,735 мг CO₂; 10,128 мг H₂O

Найдено %: С 88,44, 88,35; Н 11,53, 11,57

3 фракция. 3,5 г; т. кип. 180—190° при 758 мм;
 n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,8813.

6,310 мг вещ.: 20,508 мг CO₂; 6,400 мг H₂O

3,410 мг вещ.: 11,063 мг CO₂; 3,475 мг H₂O

Найдено %: С 88,63, 88,77; Н 11,35, 11,42

4 фракция. 2,5 г; т. кип. 190—200° при 758 мм.
 n_D^{20} 1,5245; d_4^{20} 0,9356.

6,595 мг вещ.: 21,527 мг CO₂; 6,199 мг H₂O

6,353 мг вещ.: 20,742 мг CO₂; 6,123 мг H₂O

Найдено %: С 89,03, 89,05; Н 10,77, 10,80

Фракция 190—200° обладала характерным запахом нафталина. При взбалтывании этой фракции с водным раствором пикриновой кислоты образовался пикрат желтого цвета. После перекристаллизации из этилового спирта пикрат имел т. пл. 148—149°. Смешанная проба с пикратом нафталина (т. пл. 149°) расплавилась без депрессии.

Каталитическая ароматизация спиро-(4,5)-декана

Для опыта был взят спиро-(4,5)-декан со следующими константами: т. кип. 185—186° (769 мм); n_D^{20} 1,4698; d_4^{20} 0,8766.

Катализатор — платинированный уголь с 10% платины, полученный путем восстановления нанесенной на уголь хлорной платины формалином в щелочной среде.

Опыт проводился в стеклянной трубке с внутренним диаметром 10 мм. Длина слоя платинированного угля 25 см.

Спиро-(4,5)-декан в количестве 10 г проводился над платинированным углем в слабом токе углекислого газа при 305—310° со скоростью 5 капель в мин. Коэффициент лучепреломления катализата был n_D^{20} 1,4806. После второго проведения катализата в тех же условиях коэффициент лучепреломления его повысился до n_D^{20} 1,4903. При повторных контактированиях коэффициент лучепреломления катализата изменялся следующим образом: n_D^{20} 1,5005; 1,5108; 1,5160.

На холодных частях каталитической трубки собралось небольшое количество бесцветных кристаллов. Катализат, полученный после пятого контактирования, состоял из жидкой части и кристаллического вещества. Кристаллы были отфильтрованы. Жидкая часть катализата при охлаждении (лед и поваренная соль) частично закристаллизовалась. Кристаллы отфильтровывались, соединялись с кристаллами, полученными ранее, и перекристаллизовывались из этилового спирта. Т. пл. 80°. Смешанная проба плавления с нафталином депрессии не дала.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г

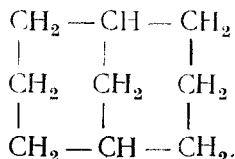
Литература

1. Н. Д. Зелинский и Н. В. Елагина. ДАН, **52**, 227 (1946).
2. М. Б. Турова-Поляк. ЖОХ, **6**, 947 (1936).
3. Н. Д. Зелинский и Н. В. Елагина. ДАН, **49**, 591 (1945).
4. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин. ЖРХО, **61**, 2245 (1929).

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и П. Г. ИВАНОВ

СИНТЕЗ БИЦИКЛОНОНАНА И ОТНОШЕНИЕ ЕГО К ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

В связи с изучением отношения бициклических углеводов к дегидрогенизационному катализу [1] представлялось интересным выяснить, как будет вести себя бициклононан в контакте с платиной. Сравнительная легкость образования, а также устойчивость его производных объясняются тем, что пространственная формула бициклононана допускает такое расположение 9 атомов углерода, при котором полностью отсутствует напряжение:

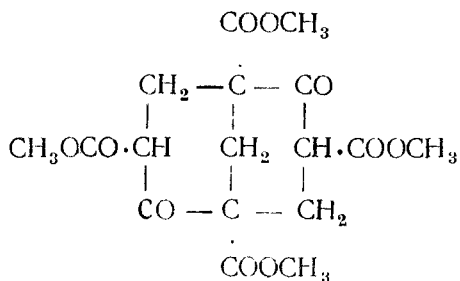


Синтез бициклононана был впервые осуществлен Меервейном [2], получившим этот углеводород сложным синтетическим путем. Строение полученного углеводорода достаточно надежно обосновано автором при исследовании различных химических превращений.

В нашей работе при синтезе таких промежуточных продуктов, как бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбоновый эфир, диметилвый эфир бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбоновой-1,3,5,7 кислоты (I), бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6, мы, с небольшими отклонениями, пользовались методикой Меервейна. В дальнейшем из бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6 мы получили не описанный ранее бицикло-(1,3,3)-нонандигидразон-2,6 и от него при помощи реакции Кижнера перешли к бициклононану. Физико-химические свойства полученного нами углеводорода полностью совпадали со свойствами углеводорода, описанного Меервейном.

Экспериментальная часть

Синтез бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбонового эфира

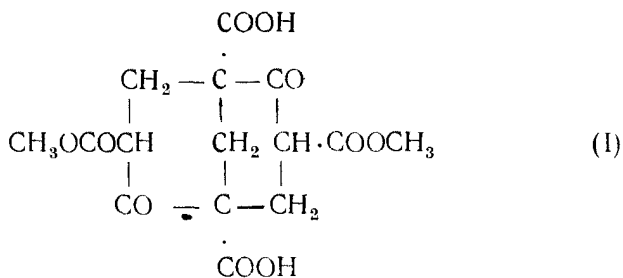


Смесь 132 г (4 г-мол) малонового эфира и 60 г (3 г-мол) 40%-ного формальдегида охлаждалась до 0°. В смесь затем вводились 2,5 г пиперидина и спирт до получения прозрачного раствора. Раствор выдерживался 12 час. при 0°, 24 часа при комнатной температуре и 48 час. в термостате при 36°. Продукт реакции промывался водой, разбавленной серной кислотой, снова водой и высушивался над сернистым натрием. От высушенного продукта реакции в вакууме отгонялись спирт и непрореагировавший эфир. После отгонки примесей в колбе оставался густой прозрачный продукт реакции, состоящий из смеси 2 г-мол метиленмономалянового и 1 г-мол метилендималянового эфиров.

220 г продукта конденсации смешивались с метилатом натрия (352 мл сухого метанола и 28,6 г натрия) и нагревались в течение 8 час. на водяной бане в колбе с обратно поставленным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. После этого из реакционной смеси отгонялись метанол и метиловый эфир угольной кислоты. Затвердевший остаток растворялся в ледяной воде. Из полученного раствора эфиром извлекались нейтральные составные части, а затем при пропускании углекислоты осаждался бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбонный эфир. Иногда он выпадал уже при извлечении нейтральных составных частей.

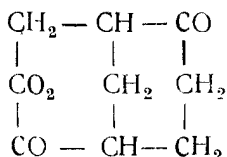
Кристаллический эфир отфильтровывался, промывался водой и выкристаллизовывался из бензола. При перекристаллизации из спирта получалось 30 г (22% теоретич. выхода) кристаллического эфира. Т. пл. 163°. Т. пл. по Меервейну [1] 163°.

Получение диметилового эфира бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбонной-1,3,5,7 кислоты (I)



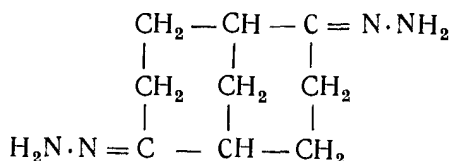
10 г бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбонного эфира нагревались с 20 г кристаллического гидрата окиси бария $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ и 100 мл воды в течение 1 часа при 105° и сильным перемешивании. Выпавшая бариевая соль отфильтровывалась, промывалась водой и разлагалась 0,8 н. соляной кислотой. Выделяющаяся кристаллическая кислота отфильтровывалась, промывалась водой и перекристаллизовывалась из спирта. Выход 95% от теоретического. Выход снижался при разложении бариевой соли концентрированной или очень разбавленной соляной кислотой. Т. пл. кислоты (с выделением CO_2) 202—203°. По данным Меервейна, т. пл. 205—207° (с выделением CO_2).

Получение бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6



10 г диметилового эфира бицикло-(1,3,3)-нонандион-2,6-тетракарбонной-1,3,5,7-кислоты (I) смешивались с 8 мл воды в кварцевой колбе и помещались в автоклав с 125 мл воды, который затем нагревался до 200° при давлении в 10 атм. в течение 30 мин. Остывший до 60° автоклав вскрывался, горячий водный раствор бициклононандиона сливался в стакан, в котором он и закристаллизовывался при охлаждении. Выход в кварцевой посуде — количественный; в посуде из простого стекла шло более глубокое расщепление с выделением смолы и угля. Бициклононандион перекристаллизовывался из бензола. Т. пл. 141°. По данным Меервейна, т. пл. 141°.

Получение бицикло-(1, 3, 3)-нонандигидразона-2,6



Получение бицикло-(1,3,3)-нонандигидразона-2,6 проводилось с насыщенным раствором бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6 в сухом метиловом спирте. 10 г бицикло-(1,3,3)-нонандиона-2,6 растворялись в метиловом спирте и охлаждались до 0°. После охлаждения в реакционную смесь вводились 7,5 г гидразингидрата. Реакционная смесь нагревалась 3 часа на кипящей водяной бане с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. После этого спирт и избыток гидразингидрата отгонялись в вакууме (на кипящей водяной бане). После отгонки спирта и гидразингидрата выкристаллизовывался бицикло-1,3,3-нонандигидразон-2,6 (не описан в литературе). По реакции Кижнера мы осуществили перевод его в бициклононан. Меервейн получил бициклононан разложением бицикло-(1,3,3)-нонандисемикарбазона по методике Кижнера — Вольфа.

Разложение бицикло-(1,3,3)-нонандигидразона-2,6

Разложение производилось в колбе Вюрца, соединенной с несколькими сильно охлажденными приемниками, обеспечивающими быструю конденсацию выделяющегося в вакууме бициклононана. Бицикло-(1,3,3)-нонандигидразон-2,6 растирался в тонкий порошок и смешивался с небольшим количеством истолченного едкого кали с небольшим количеством платинированого угля. Смесь вводилась в колбу Вюрца, которая затем соединялась с системой охлажденных приемников. После этого включался вакуумный насос и начинался осторожный обогрев колбы. Около 100° внезапно началось разложение дигидразона, которое протекало бурно и заканчивалось в несколько секунд. В приемники отгонялся кристаллический бициклононан с примесью жидкого дестиллата; из дестиллата бициклононан извлекался спиртом. Спиртовой раствор бициклононана затем перегонялся. Бициклононан весь отгонялся с первой небольшой порцией спирта и поступал в приемник с водой, где и выделялся в виде белоснежной массы, очень трудно фильтрующейся. Бициклононан извлекался из воды эфиром; эфирный раствор промывался водой и высушивался над сернокислым натрием. Затем эфир отгонялся, а бициклононан нагревался 2 часа над металлическим натрием и после этого сублимировался. Выход 40% от теоретического. В заплавленном капилляре бициклононан начинал плавиться при 140°. По Меервейну, би-

циклононан, перекристаллизованный из ледяной уксусной кислоты или из метилового спирта, плавится при 145—146°. Другие свойства полученного нами препарата бициклононана совпадали с приведенными Меервейном.

Дегидрогенизация бициклононана

Прибор для дегидрогенизации представлял собой стеклянную трубку диаметром 1 см. В средней части трубки 30 см ее заполнялось слоем платинированного угля. На концах трубки имелись стандартные шлифы для присоединения колбочек, объемом 20—25 мл. Колбочки в процессе работы можно было менять местами для повторного проведения над катализатором. При нагревании маленькой электрической печью до температуры сублимации бициклононана последний в токе водорода вводился в трубку с катализатором, нагретым до 310°. Катализат собирался в приемник, охлажденный до —18°.

Бициклононан нагревался в колбе до 120°; за 10 часов над катализатором проводилось 8 г бициклононана. При такой подаче бициклононана в трубку с катализатором в приемник поступала жидкая часть катализата и неизменный бициклононан, который частью закристаллизовывался на холодных стенках трубки. При осторожном обогреве другой маленькой электрической печью он снова сублимировался и поступал в приемник. Из приемника весь катализат перегонялся в колбу, которая затем снималась, переносилась на шлиф передней части трубки, и катализат повторно пропускался над платинированным углем в прежних условиях.

Из катализата, полученного после трехкратного проведения над платинированным углем, посредством фракционировки было выделено 1,5 мл углеводорода, перегоняющегося при 155—159°.

$$n_D^{20} 1,4872; d_4^{20} 0,8898 \cdot MR_D 38,82$$

$$C_9H_{12}. \text{ Вычислено: } MR_D 40,16$$

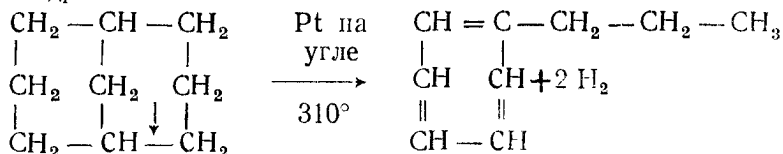
Выделенный углеводород подходит по константам к *n*-пропилбензолу: т. кип. 158° (760 мм); $n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 0,8617$.

Расхождение в константах, возможно, вызвано тем, что нам не удалось нацело освободиться от незначительной примеси бициклононана к полученному углеводороду. Поэтому мы произвели идентификацию нашего углеводорода получением из него пентабромпропилбензола.

Полученный по обычной методике и перекристаллизованный из спирта пентабромид плавился при 96° и представлял собой пентабромпропилбензол. По литературным данным, пентабромпропилбензол плавится при 96—97°.

Кристаллическая часть катализата состояла из неизменного бициклононана.

Таким образом, бициклононан при контакте с платиной на угле при 310° дегидрируется с трудом с разрывом одного из циклов. Образование *n*-пропилбензола из бициклононана в условиях дегидрогенизационного катализа имело место в результате замыкания одного из двух гексаметиленовых ядер бициклононана, с одновременно протекающей дегидрогенизацией второго ядра:



Из приведенной схемы реакции следует, что наряду с расщеплением цикла и дегидрогенизацией одновременно протекает и гидрогенизация боковой цепи.

Выводы

1. Установлено, что бициклононан может быть получен разложением бицикло-(1,3,3)-нонандигидразона-2,6 по реакции Кижнера.

2. Исследовано отношение бициклононана к дегидрогенизационному катализу в присутствии платинированного угля при 310°. Установлено, что в этих условиях бициклононан дегидрируется с трудом, причем дегидрогенизации подвергается одно из гексаметиленовых ядер с одновременным размыканием другого гексаметиленового ядра и гидрированием радикала, что приводит к образованию н.-пропилбензола.

*Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра органического катализа*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

Литература

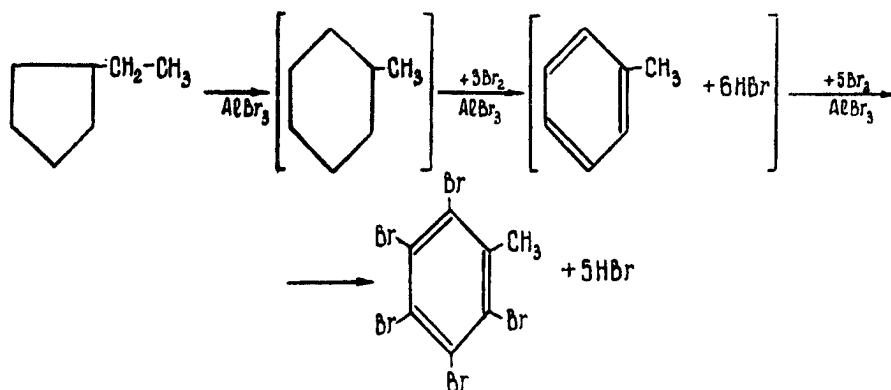
1. Н. Д. Зелинский. *Ber.*, **44**, 3122 (1911); **45**, 367, 3678 (1912); **56**, 1250 (1923)
2. Н. Меервейн. *Lieb. Ann.*, **398**, 196 (1913).

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ, Р. Я. ЛЕВИНА, Ю. К. ЮРЬЕВ, П. А. АКИШИН,
В. А. ТРОНОВА и Е. П. СМЫСЛОВА

ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОПАРАФИ- НОВ И ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

В 1905 г. одним из нас [1] была впервые осуществлена изомеризация циклопентанового углеводорода в циклогексановый при действии галоидной соли алюминия: этилциклопентан, прибавляемый по каплям к сильно охлажденной смеси брома с бромистым алюминием, нацело давал пербромид толуола (пентабромтолуол).

Таким образом, этилциклопентан под влиянием бромистого алюминия претерпевал изомеризацию в метилциклогексан, а этот последний при действии брома в присутствии бромистого алюминия давал пентабромтолуол*.



В описании этой реакции было отмечено: «При данной реакции, следовательно, мы видим изомеризацию этилпентаметиленового цикла в цикл метилгексаметилена, ароматическим производным которого является пентабромтолуол».

Эта реакция, о которой было сделано лишь краткое сообщение в журнале Русского физико-химического общества, долгое время оставалась неиспользованной, даже забытой и многие авторы пытались осуществить обратную

* Образование пербромидов ароматических углеводородов из углеводородов ряда циклогексана при действии на них брома в присутствии бромистого алюминия является известной реакцией Г. Г. Густавсона [2].

реакцию, т. е. изомеризацию шестичленных циклопарафинов в пятичленные.

А между тем описанная реакция убедительно показывала, что работа Ашана [3] по изомеризации циклогексана в метилциклопентан строилась на неправильной предпосылке, безоговорочно и прямолинейно основывавшейся на выводах теории напряжения.

Кольцо циклогексана более устойчиво к действию столь энергичного реагента, как безводный хлористый алюминий, и менее реакционноспособно в этих условиях.

28 лет спустя после открытия изомеризации этилциклопентана в метилциклогексан, появилось сообщение о том, что метилциклопентан (150 мл) при 30-часовом нагревании (на водяной бане) с хлористым алюминием (50г $AlCl_3 + 1,3$ мл воды) изомеризуется в циклогексан (на 50%). Поскольку изомеризация циклогексана в метилциклопентан протекала в тех же условиях лишь на 22,8%, авторы работы сделали правильный вывод, что циклогексановое кольцо более стабильно к действию хлористого алюминия, чем кольцо циклопентана [4], но ни единым словом не обмолвились о работе Н. Д. Зелинского и И. О. Паппе [1], уже давно определившей основное направление изомеризации циклопарафиновых углеводородов под действием галогидных солей алюминия, как переход в устойчивый шестичленный цикл.

В 1934 г. реакция Н. Д. Зелинского была воспроизведена Е. М. Тарасовой [5] с 1,2-метилэтилциклопентаном: при бромировании этого углеводорода в присутствии бромистого алюминия был получен тетрабромпаракилол.

В 1934—1936 гг. Ю. К. Юрьев и Р. Я. Левина, изучая крекинг дифенила [6] и дициклогексила [7] в присутствии безводного хлористого алюминия, установили, что изомеризация в углеводороды ряда циклопентана, с трудом протекающая для самого циклогексана, еще с большим трудом протекает для его гомологов.

Это положение было исчерпывающе обосновано и подтверждено при обсуждении результатов, полученных при крекинге дициклопентила в присутствии хлористого алюминия [8].

Моноциклические пентаметиленовые углеводороды, которые образовывались при таком крекинге дициклопентила, изомеризовались с расширением цикла и давали углеводороды ряда циклогексана. Крекинг-продукт из дициклопентила состоял на 35,5% из циклогексановых углеводородов, тогда как крекинг-продукт, полученный из дициклогексила, содержал только 12,4% циклопентановых углеводородов, которые сосредоточивались в легких фракциях.

При анализе состава фракций, выделенных из крекинг-продуктов дициклопентила и дициклогексила, было с несомненностью установлено, что высшие гомологи циклопентана легче и с большей полнотой изомеризуются в циклогексановые углеводороды, чем метилциклопентан—первый гомолог, способный к такой изомеризации с увеличением числа углеродных атомов в цикле. Так, фракция 60—95° крекинг-продукта дициклопентила содержала лишь 13,5% циклогексановых углеводородов, тогда как во фракции 95—122° (где возможно присутствие этилциклопентана, изомерных диметилциклопентанов и 1,2-метилэтилциклопентана) содержание циклогексановых углеводородов достигало 67,5%, во фракции 122—150° составляло 53% и во фракции 150—180° снижалось до 30,5%. Обратное явление в ряду циклогексана: во фракции 73—95° крекинг-продукта дициклогексила содержалось 32% циклопентановых углеводородов, во фракции 118—122° — 8%, а во

фракции 122—135° сумма циклопентановых и парафиновых углеводородов составляла всего лишь 5%*.

Работы по крекингу дифенила, дициклогексила и дициклопентила в присутствии хлористого алюминия явились убедительной иллюстрацией реакции Н. Д. Зелинского — изомеризации пятичленного цикла в шести-членный — и позволили установить некоторые основные закономерности в поведении карбоциклических систем бензола, циклогексана и циклопентана при действии на них хлористого алюминия:

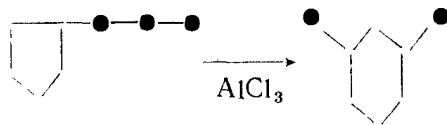
1. «Сравнение устойчивости колец циклогексана и циклопентана по отношению к изомерирующему действию $AlCl_3$ приводит к выводу о большей устойчивости циклогексанового кольца, так как в крекинг-продукте дициклогексила содержалось только 12,4% пентаметиленовых углеводородов, тогда как крекинг-продукт дициклопентила на 35,5% состоял из гексаметиленовых углеводородов» [8].

2. «Высшие гомологи циклопентана легче изомеризуются в циклогексановые углеводороды, чем первый член ряда — метилциклопентан, способный претерпевать такую изомеризацию, связанную с увеличением числа углеродных атомов в цикле» [8].

3. «Гексаметиленовые углеводороды не являются теми соединениями, которые при крекинге с $AlCl_3$ нефтяных продуктов дают начало ароматическим углеводородам; веществами, из которых образуются при крекинге с $AlCl_3$ ароматические углеводороды, являются, повидимому, только сами ароматические углеводороды, нафталин, антрацен и неполные гидриды конденсированных углеводородов» [7].

Последующие работы полностью подтвердили эти выводы.

В 1939 г. М. Б. Туровой-Поляк и сотр. [10] было показано, что этилциклопентан при действии на него безводного хлористого алюминия практически нацело изомеризуется в метилциклогексан, *n*-пропилциклопентан — в 1,3- и 1,4-диметилциклогексаны, *n*-бутилциклопентан — в 1,2,4-триметилциклогексан; изопропилциклопентан изомеризуется в 1,3- и 1,4-диметилциклогексан, *n*-амилциклопентан — в смесь тетраметилциклогексанов, 1,2-диметилциклопентан — в метилциклогексан [11]:



Работы по крекингу дифенила [6], дициклогексила [7] и дициклопентила [8] были опубликованы в 1934—1937 гг., причем в них указывалось, что изомеризация этилциклопентана в метилциклогексан под влиянием безводной галоидной соли алюминия была описана Н. Д. Зелинским еще в 1905 г. Поэтому нельзя пройти мимо того весьма странного факта, что в обширной монографии Томаса [12], изданной в 1941 г., в разделе «Изомеризации парафинов и циклопарафинов» ни слова нет ни об этой работе Н. Д. Зелинского [1], ни о работе Е. М. Тарасовой [5], ни о работах Ю. К. Юрьева и Р. Я. Левиной [7,8]. Изложение раздела начинается не с работы Н. Д. Зелинского, а с появившейся на 28 лет позже работы Неническу [4] после чего приводятся данные из работ, опубликованных в 1939 г. М. Б. Туровой-Поляк и американскими авторами. По небрежности автора монографии ци-

* Состав фракций из крекинг-продуктов дициклопентила и дициклогексила изучался при помощи дегидрогенизационного катализа Н. Д. Зелинского [9] в соединении с анилиновым методом.

таты о работах по крекингу дициклогексила [7] и дициклопентила [8] в присутствии $AlCl_3$, а также действию этого реагента на цис-декагидронафталин [14] оказались помещенными в таблице раздела «Действие $AlCl_3$ на ароматические углеводороды» (?), причем ссылки на работы в этой таблице перепутаны.

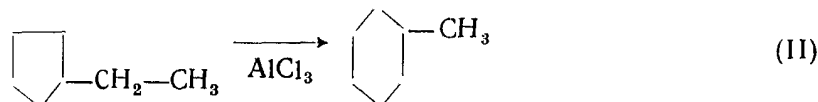
Отметим еще, что Пинес [13], описывая изомеризацию этил-, н.-пропил-, изопропил-, вторично- и третичнобутилдициклопентанов, дает ссылку на работу Е. М. Тарасовой, но не цитирует вовсе работ Н. Д. Зелинского [1], Ю. К. Юрьева и Р. Я. Левиной [6,7,8], а между тем все эти работы явились руководящими при правильного решения проблемы изомеризации пятичленных циклопарафиновых углеводородов в шестичленные.

В настоящей работе ставилась цель изучить возможность изомеризации пяти- и шестичленных простейших гетероциклических соединений и в связи с этим предварительно сравнивалось изомеризирующее действие различных безводных галогенидов металлов — хлористого цинка, фтористого бора, хлористого алюминия, хлорного железа, хлорного олова — на циклопарафиновые углеводороды. Степень изомеризации (в объемных %) устанавливалась по спектрам комбинационного рассеяния света полученных продуктов реакции. Для определения изомеризирующей способности указанных галогенидов были взяты два углеводорода, изомеризирующиеся в одном направлении под действием $AlCl_3$, но в различной степени и были изучены:

I. Обратимая изомеризация — метилдициклопентан \rightleftharpoons циклогексан, в которой состояние равновесия устанавливается при наличии 25% метилдициклопентана и 75% циклогексана в реакционной смеси



II. Изомеризация этилдициклопентана в метилдициклогексан — реакция, протекающая под действием хлористого алюминия практически нацело



Зная теплоты образования ΔH° и энтропии S° исходных и образующихся соединений и считая их (в первом приближении) не зависящими от температуры, легко рассчитать константы равновесия для обратимых реакций I и II, а из них — равновесные концентрации, т. е. выходы продуктов реакций [15]

$$\lg K_{P, T} \cong - \frac{\Delta H^\circ_{298,16}}{4,576 \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ_{298,16}}{4,576}$$

Согласно литературным данным [15], ΔH° и S° для компонентов I и II реакций имеют следующие значения:

метилдициклопентан (ж): $\Delta H^\circ = -33080 \text{ кал/моль}$; $S^\circ = 59,22 \text{ кал/моль, град.}$

циклогексан (ж): $\Delta H^\circ = -37\,340$ кал/моль; $S^\circ = 48,84$ кал/моль, град.
 этилциклопентан (ж): $\Delta H^\circ = -39\,080$ кал/моль; $S^\circ = 67,1$ кал/моль град.
 метилциклогексан (ж): $\Delta H^\circ = -45\,450$ кал/моль; $S^\circ = 59,25$ кал/моль, град.

Тогда для указанных реакций I и II изомеризации циклопарафиновых углеводородов расчет дает следующие выходы продуктов реакций:

I	80°C;	$K_p \cong 2,34$;	выход	циклогексана	70% ($\pm 5\%$)
	84°C;	$K_p \cong 2,19$;	»	циклогексана	69% ($\pm 5\%$)
II	20°C;	$K_p \cong 107,2$;	»	метилциклогексана	100%
	101°C;	$K_p \cong 100$;	»	метилциклогексана	99%
	110°C;	$K_p \cong 81,3$;	»	метилциклогексана	98,8%

Сравнительные данные по изомеризирующему действию галогидных солей металлов на циклопарафиновые углеводороды, приведенные в табл. 1 и 2 экспериментальной части, показывают:

1. Хлористый алюминий является наиболее энергичным агентом, вызывающим изомеризацию пятичленных циклопарафинов в шести-членные. При действии его на этилциклопентан при комнатной температуре и при нагревании изомеризация в метилциклогексан протекает нацело: полученный катализат, по данным спектроскопического исследования, совсем не содержит исходного углеводорода.

Действие $AlCl_3$ на метилциклопентан, как известно, приводит к смеси метилциклопентана и циклогексана, в которой содержится около 50% неизмененного метилциклопентана. Теоретически вычисленное состояние равновесия было достигнуто лишь тогда, когда исходили из циклогексана: катализат содержал 25% метилциклопентана и 75% циклогексана.

Этими фактами подчеркивается трудность, с какой изомеризуется метилциклопентан — первый из ряда циклопентановых углеводородов, способный к изомеризации с расширением цикла.

2. Хлорное железо является менее энергичным, чем $AlCl_3$ агентом изомеризации пятичленных циклопарафинов в шести-членные. Из данных табл. 1 видно, что этилциклопентан при действии на него $FeCl_3$ (на холоду и при нагревании) нацело изомеризуется в метилциклогексан. Однако более трудно изомеризирующийся метилциклопентан совершенно не поддается изомеризирующему действию этого катализатора и лишь значительно разрушается при нагревании.

Различие в действии $AlCl_3$ и $FeCl_3$ видно также из данных табл. 2: циклогексан, на 25% изомеризирующийся под действием $AlCl_3$, не изомеризуется совсем в метилциклопентан при нагревании с $FeCl_3$, но сильно разрушается.

3. Хлорное олово лишь в незначительной мере изомеризует этилциклопентан в метилциклогексан (3%) и не действует совсем на последний.

4. Фтористый бор при насыщении им этилциклопентана (при -20°) слабо изомеризует его в метилциклогексан (6%).

5. Хлористый цинк не оказывает никакого изомеризирующего действия, но вызывает образование продуктов уплотнения.

Основываясь на полученных данных, мы при попытке изомеризовать гетероциклические соединения пользовались хлористым алюминием как наиболее активным агентом изомеризации циклопарафинов. Мы изучали действие $AlCl_3$ на α -метилфуранидин (α -метилтетрагидрофуран), α -метилтиофан, тетрагидротиопиран и установили, что ни одно из этих гетероцик-

лических соединений не претерпевало изомеризации и лишь в большей или меньшей степени подвергалось разрушению.

α -Метилпиррол при действии на него $AlCl_3$ при 40—45° давал в основном пиррольную смолу и небольшое количество пиррола, образующегося в результате дезалкилирования.

Экспериментальная часть

Опыты по изомеризации пяти- и шестичленных циклопарафиновых углеводородов (метилциклопентана, этилциклопентана, циклогексана, метилциклогексана) и гетероциклических соединений (α -метилфуранидина, α -метилтиофана, α -метилпиррола, тетрагидротиопирана) проводились при энергичном перемешивании реакционной смеси.

Углеводороды и гетероциклические соединения, вводившиеся в реакцию, обладали константами, вполне совпадающими с приведенными в литературе:

	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}
Метилциклопентан . . .	71 (750 мм)	1,4094	0,7471
Этилциклопентан . . .	102,8 — 103,5 (762 мм)	1,4212	0,7656
Циклогексан	80,6 — 80,8 (755 мм)	1,4265	0,7786
α -Метилфуранидин . .	79 — 80 (748 мм)	1,4022	0,8507
α -Метилтиофан	130,5 — 131,5 (758 мм)	1,4920	0,9548
α -Метилпиррол	148,5 — 150 (755 мм)	1,5027	0,9299
Тетрагидротиопиран . .	139,5 — 140,5 (766 мм)	1,5039	0,9761

Галоидные соли металлов — хлористый цинк, фтористый бор, хлористый алюминий, хлорное железо, хлорное олово — применялись в безводном состоянии. По окончании опыта реакционная смесь обрабатывалась водой, продукт реакции отделялся или извлекался эфиром, промывался водой, 2н. раствором едкого натра, снова водой, высушивался и перегонялся из колбы с высоким узким дефлегматором.

Соотношение реагентов в смеси, условия проведения реакции, а также полученные результаты приводятся в табл. 1 и 2.

Близость констант исходных веществ и получающихся в результате изомеризации обуславливает трудности разделения компонентов реакционной смеси, а также их идентификацию. Это побудило нас производить определение состава полученных катализаторов при помощи метода комбинационного рассеяния света.

Методика качественного и количественного анализа углеводородных смесей при помощи спектров комбинационного рассеяния света хорошо разработана [17].

В настоящей работе наряду с качественным анализом был применен метод так называемого полуколичественного анализа для приближенной оценки процентного содержания компонентов в смеси. Этот метод, основанный на визуальной оценке почернения, но с использованием данных точных фотометрических измерений интенсивности линий чистых соединений, дает ошибку порядка $\pm 20\%$ от измеряемой величины [18].

Качественный состав катализатора устанавливался нахождением и идентификацией соответствующих линий с линиями спектров индивидуальных веществ. Для определения количественного содержания углеводородных

Таблица 1

Изомеризация с расширением цикла

№ опыта	Температура опыта в °С	Продолжительность в часах	Исходные вещества		Агенты изомеризации		Продукты реакции				% изомеризации			
			название	количество в долях г-мол	формула	количество в г	константы		выход					
							в г	в долях г-мол	т. кип., в °С	20 n _D		20 d ₄	в г	в %
1	100	6	Этилциклопентан	7,0	0,068	AlCl ₃	3,06	0,023	98—99,2 (740 мм)	1,4200	0,766	3,70	53,5	100,0
2	100	8	То же	34,0	0,33	FeCl ₃	57,0	0,34	99—101 (750 мм)	1,4230	0,767	11,0	32,5	100,0
3	20	21	»	12,0	0,117	FeCl ₃	13,0	0,08	100—101 (758 мм)	1,4228	0,765	10,0	83,0	100,0
4	20	21	Метилциклопентан	7,5	0,089	FeCl ₃	6,5	0,04	70,2—71 (749 мм)	1,4096	0,7465	6,4	85,0	Не изомеризуется
5	70—75	8	То же	6,4	0,076	FeCl ₃	5,6	0,034	71—72 (754 мм)	1,4072	0,747	4,0	62,5	»
6	100	8	Этилциклопентан	34,0	0,33	SnCl ₄	104,2	0,4	101 (765 мм)	1,4200	0,765	26,0	82,0	3,0
7	100	12	То же	8,0	0,078	ZnCl ₂	15,0	0,109	100—102,5 (750 мм)	1,4200	—	1,0	12,5	Не изомеризуется
8	—20	51	»	17,5	0,171	BF ₃	32,2	0,48	100—102,5 (740 мм)	1,4200	0,765	15,0	85,5	6,0
9	20	18	α-Метилфуранидин	21,5	0,25	AlCl ₃	33,3	0,25	78—79 (757 мм)	1,4022	0,8504	16,8	81,5	Не изомеризуется
10	60	12	То же	25,0	0,3	AlCl ₃	6,0	0,045	78—80 (756 мм)	1,4027	0,8506	16,9	68,0	»
11	90	10	α-Метилтиофан*	21,5	0,21	AlCl ₃	6,5	0,05	129—131 (756 мм)	1,4908	0,948	11,8	55,0	»
12	40—45	10	σ-Метилпиррол	25,0	0,31	AlCl ₃	5,0	0,04	129—131,5 (755 мм)	1,5040	0,9477	1,7	8,2	Получены пиррол и пиррольная смола

* При нагревании выше 90° наблюдается выделение сероводорода.

Таблица 2

Изомеризация с сужением цикла

№ опыта	Температура опыта в °С	Продолжительность в часах	Исходные вещества			Агенты изомеризации			Продукты реакции					% изомеризации
			название	количество		формула	количество		константы			выход		
				в г	в долях г-мол		в г	в долях г-мол	т. кип в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	в г	в %	
13	80—84	8	Циклогексан	25,0	0,3	AlCl ₃	13,4	0,1	65—80 (753 мм)	1,4210	0,768	20,59	82,0	25,0
14	80—84	8	»	12,0	0,14	FeCl ₃	12,0	0,15	70—81 (745 мм)	1,4242	0,772	5,5	45,8	Не изомеризуется
15	80—84	9,5	»	21,0	0,25	SnCl ₄	65,0	0,25	75—78,5 (739 мм)	1,4260	0,777	18,5	88,1	»
16	80—84	14	»	20,0	0,238	ZnCl ₂	34,0	0,25	50—78 (747 мм)	1,4251	0,774	8,5	42,5	»
17	20	12	Тetraгидропиран	21,8	0,21	AlCl ₃	5	0,04	138—141 (745 мм)	1,5010	0,9751	17,1	83,5	»
18	90—95	10	Тetraгидропиран*	19,2	0,19	AlCl ₃	6,3	0,05	137,5—140 (735 мм)	1,5020	0,9754	10,7	55,5	»

* При 100° наблюдается выделение сероводорода.

компонентов катализата использовались наиболее интенсивные линии спектров по данным П. А. Бажулина [19]:

для метилциклопентана . . .	890 (45) *
» этилциклопентана . . .	892 (29)
» циклогексана	802 (250)
» метилциклогексана . . .	768 (107) и 443 (32)

Для определения качественного состава катализатов, содержащих гетероциклические соединения, снимались спектры индивидуальных веществ и с ними сравнивались спектры катализатов. Спектры снимались на стеклянном трехпризменном спектрографе Цейсса со средней камерой (средняя дисперсия в области 4358—4916 Å составляет 37,2 Å /мм)**.

В качестве источника света использовались три ртутные лампы ПРК-2, смонтированные в горизонтальном осветителе конструкции П. П. Шорыгина.

Спектр комбинационного рассеяния возбуждался линией 4358 Å (светофильтр с KNO_3). Работа проводилась на пластинках Агфа с чувствительностью ~ 1400 по Х. Д. Экспозиция составляла 1 ч. 15 м.

Определение частот в спектре образца производилось интерполированием по линиям железного спектра, снимавшегося каждый раз рядом со спектром комбинационного рассеяния.

Выводы

В результате изучения изомеризующего действия на пяти- и шестичленные циклопарафины ряда безводных галоидных солей — хлористого алюминия, хлорного железа, фтористого бора, хлорного олова и хлористого цинка — установлено:

1. Наиболее энергичным агентом изомеризации пятичленных циклопарафинов в шестичленные является хлористый алюминий. Менее энергичным агентом изомеризации является хлорное железо, которое, изомеризуя нацело этилциклопентан в метилциклогексан, совершенно не изомеризует ни метилциклопентан, ни циклогексан.

Фтористый бор является слабым агентом изомеризации: при -20° этилциклопентан лишь на 6% изомеризуется в метилциклогексан.

* Хлорное олово еще в меньшей степени изомеризует этилциклопентан в метилциклогексан (3%).

Хлористый цинк совершенно не вызывает изомеризации.

2. α -Метилфуранидин, α -метилтиофан и тетрагидротиопиран не изомеризуются при действии на них хлористого алюминия.

3. α -Метилпиррол при действии на него хлористого алюминия дает небольшое количество пиррола, наряду с большим количеством пиррольной смолы.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского и лаборатория
молекулярной спектроскопии

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

* В скобках даны интенсивности [19].

** В нескольких случаях проведены повторные съемки на трехпризменном стеклянном спектрографе Штейнхель (средняя дисперсия в области 4358—4916 Å равна 13 Å/мм), которые дали сходные результаты.

Литература

1. Н. Д. Зелинский и И. О. Паппе. ЖРХО, **37**, 625 (1905).
2. Г. Густавсон. ЖРХО, **9**, 216 (1877).
3. O. Aschan. Lieb. Ann., **324**, 1—39 (1902).
4. K. Nenitzescu u. D. Cantuniaru. Ber., **65**, 1097 (1933).
5. Е. М. Тарасова. Уч. Зап. МГУ, **3**, 181 (1934).
6. Ю. К. Юрьев и Р. Я. Левина. Уч. Зап. МГУ, **3**, 203 (1934).
7. Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина и А. И. Кудрявцев. ЖОХ, **6**, 1500 (1934).
8. Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина и М. И. Спектор. ЖОХ, **7**, 1581 (1937).
9. Н. Д. Зелинский. Ber., **44**, 3122 (1911); **45**, 367, 3678 (1912); **56**, 1250 (1923); Изв. АН, стр. 183 (1923); Ber., **57**, 669, 1066 (1924).
10. М. Б. Турова-Поляк и сотр. ЖОХ, **9**, 1279, 233, 2179 (1939); см. также **16**, 825 (1946).
11. М. Б. Турова-Поляк и сотр. ЖОХ, **10**, 1435, 172 (1940); **11**, 824 (1941); Вестник МГУ, № 6, 55 (1950).
12. Ch. Thomas. Anhydrous aluminium chloride in Organic chemistry. New York, 1941. Русский перевод И. Л., 1949, Москва.
13. H. Pines a. V. Ipatiev. J. Am. Soc., **61**, 1076 (1939).
14. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк. Ber., **58**, 1292 (1925); **62**, 1658 (1929); **75**, 1299 (1932).
15. Р. Я. Левина, Ю. К. Юрьев и А. И. Лошковойников. ЖОХ, **7**, 1005 (1937).
16. В. В. Коробов и А. В. Фрост. Свободные энергии органических соединений, гл. 2. Изд. Моск. отд. Всесоюзного Химического общества им. Д. И. Менделеева, М., 1950.
17. М. В. Волькенштейн. Усп. хим., **8**, 970 (1939); Г. С. Ландсберг. Комбинационное рассеяние света и его применение в органической химии. Доклады Комитета по углеводородам под ред. М. Д. Тиличева, вып. 1, Гостоптехиздат, 1944; П. П. Шорыгин. Усп. хим., **13**, 90 (1944).
18. П. П. Шорыгин. Ж. Физ. Х., **16**, 1072 (1941).
19. П. А. Бажулин. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 11.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и М. Б. ТУРОВА-ПОЛЯК

**ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ В РЕАКЦИЯХ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОАЛКАНОВ.
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ**

Превращения углеводородных циклов, сопровождающиеся внутримолекулярными перегруппировками, принадлежат к важным вопросам органической химии. Изучение этих превращений представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической стороны. Исследование механизма реакции изомеризации важно для понимания протекающих в природе процессов. Кроме того, такое исследование дает возможность судить об относительной устойчивости циклов.

Если же подобные превращения циклов возможно практически осуществлять в крупном масштабе и получать при этом вещества большей химической ценности, чем исходные, то важность исследования изомерных превращений становится очевидной.

В 1905 г. одним из нас [1] впервые была доказана возможность превращения пятичленных цикланов (этилциклопентана) в шестичленные (метилциклогексан) под влиянием брома и бромистого алюминия.

Спустя двадцать лет, в 1924 г. нами была показана возможность пространственного превращения цис-гидриндана [2] и цис-декагидронафталина [3] в транс-формы этих углеводородов. Было показано, что в случае декагидронафталина этот переход осуществляется уже при нормальной температуре [4]; с повышением температуры происходит частичная изомеризация шестичленных колец в пятичленные.

Подобное же превращение наблюдалось и в случае циклогексана. В 1932 г. нами было показано [5], что циклогексан при нагревании в присутствии галоидных солей алюминия изомеризуется в метилциклопентан.

В 1941 г. Ю. А. Арбузов и Н. Д. Зелинский [6] показали, что изомеризацию циклогексана в метилциклопентан в присутствии хлористого алюминия можно осуществлять и в паровой фазе. Лучшие результаты получались в том случае, когда контактирование проводилось в струе сухого хлористого водорода.

В 1937 г. Р. Я. Левина, Ю. К. Юрьев и А. И. Лошкомоиных [7] показали, что другой тип бициклических углеводородов, а именно цис-цис-дициклогексил, под влиянием хлористого алюминия также претерпевает пространственную изомеризацию в транс-, транс-дициклогексил.

При изучении изомерных превращений циклоалканов, протекающих под влиянием хлористого алюминия, удалось установить, что четырех-, пяти-, семи- и восьмичленные цикланы под действием хлористого алюминия

в достаточной мере легко изомеризуются в соединения с шестичленным циклом (табл. 1).

Таблица 1

Исходные углеводороды	Продукты изомеризации	Выход продуктов реакции в весовых %	
		условия опыта	
		без нагревания	при нагревании до температуры кипения углеводородов
Этилциклобутан [8] . . .	Циклогексан и небольшое количество метилциклопентана	36—37	—
Метилциклопентан [9] . . .	Смесь метилциклопентана и циклогексана	11,4 88,6*	21,5 78,5
Этилциклопентан [10, 11] .	Метилциклогексан	92,3	97,0
н.-Пропилциклопентан [10, 12]	1,3- и 1,4-диметилциклогексан	82,7	87,0
н.-Бутилциклопентан [10, 13]	1, 2, 4-триметилциклогексан	66,2	76,3 80,3**
н.-Амилциклопентан [14]	Смесь тетраметилциклогексанов	Реакция не идет	55,00***
Изопропилциклопентан [15]	1,3- и 1,4-диметилциклогексан	—	84,5
1,2-Диметилциклопентан [16]	Метилциклогексан	—	91,3
1-Метил-2-этилциклопентан [17]	1,3- и 1,4-диметилциклогексан	—	90,6
1,1-Диметилциклопентан [18]	Метилциклогексан	—	95,0
Циклогептан [19]	Метилциклогексан	94,5	94,5
Метилциклогептан [20] . . .	1,3- и 1,4-диметилциклогексан	100,0	100,0
Этилциклопентаи [21]	1, 3, 5-триметилциклогексан	18—20	82,5
Циклооктан [22]	1,3- и 1,4-диметилциклогексан	100,0	100,0

Наблюдавшиеся изомерные превращения во многих случаях сопровождались выделением тепла. Это указывает на то, что шестичленные цикланы обладают меньшим запасом энергии, а следовательно, являются более устойчивыми по сравнению с другими цикланами.

В результате этих исследований удалось выяснить, в какой мере строение цикла, длина и строение радикала влияют на реакцию изомеризации, а также выяснить влияние температуры на выход продуктов изомеризации. Было также установлено, что при прибавлении хлористого алюминия к производным циклобутана, циклопентана, циклогептана и к циклооктану реакция начинается сама по себе и сопровождается выделением тепла.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что изученные углеводороды, независимо от строения цикла исходного углеводорода, а также длины и строения входящих в них радикалов, изомеризуются в метилированные производные циклогексана. Выходы продуктов изомеризации в большинстве случаев высоки.

Особого внимания заслуживает изомерное превращение этилциклобутана. В этом случае удалось показать, что процесс изомеризации про-

* Опыт проводился при 20°.

** Опыт проводился при 100°.

*** Опыт проводился при 150° во избежание крекинга.

ходит ступенчато, а именно: изомеризация этилциклобутана в циклогексан проходит через стадию образования метилциклопентана, который, как известно, также изомеризуется в циклогексан.

Таким образом, хлористый алюминий, действуя на разнообразные цикланы, вызывает изомеризацию не только циклической части молекулы, но действует и на боковые цепи, вызывая их перераспределение.

Действие хлористого алюминия на циклогексан и его гомологи (метил-, этил-, 1,1-диметил- и 1,2-диметилциклогексан) резко отличается от действия его на другие циклоалканы.

Изомеризация циклогексана и его гомологов происходит только в результате длительного нагревания с хлористым алюминием. При этом хлористый алюминий не вызывает изомеризации углеводородных колец, а действие его сводится либо к перемещению, либо к перераспределению радикалов. Только в случае циклогексана, как это было указано выше [5], происходит изомеризация, сопровождающаяся сжатием кольца и образованием метилциклопентана.

В табл. 2 приведены результаты действия хлористого алюминия на циклогексан и его гомологи.

Таблица 2

Исходные углеводороды	Продукты изомеризации*
Циклогексан	Равновесная смесь, состоящая из 75% циклогексана и 25% метилциклопентана Не изомеризуется 1,3- и 1,4-диметилциклогексан и небольшое количество 1,1-диметил- и 1,2-диметилциклогексана
Метилциклогексан	
Этилциклогексан	
1,1-Диметилциклогексан	
1,2-Диметилциклогексан	

Сопоставляя результаты действия хлористого алюминия на сравнительно большой ряд циклоалканов, приходим к выводу о существовании глубокого различия в поведении их по отношению к хлористому алюминию.

В результате проведенного исследования выяснилось, что система циклогексана является наиболее устойчивой и что под влиянием хлористого алюминия другие циклические системы стремятся перейти в систему с шестью углеродными атомами в цикле.

В связи с этим в 1941 г. нами совместно с Г.Р. Гасан-Заде [23] изучалось изомеризирующее действие хлористого алюминия на бензиновые фракции. В результате этого исследования впервые была установлена принципиальная возможность дополнительной ароматизации бензинов за счет изомеризации входящих в их состав циклопентановых углеводородов.

Несмотря на то, что изомерные превращения большинства циклоалканов протекают сравнительно легко и просто, механизм этих превращений до сих пор не выяснен.

В химической литературе этот вопрос обсуждался неоднократно. Некоторые исследователи пытались объяснить механизм изомерных превращений в ряду алициклических соединений образованием нестойких бициклических систем [5,24]. Однако, поскольку экспериментальные данные о существовании промежуточных бициклических систем отсутствуют, предложенное объяснение механизма изомеризации нельзя считать убедительным.

* См. экспериментальную часть.

Если некоторые контактные изомерные превращения можно объяснить специфическими свойствами поверхности катализатора, то изомерные превращения циклоалканов, происходящие в присутствии хлористого алюминия, нельзя объяснить тем же способом. В этих случаях роль хлористого алюминия, по нашему мнению, сводится, по видимому, к ослаблению межзатомных связей, результатом чего является их разрыв, предшествующий реакции изомеризации. Наиболее вероятно предположение о том, что наблюдавшиеся нами изомерные превращения слагаются в каждом отдельном случае из двух последовательных реакций. Размыкается кольцо исходного углеводорода с образованием богатых энергией свободных радикалов, которые затем, благодаря свободному вращению, принимают положение, благоприятное для замыкания в новое, более устойчивое кольцо, в условиях наших опытов шестичленное.

Мы надеемся, что дальнейшее развитие наших работ в области изомеризации циклоалканов позволит прийти к более определенным выводам о механизме этих реакций.

Экспериментальная часть

(Выполнена при участии Н. Ф. Цветковой и Е. Г. Трещовой)

1. И з о м е р и з а ц и я ц и к л о г е к с а н а

Выше было указано, что в 1932 г. нами [5] изучалась реакция изомеризации циклогексана в присутствии бромистого и хлористого алюминия. В результате длительного нагревания реагирующих веществ была получена смесь углеводородов, состоявшая из циклогексана, метилциклопентана и углеводорода с т. кип. 68—70°. Последнему была приписана структура диметилциклобутана. Однако этот углеводород в чистом виде выделен не был.

Для исследования продуктов реакции мы пользовались тогда только методом дегидрогенизационного катализа. Имея в настоящее время возможность провести дополнительные исследования методом прецизионной разгонки и методом комбинационного рассеяния света, мы вернулись к этой работе, с тем чтобы точно установить строение и количество углеводородов, получающихся при изомеризации циклогексана хлористым алюминием.

После проведенного в настоящее время исследования мы пришли к выводу, что единственным продуктом изомеризации циклогексана в присутствии хлористого алюминия является метилциклопентан, который в условиях последних наших опытов получался в количестве 24—25%.

Что касается низкокипящей углеводородной фракции (т. кип. 68—72°), полученной нами в исследовании 1932 г., в которой мы предполагали присутствие диметилциклобутана, то она, очевидно, состояла из метилциклопентана с примесью небольшого количества продуктов распада, которые могли образоваться при длительном взаимодействии галоидных солей алюминия с циклогексаном.

В реакцию был введен циклогексан со следующими константами: т. кип. 79° (745 мм); n_D^{20} 1,4226; d_4^{20} 0,7773. M_{RD} 27,68; C_6H_{12} . Вычислено: M_{RD} 27,71. Прибавление хлористого алюминия к циклогексану (1:3) не вызывало разогревания реакционной смеси. Реакция проводилась в течение 20 час. при нагревании до 77—78° и непрерывном механическом перемешивании.

Выделения газообразных продуктов в процессе работы не наблюдались. Отделенный от хлористого алюминия продукт реакции был тщательно отмыт, просушен и перегнан на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок.

тических тарелок. Начало кипения смеси $72,3^\circ$, конец 80° (754 мм); более низкокипящие продукты не обнаружены. Продукт реакции обладал следующими константами: т. кип. $72,3-80^\circ$; n_D^{20} 1,4208; d_4^{20} 0,7706.

Для того чтобы установить природу наиболее низкокипящих углеводородов, полученных в результате изомеризации циклогексана, была собрана фракция с т. кип. $72,3^\circ$ (754 мм); n_D^{20} 1,4085 и d_4^{20} 0,7488.

При сравнении констант этой фракции с константами недавно синтезированных Б. А. Казанским и М. Ю. Лукиной [25] 1,3-диметилциклобутанов и константами метилциклопентана [26] (табл. 3) становится очевидным, что единственным продуктом изомеризации циклогексана является метилциклопентан. Тем самым отсутствие диметилциклобутана в продукте изомеризации можно считать доказанным.

Таблица 3

Углево- роды Констан- ты	1,3-Диметилциклобутаны		Продукт изоме- ризации	Метилциклопен- тан
	цис-форма	транс-форма		
Т. кип. в $^\circ\text{C}$	60,5—60,6 (760 мм)	57,5—57,6 (760 мм)	72,3 (754 мм)	71,5—72,0 (754 мм)
n_D^{20}	1,3933	1,3896	1,4085	1,4095
d_4^{20}	0,7106	0,7016	0,7488	0,7493

Продукт изомеризации циклогексана был дополнительно исследован методом комбинационного рассеяния света. Для сопоставления приводятся спектры циклогексана, метилциклопентана и диметилциклобутанов (табл. 4).

Таблица 4*

Спектр метилциклопен- тана [26]	Спектр продукта реакции	Спектр цикло- гексана [26]	Спектры 2,3-диметил- циклобутанов	
			цис-форма	транс-форма
307 (3); 320 (3); 431 (5); 534 (18); 593 (0); 784 (0); 798 (5); 809 (5); 822 (1); 839 (16; в); 849 (16; в); 890 (45); 979 (8); 993 (8); 1012 (9); 1024 (9); 1057 (0); 1087 (8; в); 1137 (1); 1173 (0); 1193(4); 1221 (4); 1254 (0); 1275 (2); 1291(4); 1305 (4); 1317 (4); 1352 (4); 1446 (39); 1456 (41); 1474 (10; в)	325 (0,2); 385 (2); 427 (3,5); 533 (1); 802 (60); 845 (0,5); 890 (2, в); 1030 (20, в); 1085 (3), 1158 (2,5); 1267 (12, в); 1322 (2); 1351 (1,5); 1427 (1); 1443 (10, в); 1461 (0,7)	384 (7); 427 (12), 802 (250); 1029 (92); 1158 (16); 1267 (74); 1348 (13); 1429 (2); 1445(73); 1466(2)	645 (6); 794 (4); 853 (10); 1108 (8)	433 (4); 566 (6); 883 (10, в) 943 (4)

Из сопоставления приведенных данных следует, что в спектре продукта изомеризации циклогексана обнаружены только линии, характерные для

* В скобках даны интенсивности линий комбинационного рассеяния, измеренные визуально (относится и к последующим таблицам).

циклогексана и метилциклопентана. Линии, характеризующие диметилциклобутан, не обнаружены.

Таким образом, исследование методом комбинационного рассеяния света подтвердило наши выводы о качественном составе продукта изомеризации, сделанные сопоставлением констант.

Количественный состав углеводородной смеси циклогексан—метилциклопентан, образовавшейся в результате изомеризации циклогексана, определялся тремя способами.

1. По экспериментальной кривой зависимости показателей преломления при 20° от процентного содержания в равновесной смеси циклогексана—метилциклопентана [27]. Согласно этой кривой, показателю преломления n_D^{20} 1,4208 соответствует 25 % метилциклопентана.

2. Методом дегидрогенизационного катализа (Ni/Al_2O_3) с последующим уведением бензола титрованным раствором 98%-ной серной кислоты: доказано присутствие в катализате метилциклопентана в количестве 23,5—24%.

3. По интенсивностям линий спектра продукта изомеризации: содержание циклогексана определялось по линиям 385, 1158, 1267, а метилциклопентана — по линиям 534, 849, 1087; в результате исследования спектра было установлено, что в полученной смеси содержится 24—25 % метилциклопентана.

Таким образом, циклогексан в результате нагревания с хлорстым алюминием при $77-78^\circ$ изомеризуется на 24—25 % в метилциклопентан. Диметилциклобутан в продуктах изомеризации отсутствует.

2. Изомеризация метилциклогексана

Гомологи циклопентана общей формулы C_7H_{14} (этил-[10,11], 1,2-диметил [16], 1,1-диметилциклопентан [18]) при нагревании с хлористым алюминием (3:1) в течение 20 час. при $100-102^\circ$ превращаются на 93—97% в метилциклогексан. В связи с этим интересно было выяснить поведение метилциклогексана в аналогичных условиях.

Полученный в результате взаимодействия метилциклогексана с хлористым алюминием углеводород по своим константам почти не отличается от исходного метилциклогексана.

Метилциклогексан: т. кип. $100,2^\circ$ (746 мм); n_D^{20} 1,4231; d_4^{20} 0,7689.

Продукт изомеризации:

т. кип. $99-100^\circ$ (740 мм); n_D^{20} 1,4228; d_4^{20} 0,7681.

Продукт реакции был исследован методом комбинационного рассеяния света (табл. 5).

Таблица 5

Спектр метилциклогексана [26]	Спектр продукта реакции
312 (0, в); 340 (0, в); 408 (14); 446 (23); 546 (21); 770 (99, S); 845 (18, S); 974 (16); 1033 (31); 1061 (2); 1089 (13, в); 1164 (14); 1205 (8); 1250 (20); 1266 (23); 1306 (11); 1344 (16, д, в); 1365 (2, в); 1443 (34); 1460 (35)	311 (0,5); 339 (0,3); 408 (3); 445 (5); 547 (4); 771 (45); 845 (4); 975 (3); 1034 (18); 1057 (1); 1088 (3); 1164 (8); 1205 (2); 1250 (3); 1267 (6); 1306 (3); 1346 (6); 1359 (1); 1443 (10, в); 1460 (10)

Из полученных данных следует, что метилциклогексан в результате взаимодействия с хлористым алюминием практически не изменился. В его спектре не обнаружены никакие другие линии, кроме линий метилциклогексана. Однако этим методом в смесях можно обнаружить только те компоненты, которые содержатся в количестве, превышающем 3—5%. Ошибка же при визуальном определении шести- и пятичленных циклоалканов составляет ± 5 —10%. Таким образом, если в продукте реакции и содержится небольшое количество пятичленных циклоалканов, оно может быть и не обнаружено методом комбинационного рассеяния света.

В результате дегидрогенизации продукта реакции был получен катализатор, который полностью поглотился 98%-ной серной кислотой.

На этом основании можно сделать вывод, что метилциклогексан в условиях наших опытов не претерпел заметного изменения.

Подобный вывод был сделан еще в 1899 г. в работе «О синтезе *o*-диметилгексаметилен» [27]: «Для решения вопроса о том, может ли вообще гексаметиленовое ядро изомеризоваться под влиянием бромистого алюминия, мы нагревали некоторое время бромистый β -метилгексаметилен в запаянной трубке в присутствии бромистого алюминия. Ни этот опыт, ни опыт перегонки указанного бромидора с небольшим количеством бромистого алюминия не дает указаний на возможность изомеризации ядра; обратно был получен бромюр с той же температурой кипения 175—176°, как исходный материал; при восстановлении из него получен метилгексаметилен. Изомеризация ядра, следовательно, нет в этих условиях».

Сравнивая результаты, полученные в настоящей работе, с результатами, полученными при изомеризации гомологов циклопентана состава C_7H_{14} [10, 11, 16, 18], можно предположить, что при реакции этилциклопентан + 1,2-диметилциклопентан + 1,1-диметилциклопентан \rightleftharpoons метилциклогексан устанавливается равновесие, на 93—97% сдвинутое в сторону образования метилциклогексана. Проверка полученных экспериментальных данных термодинамическими расчетами в настоящее время неосуществима, так как нет данных по теплосодержанию, энтропии и теплоемкости для пятичленных циклоалканов в жидкой фазе.

3. Изомеризация 1,1-диметилциклогексана, 1,2-диметилциклогексана и этилциклогексана

Гомологи циклопентана общей формулы C_8H_{16} (нормальный пропилциклопентан [10, 12], изопропилциклопентан [15] и 1-метил-2-этилциклопентан [17]) в присутствии хлористого алюминия при 120—130° превращаются в основном в 1,3- и 1,4-диметилциклогексаны. В связи с этим было изучено изомеризирующее действие хлористого алюминия на гомологи циклогексана общей формулы C_8H_{16} , в частности, на 1,1- и 1,2-диметилциклогексан и этилциклогексан. Указанные углеводороды нагревались с хлористым алюминием (3:1) в течение 20 час. при 120—130°.

Продукты реакции после соответствующей очистки перегонялись на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Константы исходных углеводородов и продуктов реакции приведены в табл. 6.

Из данных, приведенных в табл. 6, можно сделать вывод, что в результате изомеризации 1,1-, 1,2-диметилциклогексана и этилциклогексана получается один и тот же продукт. Для выяснения состава продуктов изомеризации последние были исследованы методом комбинационного рассеяния света. В табл. 7 приводятся спектры исходных углеводородов и продуктов их изомеризации:

Таблица 6

Констан- ты	1,1-Диметилциклогексан**		1,2-Диметилцикло- гексан***		Этилциклогексан****	
	исходный	продукт изо- меризации	исходный	продукт изо- меризации	исходный	продукт изо- меризации
Т. кип. в °С	119,1—119,2	118—122	127—128	118—122	131,6—131,7	118—122
n_D^{20}	1,4292	1,4228	1,4309	1,4218	1,4330	1,4217
d_4^{20}	0,7820	0,7689	0,7871	0,7689	0,7876	0,7689
MRD*	37,01	37,10	36,81	37,01	36,97	37,01

Таблица 7

<p>Исходный 1,1-диметилциклогексан: 300 (1); 323 (3); 356 (1,5); 406 (1,6); 429 (1); 460 (2,5); 556 (3); 706 (30); 776 (0,5,в); 827 (6); 850 (2,5); 918 (1,5); 939 (1,5); 963 (2,5); 986 (1); 1028 (7); 1048 (0,3); 1080 (2); 1091 (0,5); 1150 (1); 1170 (1); 1190 (6); 1246 (2,5); 1266 (5); 1280 (1,5); 1296 (2); 1350 (1); 1440 (10,в); 1466 (5); 2840 (1); 2862 (5); 2885 (1); 2920 (10); 2949 (2)</p> <p>Исходный 1,2-диметилциклогексан: 284 (1); 314 (1); 333 (1,5); 413 (3,в); 439 (1,8); 498 (4); 538 (2); 596 (1,2); 730 (26); 748 (7); 805 (1); 822 (1,5,д,в); 842 (5); 858 (1,3); 879 (1,ф); 921 (1); 950 (4,в); 976 (2); 1007 (8,5); 1054 (2); 1079 (1); 1091 (3,в); 1219 (2,5); 1256 (7); 1296 (2,в); 1317 (1,5); 1346 (3,в); 1440 (10); 1460 (7,в)</p> <p>Исходный этилциклогексан: 327 (0,3); 365 (2,5); 427 (1,5); 442 (1,5); 457 (2); 540 (2); 573 (0,5); 752 (5); 771 (1); 793 (5,5); 821 (0,5); 844 (4,5); 875 (0,5); 912 (1,5,в); 987 (0,3); 1015 (2,5); 1037 (10); 1062 (0,8); 1085 (2,5,ф); 1107 (0,5); 1165 (4); 1194 (1,5,в); 1261 (18); 1290 (1); 1350 (2,в); 1443 (10); 1460 (15)</p>	<p>Продукт изомеризации 1,1-диметилциклогексана: 253 (1,3); 276 (0); 295 (0); 322 (1); 357 (0); 374 (2); 413 (1); 421 (4); 446 (2,5,в); 474 (0,5); 498 (1,8); 546 (6); 705 (2); 735 (0,2); 748 (1); 761 (4); 770 (6); 795 (0); 827 (1); 849 (1,6); 930 (0,3); 956 (0,8); 986 (1,3); 1002 (1); 1059 (8); 1080 (1); 1107 (0,5,в); 1168 (4); 1183 (3,в); 1219 (2); 1245 (1,5); 1267 (1,5); 1304 (1,в); 1346 (3,в); 1440 (3,в); 1460 (10)</p> <p>Продукт изомеризации 1,2-диметилциклогексана: 253 (1,5); 322 (0,5); 357 (0); 373 (1,5); 413 (1); 421 (4); 448 (2,5,в); 472 (0,5); 499 (1,8); 546 (6); 704 (1,8); 735 (0); 748 (1); 761 (4); 770 (6); 793 (0); 827 (1); 849 (1,8); 930 (0,5); 956 (0,9); 986 (1,2); 1004 (0,5); 1032 (0,3); 1058 (8); 1080 (1); 1107 (0,8,в); 1168 (3,5); 1183 (2,5,в); 1219 (2); 1245 (1); 1267 (2); 1304 (1); 1346 (3,в); 1442 (3,в); 1460 (10)</p> <p>Продукт изомеризации этилциклогексана: 253 (1,5); 276 (0,1); 322 (0,5); 357 (0); 374 (1,5); 410 (0,8); 421 (4); 446 (2,5,в); 474 (0,3); 499 (1,8); 546 (6); 706 (1,8); 735 (0,5); 748 (1); 761 (4); 769 (6); 795 (0); 827 (1); 849 (1,5); 930 (0,5); 956 (1); 986 (1,2); 1002 (0,8); 1030 (0,5); 1059 (8); 1080 (1); 1107 (1,в); 1168 (3,5); 1183 (2,5,в); 1219 (1,7); 1245 (1,5); 1267 (1,2); 1304 (1,2,в); 1346 (3,в); 1440 (3,в); 1460 (10)</p>
---	--

* Для C_8H_{16} MRD вычислено 36,94.

** 1,1-Диметилциклогексан получен по методике Н. Д. Зелинского и Н. В. Елагинной [28].

*** 1,2-Диметилциклогексан получен гидрированием продажного о-ксилола.

**** Этилциклогексан получен гидрированием этилбензола; последний синтезирован из бензола и бромистого этила в присутствии хлористого алюминия.

Из сравнения спектров табл. 7 следует, что во всех трех случаях получается одна и та же смесь углеводородов, в состав которой входят только шестичленные циклоалканы. Линии, характеризующие пятичленные циклоалканы, отсутствуют. Кроме того, при сопоставлении полученных нами спектров со спектрами индивидуальных углеводородов ряда циклогексана общей формулы C_8H_{16} мы пришли к выводу, что полученные нами углеводородные смеси состоят в основном из 1,3- и 1,4-диметилциклогексана; 1,2- и особенно 1,1-диметилциклогексаны содержатся в них в значительно меньшем количестве.

Для определения количественного содержания 1,3-диметилциклогексана использовались линии спектра: 770 (6); 421 (4); 546 (6); для 1,4-диметилциклогексана — линии 761 (4); 374 (1,5); для 1,2-диметилциклогексана — линии 499 (1,8); 748 (1) и для 1,1-диметилциклогексана — линия 705 (2).

В результате расчетов по указанным линиям выяснилось, что как при изомеризации 1,1-диметилциклогексана, так и при изомеризации 1,2-диметилциклогексана и изомеризации этилциклогексана получается смесь одного и того же состава:

около 58%	1,3-диметилциклогексана
» 20%	1,4-диметилциклогексана
» 14%	1,2-диметилциклогексана
» 6%	1,1-диметилциклогексана

Сопоставление данных, полученных при изомеризации гомологов циклопентана общей формулы C_8H_{16} , с данными, полученными в результате действия хлористого алюминия на 1,1-диметил-, 1,2-диметилциклогексан и этилциклогексан (C_8H_{16}), дает основание считать, что равновесие между гомологами циклопентана C_8H_{16} и соответствующими углеводородами циклогексанового ряда почти полностью сдвинуто в сторону последних.

Выводы

1. В результате изомеризации циклогексана в присутствии хлористого алюминия (при 77—78°) получается равновесная смесь, состоящая из 75% циклогексана и 25% метилциклогексана; диметилциклобутан в продукте реакции не обнаружен.

2. Метилциклогексан под влиянием хлористого алюминия не претерпевает заметного изменения.

3. В результате изомеризации 1,1-диметилциклогексана, 1,2-диметилциклогексана и этилциклогексана получается одна и та же смесь углеводородов, состоящая, по данным спектров комбинационного рассеяния света, из:

1,3-диметилциклогексана	≈ 58%
1,4-диметилциклогексана	≈ 20%
1,2-диметилциклогексана	≈ 14%
1,1-диметилциклогексана	≈ 6%

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра органического катализа

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. Н. Д. Зелинский и И. О. Паппе. ЖРХО, **37**, 625 (1905).
2. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк. Избранные труды Н. Д. Зелинского, 1941, т. II, 286.
3. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк. Избранные труды Н. Д. Зелинского, 1941, т. II, 224.

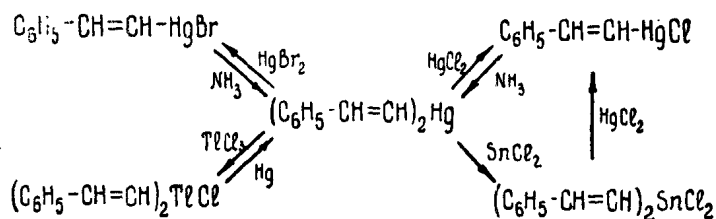
4. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк. Избранные труды Н. Д. Зелинского, 1941, т. II, 268.
5. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк. ЖОХ, **2**, 666 (1932).
6. Ю. А. Арбузов и Н. Д. Зелинский. ДАН, **30**, 716 (1941).
7. Р. Я. Левина, Ю. К. Юрьев и А. И. Лошкомойников. ЖОХ, **7**, 347 (1937).
8. М. Б. Турова-Поляк и М. Ю. Лукина. ЖОХ, **18**, 179 (1948).
9. М. Б. Турова-Поляк и Н. Б. Барановская. ЖОХ, **9**, 429 (1939).
10. М. Б. Турова-Поляк, Н. П. Егорова и Е. Н. Петрова. ЖОХ, **16**, 825 (1946).
11. М. Б. Турова-Поляк и З. Макаева. ЖОХ, **9**, 1279 (1939).
12. М. Б. Турова-Поляк и О. И. Полякова. ЖОХ, **9**, 233 (1939).
13. М. Б. Турова-Поляк и А. Ф. Кошелев. ЖОХ, **9**, 2179 (1939).
14. М. Б. Турова-Поляк и Г. А. Тарасова. ЖОХ, **10**, 172 (1940).
15. М. Б. Турова-Поляк и Т. А. Словохотова. ЖОХ, **10**, 1435 (1940).
16. М. Б. Турова-Поляк и Е. В. Всеволожская. ЖОХ, **11**, 824 (1941).
17. М. Б. Турова-Поляк, И. Гурвич и Н. Егорова. ЖОХ, **17**, 137 (1947).
18. М. Б. Турова-Поляк, В. А. Адамова и Е. Г. Трещова. Вестник МГУ, № 6, 55 (1950).
19. М. Б. Турова-Поляк и Ф. П. Сидельковская. ЖОХ, **11**, 817 (1941).
20. М. Б. Турова-Поляк и П. Л. Раппопорт. ЖОХ, **13**, 353 (1943).
21. М. Б. Турова-Поляк и Е. Н. Петрова. ЖОХ, **16**, 829 (1946).
22. М. Б. Турова-Поляк и К. Ю. Новицкий. ЖОХ, **14**, 337 (1944).
23. М. Б. Турова-Поляк, Н. Д. Зелинский и Г. Р. Гасан-Заде. ДАН, **32**, 550 (1941).
24. L. Ruzicka u. C. Seidel. Helv. Chem. Acta, **19**, 424 (1936).
25. Б. А. Казанский и М. Ю. Лукина. ДАН, **65**, 693 (1949).
26. П. А. Бажулин. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 9.
27. Н. Д. Зелинский и А. В. Генерозов. ЖРХО, **31**, 406 (1899).
28. Н. Д. Зелинский и Н. В. Елагина. ДАН, **73**, 705 (1950).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Т. А. КУДРЯВЦЕВА

ДИСТИРИЛРТУТЬ И СИНТЕЗ ИЗ НЕЕ СТИРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОЛОВА И ТАЛЛИЯ

Стиральные производные ртути являются единственными описанными стиральными производными тяжелых металлов. Однако данные о них не свободны от противоречий. Так, Дас Гупта [1], получивший эти соединения действием металлического натрия на смесь бромстирола и сулемы, описывает бромистую стиральртуть как вещество с т. пл. 202° , а дистиральртуть, по его данным, плавится при 152° . Райт [2] получил эти вещества действием бромистого стиральмагния на бромную ртуть. По его данным, бромистая стиральртуть плавится при 202° . Заинтересовавшись этими веществами с точки зрения известной аналогии в их структуре с изученными в ряде наших работ хлорвинильными производными ртути, мы повторили работы Райта и Дас Гупта по синтезу дистиральртути и моностиральбромиды ртути. Оба метода дают довольно низкие выходы. Результаты Райта воспроизводимы. Следуя рецептуре Дас Гупта, мы получили, так же как и он, кристаллы с т. пл. 152° , которые оказались, однако, смесью дистиральртути с т. пл. 137° и бромистой стиральртути с т. пл. 202° . Малорастворимый высокоплавкий остаток также не представлял собой индивидуального соединения. Видоизменение этой рецептуры, и именно действие натрия на смесь бромстирола и бромной ртути, дало устойчивые, хотя и низкие выходы чистой бромистой стиральртути с т. пл. 202° . Попытки симметризовать это вещество обычными способами (например, KJ , $Na_2S_2O_3$) не привели к успеху. Зато действие аммиака в хлороформенном или бензольном растворе (метод, которым симметризуют хлорид хлорвинилртути [3]) оказалось здесь также применимым. Полученная действием аммиака дистиральртуть имеет т. пл. 137° . Из дистиральртути действием хлорной ртути, иодной ртути и ацетата мы получили хлорид (т. пл. 218°), иодид (т. пл. 180°) и ацетат (т. пл. 147°) стиральртути. Действием на дистиральртуть в ацетоне хлористого олова получено двуххлористое дистиралоолово с т. пл. 116° . Обменом дистиральртути с эфирным раствором треххлористого таллия мы получили в результате быстро идущей реакции хлористый дистиральталлий — малорастворимое, перекристаллизованное из пиридина, кристаллическое вещество с т. разл. 253° . При действии металлической ртути оно образует дистиральртуть с т. пл. 137° . Двуххлористое дистиралоолово с сулемой тотчас образует описанную уже хлористую стиральртуть с т. пл. 218° .

Осуществленные превращения, изображаемые схемой



дают основание полагать, что при этих превращениях мы остаемся внутри одного стереохимического ряда, так как иначе трудно было бы объяснить возвращение разными путями к одному и тому же хлориду или бромиду стирилртути.

Попытки перевести галоидную стирилртуть и дистирилртуть в стереоизомер облучением светом ртутной лампы вызвали лишь разложение с выделением ртути.

Экспериментальная часть

Получение бромистой стирилртути
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHHgBr}$

На 9,2 г (0,05 г-мол) бромстирола было взято 2,3 г (0,1 г-мол) металлического натрия, 36,0 г (0,1 г-мол) бромной ртути и 45 мл бензола. Все это нагревалось на кипящей водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 8 час., после чего осадок был промыт бензолом и высушен. Извлечение продукта производилось ацетоном в аппарате Сокслета. После перекристаллизации было получено 2 г кристаллического вещества, что составляет выход 10%. Температура плавления полученного продукта 202°, и по анализу он отвечает бромистой стирилртути.

4,060 мг вещ.: 3,792 мг CO_2 ; 0,678 мг H_2O

5,340 мг вещ.: 4,970 мг CO_2 ; 0,927 мг H_2O

Найдено %: С 25,49, 25,40; Н 1,87, 1,94

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHHgBr}$. Вычислено %: С 25,02; Н 1,84

Симметризация бромистой стирилртути аммиаком

1,2 г бромистой стирилртути было растворено в абсолютном бензоле и нагрето до 30°. В этот раствор в течение 20 мин. пропускался равномерный ток сухого аммиака. При этом выпал осадок, который был отфильтрован через плотный фильтр. Бензольный раствор упаривался в вакууме при слабом нагревании на водяной бане. Растворитель был отогнан не до конца, и раствор был оставлен в эксикаторе. Выпавшие кристаллы были отфильтрованы и высушены; они весили 0,5 г, что составляет выход 83% от теоретического. После перекристаллизации из спирта температура плавления полученного вещества оказалась равной 137°. Проба на присутствие галоида отрицательна. Вещество горит коптящим пламенем и содержит ртуть. Как показал анализ, вещество представляет собой дистирилртуть.

3,930 мг вещ.: 6,757 мг CO_2 ; 1,240 мг H_2O

5,625 мг вещ.: 9,685 мг CO_2 ; 1,770 мг H_2O

Найдено %: С 46,92, 46,99; Н 3,53, 3,52

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH})_2\text{Hg}$. Вычислено %: С 47,22; Н 3,55

Аналогично 0,7 г хлористой стирилртути в 100 мл бензола (или небольшом количестве хлороформа) дали 0,35 г (87 %) дистирилртути.

Получение бромистой стирилртути из дистирилртути

0,3 г дистирилртути (0,0075 г-мол) с т. пл. 137° было растворено в этиловом спирте и к раствору добавлено 0,27 г (0,0075 г-мол) бромной ртути. Раствор кипятился в колбе с обратным холодильником в течение часа. При охлаждении выпали кристаллы бромистой стирилртути. Они были отфильтрованы и высушены. Вес их 0,35 г, т. пл. 202°. Из маточного раствора было выделено еще 0,2 г того же вещества. Общий выход 0,55 г (98 % от теоретического). Проба смешанного плавления с заведомой бромистой стирилртутью не дает депрессии.

Получение хлористой стирилртути

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHHgCl}$$

0,2 г (0,0005 г-мол) чистой дистирилртути с т. пл. 137° и 0,15 г (0,00055 г-мол) сулемы было растворено в абсолютном спирте и кипятилось в колбе с обратным холодильником в течение 2 час. Затем раствор был отфильтрован горячим и фильтрат охлаждался смесью льда и соли. При этом выпало 0,25 г хлористой стирилртути (74 % от теоретического).

Вещество было перекристаллизовано из спирта и из ацетона; т. пл. 218°;

4,340 мг вещ.: 4,535 мг CO_2 ; 0,850 мг H_2O

4,651 мг вещ.: 4,835 мг CO_2 ; 0,920 мг H_2O

Найдено %: С 28,52, 28,38; Н 2,19, 2,21

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHHgCl}$. Вычислено %: С 28,31; Н 2,08

Вещество представляет собой бесцветные, сильно преломляющие свет пластинки, хорошо растворимые в хлороформе и плохо — в бензоле.

Получение иодистой стирилртути

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHHgI}$$

0,15 г (0,0004 г-мол) дистирилртути и 0,16 г (около 0,0004 г-мол) иодной ртути было растворено в спирте и кипятилось в колбе с обратным холодильником в течение получаса до исчезновения красного цвета иодной ртути. Горячий раствор был отфильтрован и фильтрат охлажден смесью льда и соли. При охлаждении выпадали блестящие пластинки кристаллов иодида. Получено 0,16 г (52 %).

Продукт перекристаллизован из спирта; т. пл. 180°.

4,632 мг вещ.: 3,840 мг CO_2 ; 0,711 мг H_2O

5,010 мг вещ.: 4,118 мг CO_2 ; 0,749 мг H_2O

Найдено %: С 22,63, 22,85; И 1,70, 1,66

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHHgI}$. Вычислено %: С 22,29; И 1,64

Вещество представляет собой блестящие, сильно преломляющие свет кристаллические пластинки, нерастворимые в бензоле, перекристаллизуемые из спирта и ацетона и желтеющие на свету.

Получение уксуснокислой стирилртути
 $C_6H_5CH=CHHgOCOCH_3$

Раствор 0,1 г (0,00025 г-мол) дистирилртути в абсолютном спирте и раствор 0,075 г (0,00025 г-мол) уксуснокислой ртути, подкисленный каплей уксусной кислоты, были слиты вместе и кипятились в течение часа. Реакционная смесь отфильтрована. После охлаждения фильтрата осадка не выпало. После удаления в вакуум-эксикаторе всего растворителя остались кристаллы, которые перекристаллизованы из эфира. Вес 0,05 г (28%); т. пл. 147°. Вещество очень хорошо растворимо в спирте, хлороформе и ацетоне.

4,800 мг вещ.: 5,834 мг CO_2 ; 1,240 мг H_2O

4,080 мг вещ.: 4,950 мг CO_2 ; 1,020 мг H_2O

Найдено %: С 33,17, 33,11; Н 2,89, 2,80

$C_6H_5CH=CHHgOCOCH_3$. Вычислено %: С 33,09; Н 2,77

Получение двухлористого дистирилолова

2,6 г дистирилртути с т. пл. 137° было растворено в сухом ацетоне. 2 г безводного двухлористого олова было растворено в том же растворителе. Затем оба раствора были слегка подогреты до 30—35° и слиты вместе, причем немедленно началось выделение металлической ртути. Через час раствор был декантирован, а осадок промыт ацетоном и петролевым эфиром и высушен. Выделилось 1,25 г металлической ртути, что составляет выход 91%.

Ацетон из раствора был отогнан в вакууме (без нагревания). К полученному осадку было добавлено немного петролевого эфира, который также был отогнан в вакууме для удаления следов ацетона и влаги. Ожидаемое оловоорганическое соединение извлекалось из остатка горячим петролевым эфиром.

Из полученного таким образом раствора после охлаждения выпали кристаллы в виде иголок. Вес их 0,65 г, что составляет выход 24%. Вещество очищалось трехкратной перекристаллизацией из петролевого эфира. Температура плавления его до и после последней перекристаллизации была равна 116°. Как показал анализ, это вещество представляет собой двухлористое дистирилолово.

1,972 мг вещ.: 0,744 мг SnO_2

1,733 мг вещ.: 0,521 мг SnO_2

Найдено %: Sn 29,72; 30,09

$(C_6H_5CH=CH)_2SnCl_2$. Вычислено %: Sn 29,99

Получение хлористого дистирилталлия

К теплomu эфирному раствору 0,8 г чистой дистирилртути добавлялся по каплям до прекращения выделения осадка эфирный раствор безводного треххлористого таллия, приготовленный обезвоживанием тетрагидрата треххлористого таллия в вакуум-эксикаторе над серной кислотой, с последующей сушкой его эфирного раствора безводной сернокислой медью.

Образующийся при этом белый мелкокристаллический осадок быстро оседал на дно. Эфир декантировался, осадок промывался несколько раз горячим бензолом для извлечения образовавшейся хлористой стирилртути, а остаток перекристаллизовывался из пиридина.

Таким образом, было получено 0,35 г таллийорганического соединения, что составляет выход 80%. Из бензольного раствора было выделено 0,4 г хлористой стирилртути, которая, будучи перекристаллизована из спирта, плавилась при 218°. Таллийорганическое соединение, дважды перекристаллизованное из пиридина, имело т. пл. (с разложением) 253°.

Полученное вещество представляет собой белый мелкокристаллический порошок, почти не растворимый в обычных органических растворителях (ацетон, хлороформ, бензол, спирт и эфир) и хорошо перекристаллизуемый, как и большинство органических соединений таллия, из пиридина.

6,005 мг вещ.: 9,369 мг CO₂; 1,700 мг H₂O

4,690 мг вещ.: 7,270 мг CO₂; 1,340 мг H₂O

Найдено %: С 42,58, 42,30; Н 3,17, 3,20

(C₆H₅СН = СН)₂TlCl. Вычислено %: С 43,06; Н 3,16

В з а и м о д е й с т в и е д в у х л о р и с т о г о д и с т и р и л -
о л о в а с с у л е м о й

0,05 г двухлористого дистирилолова с т. пл. 116° было растворено в 3 мл абсолютного спирта. Этот раствор был нагрет до кипения, и в него был влит кипящий раствор 0,07 г сулемы в абсолютном спирте. При этом тотчас же начал выпадать осадок хлористой стирилртути. Раствор был охлажден смесью льда и соли, выпавшие кристаллы отсосаны, высушены и взвешены. Вес их 0,075 г, что составляет выход 87%. Температура плавления и смешанная проба перекристаллизованного осадка 210°.

В з а и м о д е й с т в и е х л о р и с т о г о д и с т и р и л т а л л и я
с о р т у т ь ю

0,1 г полученного органического соединения таллия было растворено в пиридине. Этот раствор перемешивался с металлической ртутью при нагревании в течение 8,5 часа.

В результате был получен белый осадок, раствор стал желтым и осталась часть непрореагировавшей ртути. Осадок был отфильтрован. Фильтрат был оставлен в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Оставшиеся после удаления пиридина кристаллы (10,05 г — 50% от теоретического) содержали ртуть и не содержали галоида. После перекристаллизации из петролейного эфира их т. пл. 137°. Смешанная проба с заведомой дистирилртутью не дала понижения точки плавления.

Выводы

Реакцией ω-бромстирола и бромной ртути с натрием и реакцией бромистого стирилмагния с бромной ртутью получена бромистая стирилртуть с т. пл. 202°. Она симметризована аммиаком в бензоле в дистирилртуть с т. пл. 137°. Из последней получены хлористая стирилртуть с т. пл. 218°, иодистая стирилртуть с т. пл. 180° и ацетат стирилртути с т. пл. 147°.

Взаимодействием дистирилртути с хлористым оловом получено двухлористое дистирилолово с т. пл. 116°, дающее с сулемой хлористую стирилртуть с т. пл. 218°. Из дистирилртути и треххлористого таллия в эфирном растворе получен хлористый дистирилталлий с т. разл. 253°, образующий с металлической ртутью исходную дистирилртуть. Таким образом, изучен ряд взаимных переходов стирильных производных тяжелых металлов. Исправлены данные Дас Гупта.

Литература

1. Das Gupta. J. Ind. Chem. Soc., **14**, 400 (1937).
 2. G. F. Wright. J. Org. Ch., **1**, 457 (1936).
 3. W. J. Jenkins. J. Chem. Soc., **119**, 747 (1921); А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов. Изв. АН СССР, ОХН, *1945*, **4**, 639.
-

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и И. Т. ЭСКИН

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ ТРИЭТИЛИТТРИЯ

В 1938 г. В. М. Плещ [1] описал получение эфиратов триэтилскандия и триэтилиттрия действием гриньярова реактива на хлориды этих элементов в среде эфира. По Плещу, эти эфираты представляют собой жидкости состава $(C_2H_5)_3M \cdot O(C_2H_5)_2$, перегоняющиеся в инертной атмосфере при нормальном давлении — первая при $170-172^\circ$, вторая при $222-225^\circ$, и по своим свойствам не отличаются сколько-нибудь резко от, например, соответствующих соединений алюминия.

Не говоря уже об этом сходстве, само существование устойчивых полных алкильных металлоорганических соединений этих металлов, начинающих каждый свой ряд переходных элементов, явилось неожиданным. Если исключить эти два соединения, то до настоящего времени полные алкильные (алифатические) элементоорганические соединения типа $Alk_n E^{(n)}$ известны лишь для следующих элементов (в порядке их расположения в системе Менделеева): H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Cd, In, Sn, Sb, Te, J, Ba, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi. За исключением тетраметилплатины и обсуждаемых соединений Sc и Y, не описано ни одного полного алкильного металлоорганического соединения переходных элементов и элементов редких земель, несмотря на то что предпринимались многочисленные попытки их получения. Следующий перечень содержит ссылки на неудачные попытки получения металлоорганических соединений переходных и редкоземельных элементов: Ti [2—12], Zr [4, 9, 10, 12, 13, 14], V [15, 16, 17], Cr [18], Mo [19, 20], W [21], U [22], Mn [19], Fe [23], Co [19], Ni [19], La [12], Re [24]. В настоящее время имеются данные о существовании металлоорганических соединений переходных элементов, но это либо ароматические производные, подобные соединениям хрома [25], либо исключительно неустойчивые неизоллируемые вещества, о существовании которых делаются заключения по продуктам их превращения (Mn, Fe, Co, Ni [26]). Алкильные (и арильные) производные одновалентной меди и серебра — элементов, замыкающих ряд переходных металлов, еще сохраняют черты крайней неустойчивости [27]. Что касается неожиданно существующей тетраметилплатины, так же как и соединений типа Alk_3PtX [28], то их устойчивость следует сопоставить с относительной устойчивостью металлоорганических производных замыкающего данный период золота (Au^{III}), резко превосходящей устойчивость соединений Cu^I и Ag^I , не говоря уже о несуществующих металлоорганических производных Cu^{II} . Нужно также отметить, что по своему характеру

твердая нелетучая $(\text{CH}_3)_4 \text{Pt}$ несколько не похожа на полные алкильные соединения непереходных элементов, подобные, например, $(\text{CH}_3)_4 \text{Pb}$.

Д. И. Менделеев[29] предполагал, что типичные полные металлоорганические соединения для элементов больших периодов существуют лишь для нечетных рядов. Исключением из такого правила были бы металлоорганические соединения щелочных (начиная с Rb) и щелочноземельных (начиная с Sr) металлов. Поставленный Д. И. Менделеевым вопрос обсуждался в литературе Цельтнером[30], Гроссе[31], Ормонтом[32] и одним из нас[33]. Гроссе предложил видоизменить формулировку правила Менделеева следующим образом: способность образовывать типичное металлоорганическое соединение присуща лишь атомам, все валентные электроны которых обладают одним и тем же главным квантовым числом.

Один из нас сформулировал вопрос о способности элементов к образованию алкильных элементоорганических соединений так: «алкильные группы сколько-нибудь прочно связываются с элементом лишь за счет s - и p -валентных уровней последнего. При этом наличие у атома хотя бы и неиспользованных d - или f -валентных электронов резко ослабляет прочность алкильных производных, делает их нетипичными, нелетучими, как $(\text{CH}_3)_4 \text{Pt}$ или обычно вовсе лишает их способности существовать» [33]. Сказанное относится только к алкильным соединениям.

Совершенно другое положение занимают такие металлоорганические соединения, как цианиды, карбонилы, а также ацетилениды, устойчивость которых связана с возможностью перераспределения электронной плотности с участием π -электронов, предоставляемых радикалом, содержащим неопределенные связи.

Ароматические металлоорганические соединения, всегда будучи термически стабильнее алкильных, занимают промежуточное положение. Они способны существовать не только в случае наличия d -электронов в атоме, но иногда и при их участии в образовании связей, как, например, в фенильных соединениях хрома.

Все сказанное делает исключительно острым вопрос о существовании и свойствах алкильных производных первого переходного элемента скандия и его ближайшего гомолога—иттрия. По описанию Плецца, самый способ получения, высокая термическая устойчивость, летучесть этих соединений делают их вполне типичными металлоорганическими соединениями, а частные свойства уподобляют их алкильным производным алюминия. Пока мы имели возможность проверить данные Плецца только в отношении триэтилиттрия. При рассмотрении экспериментальной части работы Плецца [1] мы обнаружили существенные ошибки в расчете. При взаимодействии 0,1 моля бромистого этилмагния (допуская даже, как это делает Плецц, 100%-ный выход этого соединения) с 0,1 моля треххлористого скандия или треххлористого иттрия он, естественно, не мог получить более 1/30 моля эфирата триэтилскандия или соответственно эфирата триэтилиттрия состава $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sc}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, или $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Y}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Максимальные выходы должны были составлять при взятых им количествах реагентов для скандия 6,87 г, для иттрия 8,33 г. Плецц же описывает получение в первом случае (для Sc) 14,5 г, т. е. 210% от теории, а во втором случае (для Y) 20,1 г, т. е. 241% от теории. Сам же Плецц указывает, что эфират триэтилскандия получен им с выходом 70% от теории, а эфират триэтилиттрия—с выходом 75% от теории. Указанное обстоятельство с самого начала нашего исследования не могло не вызвать у нас недоверия к данным, приведенным автором.

Возникшая в силу этой ошибки в рецептуре Плеца неопределенность заставила нас искать различных условий воспроизведения его опыта. Однако ни реакция с бромистым этилмагнием, соответствующая его описанию, ни реакция с этиллитием ни в каких условиях не дали никакого способного к перегонке (и, вероятно, вообще никакого) иттрийорганического соединения. Результат Плеца оказался невозпроизводимым, а описанный им эфират триэтилиттрия следует вычеркнуть из списка существующих соединений.

Экспериментальная часть

Реакция проводилась в атмосфере чистого азота в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, вводом для азота и обратным холодильником, конец которого запырался ртутью; все части прибора соединялись при помощи шлифов. Азот подвергался очистке, и сушке пропусканием через раскаленную медь, серную кислоту, едкое кали, хлористый кальций и, наконец, через фосфорный ангидрид.

После заполнения всей системы азотом в колбе готовился обычным способом гриньеров реактив, который переводился давлением азота в заполненный азотом сосуд (типа описанного Шленком), снабженный бюреткой. Нужный объем титрованного гриньерова реактива передавливался током азота в колбу описанного выше прибора, у которого капельная воронка была заменена отрезком стеклянной трубки; к этой трубке на толстостенном широком отрезке каучуковой трубки была присоединена ампула с навеской измельченного безводного треххлористого иттрия, залитая эфиром.

1) 3,9 г (0,02 г-мол) треххлористого иттрия (готовился обезвоживанием водной соли по Матиньону [34] и последующим прокаливанием в токе азота) в 44 мл абсолютного эфира при хорошем перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлено к 9,3 г (0,07 г-мол) бромистого этилмагния в 80 мл абсолютного эфира. Вносимая взвесь треххлористого иттрия при остановке мешалки оседала на дно. Окрашивания раствора, разогревания или других заметных признаков реакции не наблюдалось. После внесения взятого количества треххлористого иттрия смесь нагревалась в течение 2 час. до кипения эфира. Объем оседающего осадка не изменился, осадок немного побурел. Содержимое реакционной колбы давлением азота было переведено в колбу Клайзена через закрытый фильтр со стеклянной фильтрующей пластинкой. Эфир на водяной бане в токе азота отогнан полностью, в колбе остался твердый остаток. При нагревании на металлической бане отогналась еще часть эфира, при дальнейшем нагревании ничто не перегонялось. Температура бани была доведена до 280° (по Плеку, эфират триэтилиттрия кипит при 170—172°).

2) 1,95 г (0,01 г-мол) треххлористого иттрия в 30 мл эфира прибавлено к большому избытку бромистого этилмагния (12,8 г = 0,097 г-мол) в 100 мл эфира. Разогревания не наблюдалось. После 2-часового нагревания объем оседающего осадка не изменился. Раствор вместе с осадком в токе азота оседает в колбу Клайзена. После отгонки эфира — твердый остаток. При постепенном нагревании бани до 300° наблюдалось лишь разложение (выделялся белый дым), но никаких жидких или твердых продуктов перегонки не было.

3) 0,9 г (0,005 г-мол) треххлористого иттрия в 30 мл петролейного эфира прибавлено к 0,118 г этиллития (0,017 г-мол) в 60 мл петролейного эфира (приготовленного из металлического лития и бромистого этила в петролейном эфире). Внешняя картина та же, что и в предыдущих опытах. Реакционная смесь нагревалась до температуры кипения петролейного

эфира (70°) около 2 час. После отделения раствора от осадка петролейный эфир отогнан на водяной бане. При дальнейшем нагревании до 260° никаких продуктов перегонки не было. Заметно разложение остатка. Осадок в реакционной колбе, отделенный от петролейно-эфирного раствора, обнаруживал качественную реакцию на бром. После растворения его в подкисленной воде и осаждения щавелевой кислотой регенерирована трехокись иттрия в пересчете на безводный треххлористый иттрий в количестве 0,78 г. Таким образом, треххлористый иттрий остался в реакционной колбе в осадке. Остаток в колбе Клайзена после растворения в кислоте не показывал наличия ионов иттрия.

4) К 1,79 г (0,05 г-мол) этиллития, приготовленного из диэтилртути, в 120 мл бензола прибавлена взвесь 2,9 г (0,015 г-мол) треххлористого иттрия в 40 мл бензола. Как и в предыдущих опытах, незаметно никакой реакции. Взвесь при перемешивании кипятилась в течение 2 час. Раствор заметно окрасился, но объем осадка не изменился; сам осадок стал также немного окрашенным. Раствор был пережат через фильтр азотом в колбу Клайзена и бензол отогнан. Остался твердый окрашенный сухой остаток. При нагревании до 140° при 5 мм давления азота ничто не перегонялось. Остаток в реакционной колбе после разложения водой переведен в трехокись иттрия, что составило в пересчете на безводный треххлористый иттрий 2,7 г.

Выводы

1. Опыты получения эфирата триэтиллитрия посредством действия гриньярова реактива на треххлористый иттрий, описанные Пледом [1], не воспроизводимы. Получить триэтиллитрий не удастся также и действием этиллития на треххлористый иттрий.

2. Высказано положение о том, что алкильные группы сколько-нибудь прочно связываются с элементом лишь за счет *s*- и *p*-валентных уровней. При этом наличие у атома хотя бы и неиспользованных *d*- или *f*-валентных электронов резко ослабляет прочность алкильных производных и делает их нетипичными металлорганическими соединениями или вовсе лишает их способности существовать.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. В. М. Плед. ДАН, **20**, 27 (1938).
2. A. Cahours. Lieb. Ann., **122**, 48 (1862).
3. A. Schumann. Ber., **21**, 1079 (1888).
4. E. Paternò u. A. Peratoner. Ber., **22**, 467 (1889).
5. Levy. Ann. Chim. Phys., (6) **25**, 433 (1892).
6. F. Challenger a. F. Pritchard. J. Chem. Soc., **125**, 864 (1924).
7. Krause. Z. anorg. Ch., **152**, 144 (1926).
8. O. H. Browne a. E. E. Reid. J. Am. Soc., **49**, 830 (1927).
9. Г. А. Разуваев и И. Ф. Богданов. ЖОХ, **3**, 367 (1933).
10. В. М. Плед. ЖОХ, **8**, 1298 (1938).
11. H. Gilman a. Tenulze. J. Am. Soc., **47**, 2002 (1925).
12. H. Gilman a. R. G. Jones. J. Org. Ch., **10**, 505 (1945).
13. O. Hinsberg. Lieb. Ann., **239**, 253 (1887).
14. W. Peters. Ber., **41**, 3173 (1908).
15. W. Hallwachs u. A. Schafarik. Lieb. Ann., **109**, 206 (1859).
16. Taube. Z. anorg. Ch., **222**, 167 (1935).
17. А. В. Кирсанов и Т. В. Сазонова. ЖОХ, **5**, 956 (1935).
18. G. M. Bennett a. E. Turner. J. Chem. Soc., **105**, 1057 (1914).
19. Н. В. Кондырев и Д. А. Фомин. ЖРХО, **47**, 190 (1915).
20. I. Gasparoulos. Zbl., **1933**, II, 534.
21. E. A. Barrnett. J. Am. Soc., **21**, 1013 (1899); Cf. Hall, *ibid.* **21**, 1014 (1899); ср. ошибочные данные M. A. Riche. Ann. Chim., (3) **50**, 74 (1857).

22. Proetorius. Диссертация, Halle, 1909.
23. J. Wanklyn. Lieb. Ann., **120**, 71 (1861).
24. H. Gilman, R. G. Jones, F. W. Moore а. M. J. Kolbezen. J. Am. Soc., **63**, 2525 (1941).
25. Fr. Heip и сотр. Ber., **54**, 1905, 2708, 2727 (1921); **57**, 8, 899 (1925); **59**, 362, 751 (1926); **60**, 679, 749 (1927); **61**, 730, 2255 (1928); **62**, 1151 (1929); Z. anorg. Ch., **145**, 95 (1925); J. pract. Ch., **132**, 59 (1931).
26. M. S. Kharasch и сотр. J. Am. Soc., **63**, 2305, 2308, 2315, 2316 (1941).
27. Reich. C. r., **177**, 1439 (1923); Krause u. Wendt. Ber., **56**, 2064 (1928).
28. H. Gilman а. M. Lichtenwalter. J. Am. Soc., **60**, 3085 (1938).
29. Д. И. Менделеев. Основы химии, 4 изд., 687; Lieb. Ann., **81**, 33 (1871).
30. J. Zeltner. J. pr. Ch., (2) **77**, 394 (1908).
31. Grosse. Z. anorg. Ch., **152**, 133 (1928).
32. Б. Ф. Ормонт. Усп. хим., **5**, 814 (1936).
33. А. Н. Несмеянов. Усп. хим., **14**, 261 (1945).
34. Matignon. C. r., **134**, 1306 (1902).

Б. А. КАЗАНСКИЙ и Н. И. ПОПОВА

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРИСОЕДИНЕНИИ ВОДОРОДА К ДИИЗОКРОТИЛУ

В 1940 г. Б. А. Казанский и Е. П. Михеев [1] подвергли каталитическому гидрированию диизокротил с целью выяснения порядка присоединения водорода к этому диену в присутствии платиновой черни. Согласно С. В. Лебедеву [2], диизокротил принадлежит к первому из установленных им четырех типов каталитического гидрирования диенов, а именно: должен присоединять две молекулы водорода последовательно, т. е. сперва одну в положение 1,4 сопряженной системы, а затем другую — в положение 2,3. Сам С. В. Лебедев не привел никакого экспериментального подтверждения принадлежности диизокротила к первому типу гидрирования диенов, и Казанский и Михеев в своей работе пытались заполнить этот пробел.

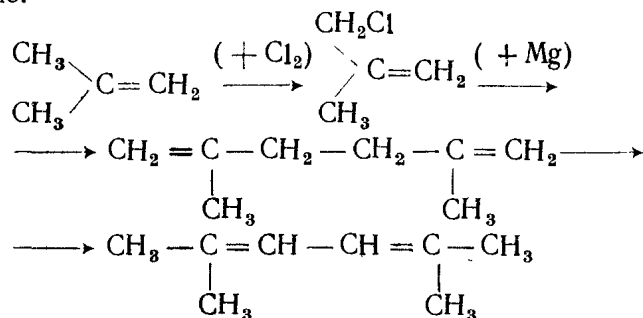
Как было показано этими авторами, кривая скорости присоединения водорода к диизокротилу в присутствии платины действительно обнаруживает перегиб при присоединении одной молекулы водорода, что, казалось бы, указывало на избирательность гидрирования. Однако продукта присоединения одной молекулы водорода к диизокротилу исследовать не удалось, и вопрос о порядке этого присоединения остался открытым.

В настоящей работе мы располагали гораздо большим количеством исходного углеводорода, чем в 1940 г., и значительно более совершенными средствами исследования продуктов реакции. Кроме того, 2,5-диметилгексен-3 — продукт присоединения водорода в положение 1,4 сопряженной системы, который в 1940 г. был неизвестен, в настоящее время синтезирован [3], и его свойства могли быть использованы для выяснения состава продуктов гидрирования.

Все это позволило нам подробнее изучить присоединение водорода к диизокротилу и прийти к следующим выводам. Несмотря на перелом на кривой гидрирования, водород присоединяется к диизокротилу не селективно, а во всех возможных направлениях, и продуктами этой реакции являются 2,5-диметилгексен-2, 2,5-диметилгексен-3 и 2,5-диметилгексан наряду с непрореагировавшим диизокротилом. Мы прогидрировали диизокротил не только в присутствии платины, но и в присутствии палладия и скелетного никеля и выяснили, что в зависимости от природы катализатора относительные количества продуктов реакции несколько меняются, но во всех случаях преобладает продукт присоединения водорода в положение 1,2 сопряженной системы, т. е. 2,5-диметилгексен-2. Таким образом, и диизокротил гидрируется по второму типу С. В. Лебедева, подобно всем остальным изученным до сих пор в этом отношении диеновым углеводородам.

Экспериментальная часть

1. Синтез диизокротила. Диизокротил синтезировался по следующей схеме:



Хлорированием изобутилена в газовой фазе при комнатной температуре получался металлилхлорид с т. кип. $70-71^\circ$ (740 мм); n_D^{20} 1,4277; d_4^{20} 0,9258. При действии металлического магния в среде абсолютного эфира из металлилхлорида получался диизобутенил с выходом в 84% от теоретического. Свойства диизобутенила: т. кип. $113,7-114,0^\circ$ (758 мм); n_D^{20} 1,4296; d_4^{20} 0,7428; MR_D 38,30, $\text{C}_8\text{H}_{14} \sqrt{2}$. Вычислено: MR_D 38,21.

Диизобутенил превращался в диизокротил изомеризацией в присутствии окиси алюминия по Р. Я. Левиной [4]. Всего получено 262 г диизокротила с такими свойствами: т. кип. $134,2-134,5^\circ$; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 0,7635; MR_D 40,86. $\text{C}_8\text{H}_{14} \sqrt{2}$. Вычислено MR_D 38,21.

2. Гидрирование диизокротила в присутствии платиновой черни проводилось в растворе этилового спирта. Утка для гидрирования взбалтывалась со скоростью 300 качаний в 1 мин. Приводим результаты одного из опытов (№ 2). Было взято 0,2994 г диизокротила, 0,086 г платиновой черни и 20 мл спирта (96%). Температура опыта 18° , давление 750 мм . Должно было поглотиться $134,2 \text{ мл}$ водорода, поглотилось $135,8 \text{ мл}$. Ход гидрирования виден из кривой рис. 1, которая вполне аналогична кривой, приведенной в работе Казанского и Михеева.

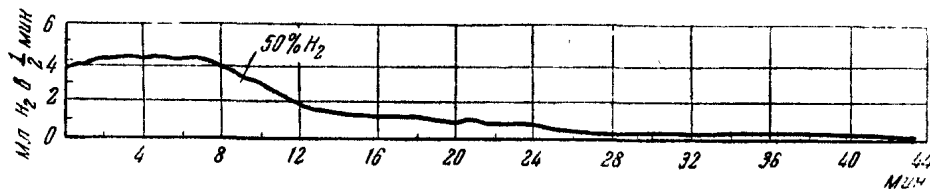


Рис. 1. Гидрирование диизокротила в присутствии платиновой черни

Далее было проведено несколько опытов по присоединению одной молекулы водорода к диизокротилу для исследования продуктов реакции. Всего было прогидрировано $36,5 \text{ г}$ диизокротила; из раствора в спирте продукты реакции выделялись перегонкой, причем образовавшиеся углеводороды отгонялись в виде азеотропных смесей со спиртом. Перегонка прекращалась тогда, когда начинал отгоняться спирт, свободный от углеводородов (не мутившийся при разбавлении водой). Из спиртового отгона углеводороды выделялись добавлением крепкого раствора поваренной соли, про-

мывались хлористым кальцием, сушились и перегонялись на колонке в 35 теоретических тарелок в присутствии металлического натрия.

Результаты перегонки приведены в табл. 1 и на кривой рис. 2.

Таблица 1

№ фракции	Т. кип. в °С	Давление в мм Нг	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число фракции	% олефинов во фракции	Содержание фракции в вес. %	Содержание олефинов в вес. %
1	102,1	760	1,4038	0,6990	143,1*	100,4	6	6
2	102,1—109,8	760	1,4005	0,6778	90,5	63,5	11	7
3	109,8—109,9	760	1,4030	0,7037	84,3	59,2	3	2
4	109,9—112,0	760	1,4075	0,7084	95,6	67,1	18	12
5	112,0—113,2	760	1,4126	0,7146	126,6	88,8	15	13
6	113,2—113,3	760	1,4150	0,7182	143,8	100,9	32	32
7	113,3—126,5	760	1,4401	—	—	—	4	2
Остаток в колбе	—	—	1,4720	—	—	—	9	—
Остаток в колонке	—	—	—	—	—	—		—
Потери	—	—	—	—	—	—	2	—

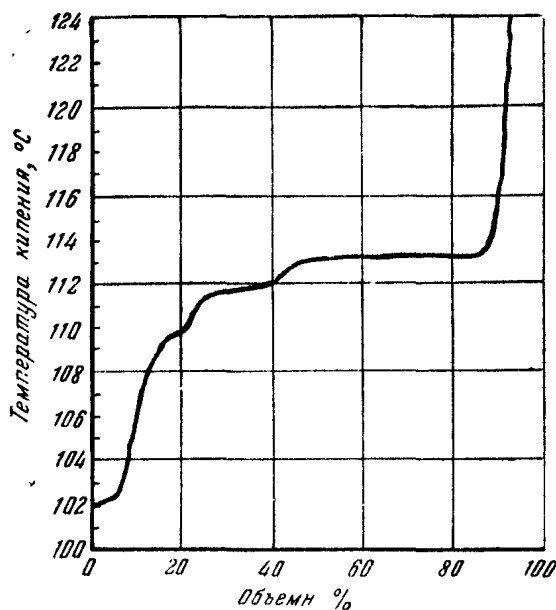


Рис. 2. Кривая разгонки продукта присоединения одной молекулы водорода к диизокротилу в присутствии платины

Константы углеводородов, могущих образоваться при гидрировании 2,5-диметилгексадиена-2,4 (диизокротила), приведены в табл. 2.

Принимая во внимание свойства полученных при разгонке фракций и их бромные числа, а также свойства углеводородов, приведенных в табл. 2,

* Бромное число чистых моноолефинов (октенов) равно 142,5.

Таблица 2

	Т. кип. при 760 мм в°С	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
2,5-диметилгексен-3	102,0—102,1 103,5(756 мм)	1,4030 1,4100	0,7124 0,7122	[5] [3]
2,5-диметилгексен-2	112,0	1,4144	0,7190	[5]
2,5-диметилгексан	109,1	1,3925	0,6935	[6]

можно подсчитать состав продуктов присоединения одной молекулы водорода к диизокротилу:

2,5-диметилгексена-3	13%
2,5-диметилгексена-2	61%
2,5-диметилгексана	13%
диизокротила	11%
потерь	2%
	100%

3. Гидрирование диизокротила в присутствии палладиевой черни проводилось в тех же условиях, что и с платиной. Кривая гидрирования (опыт № 3: 0,2710 г диизокротила, 0,06 г палладия, 20 мл спирта, давление 740 мм, температура 23°) приведена на рис. 3.

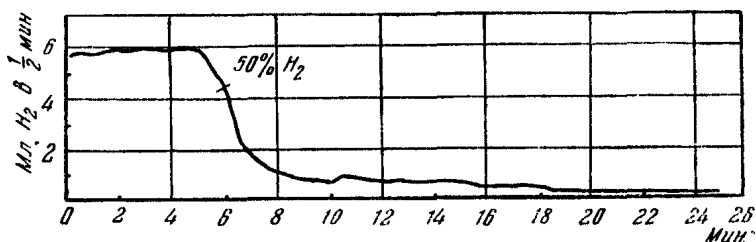


Рис. 3. Гидрирование диизокротила в присутствии палладиевой черни

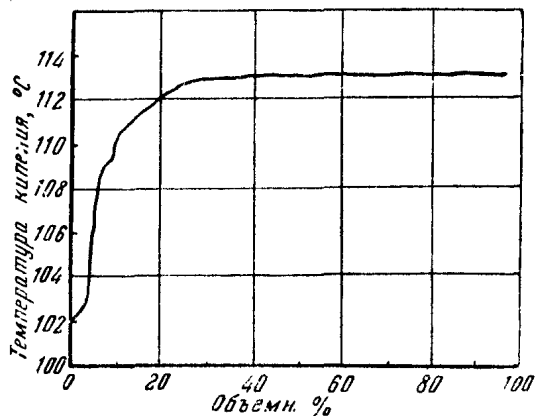


Рис. 4. Кривая разгонки продукта присоединения одной молекулы водорода к диизокротилу в присутствии палладия

Она имеет более резкий перегиб, чем кривая рис. 1; это наблюдалось и в других опытах. Продукт присоединения одной молекулы водорода к диизокротилу был выделен и перегнан по-предыдущему. Результаты разгонки приведены в табл. 3 и на кривой рис. 4.

Таблица 3

№ фракции	Т. кип. в °С	Давление в мм Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число фракций	% олефинов во фракции	Содержание фракции в вес. %	Содержание олефинов в вес. %
1	102,0	760	1,4038	0,6990	144,8	101,7	2	2
2	102,0—109,7	760	1,3979	0,6972	73,6	51,7	8	4
3	109,7—112,7	760	1,4078	0,7115	109,0	76,5	15	12
4	112,7—113,2	760	1,4128	0,7168	145,6	102,2	16	16
5	113,2	760	1,4157	0,7183	145,4	102,1	55	15
Остаток	—	—	1,4190	—	—	—	2	2
Потери	—	—	—	—	—	—	2	—

Принимая во внимание сказанное выше, можно установить, что состав продуктов гидрирования диизокротила на 50% в присутствии палладиевой черни таков:

2,5-диметилгексена-3	6%
2,5-диметилгексена-2	85%
2,5-диметилгексана	7%
потери	2%

100%	

4. Гидрирование диизокротила в присутствии скелетного никелевого катализатора проводилось в тех же условиях, что с платиной и палладием. Кривая гидрирования (опыт № 2: 0,3072 г диизокротила, 0,1 г никеля, 20 мл спирта, давление 750 мм, температура 27°) имеет более пологий характер, чем кривые гидрирования с платиной или с палладием (рис. 5). Продукт присоединения од-

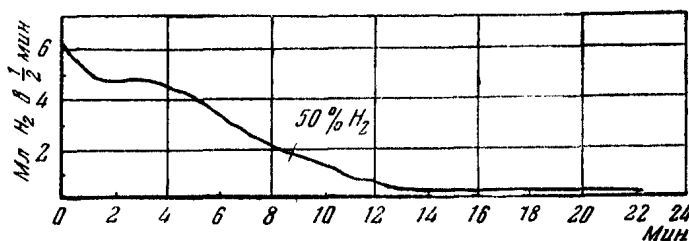


Рис. 5. Гидрирование диизокротила в присутствии скелетного никелевого катализатора

ной молекулы водорода к диизокротилу в присутствии никеля выделялся и перегонялся по-предыдущему. Результаты перегонки приведены в табл. 6 и на кривой рис. 6.

Таблица 4

№ фракции	T кип в °C	Давление в мм Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число фракций	% олефинов во фракции	Содержание фракции в вес. %	Содержание олефинов в вес. %
1	102,0	760	1,4045	0,6988	144,5	101,4	6	6
2	102,0—112,2	760	1,4055	0,7062	134,6	94,5	7	6
3	112,2—113,1	760	1,4143	0,7164	145,5	102,1	13	13
4	113,1—113,2	760	1,4157	0,7183	145,2	101,9	62	62
Остаток в колбе	—	—	1,4225	—	—	—	11	11
Остаток в колонке	—	—	—	—	—	—		
Потери	—	—	—	—	—	—		

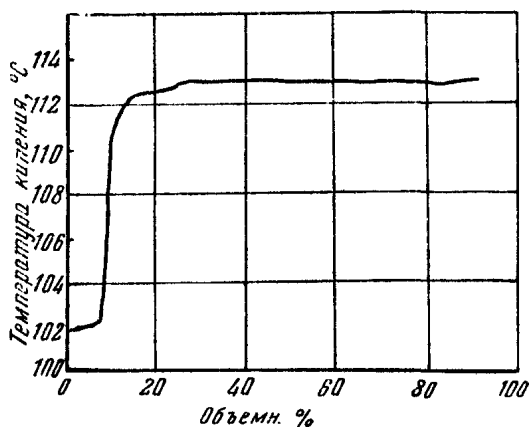


Рис. 6. Кривая разгонки продукта присоединения одной молекулы водорода к диизокротилу в присутствии никеля

Подсчет состава продуктов гидрирования диизокротила на 50% привел к следующим результатам:

2,5-диметилгексена-3	9%
2,5-диметилгексена-2	89%
2,5-диметилгексана	1%
потерь	1%
	100%

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, диизокротил в присутствии платины, палладия или скелетного никелевого катализатора гидрируется по всем возможным направлениям, и, следовательно, его нельзя отнести к первому типу диолефинов по С. В. Лебедеву. Во всех случаях преобладает присоединение водорода в положение 1,2 сопряженной системы. Наименьшая селективность присоединения водорода наблюдается для платины: в этом случае присоединение водорода в положение 1,4 сопряженной системы имеет место

в наибольшей степени; полное гидрирование диизокротила с образованием 2,5-диметилгексана также довольно значительно. Наибольшая селективность наблюдается для никеля: в этом случае около 90% продукта гидрирования составляет 2,5-диметилгексен-2 (присоединение в 1,2-положение); парафина почти не образуется. Формы кривых скорости присоединения водорода ни в одном случае не характеризуют истинного течения реакции.

*Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

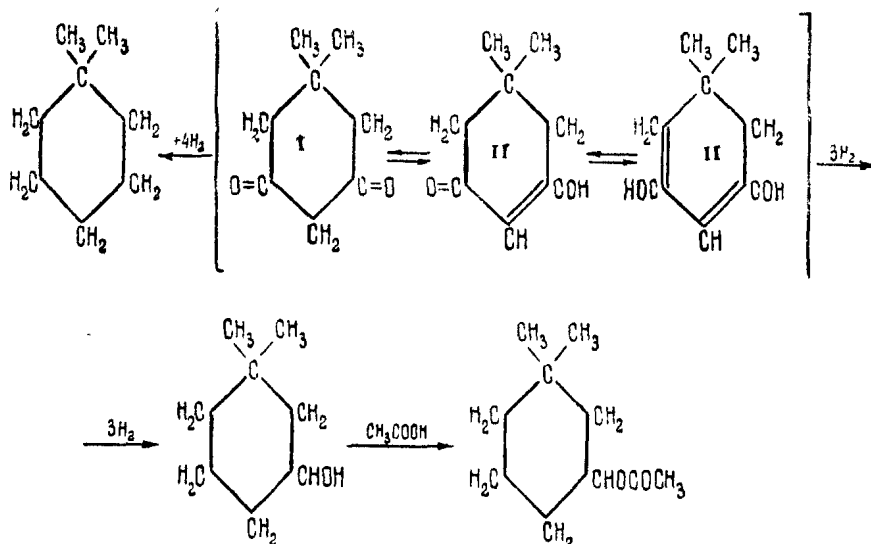
Литература

1. Б. А. Казанский и Е. П. Михеев. Уч. Зап. МГУ, **71**, 199—202 (1941).
2. С. В. Лебедев. Жизнь и труды, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1938, стр. 329.
3. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. Г. Трещова и В. М. Татевский. ЖОХ, **20**, 420 (1950).
4. Р. Я. Левина. ЖОХ, **7**, 1587 (1937).
5. G. Egloff. Physical Constants of Hydrocarbons, N. Y., 1939, I, 228, 227.
6. A. F. Forziati и др. J. Res. Nat. Bur. Standarts, **36**, 129 (1946).

А. Л. ЛИБЕРМАН и Б. А. КАЗАНСКИЙ

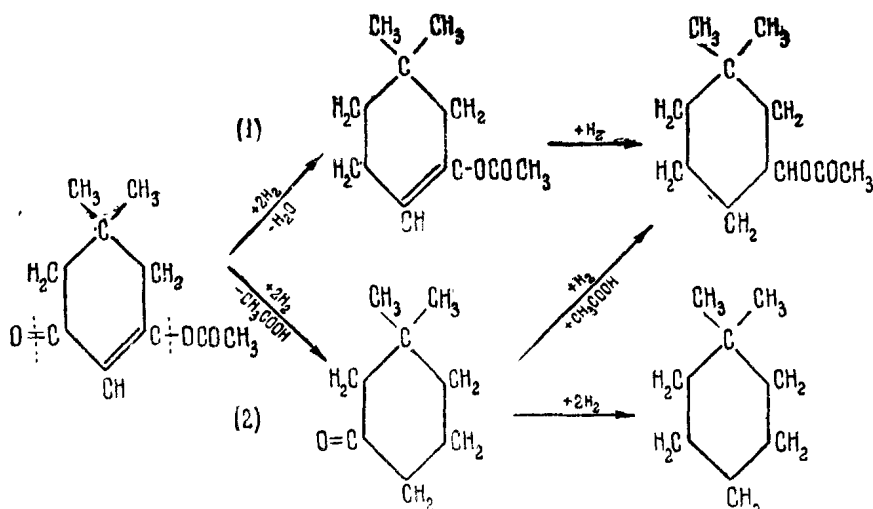
ГИДРИРОВАНИЕ 5,5-ДИМЕТИЛ-3-АЦЕТОКСИЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНА-1 (О-АЦЕТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ДИМЕДОНА) И МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ ДИМЕДОНА

Ранее нами было показано [1], что при гидрировании димедона в органических растворителях в присутствии платинированного угля, активированного водным раствором H_2PtCl_6 , образуется смесь 1,1-диметилциклогексана (около 20%) и 3,3-диметилциклогексанола-1 (около 58% от теоретического выхода); в уксуснокислом растворе часть этого спирта получается в виде ацетата



Повидимому, в уксуснокислом растворе имеет место и образование 5,5-диметилциклогександиола-1,3, однако мы в цитированной работе не делали попыток его выделения, а потому образование этого гликоля пока еще остается недоказанным. По этой причине, а также для большей наглядности рассуждений мы в дальнейшем не рассматриваем механизм образования гликоля. При гидрировании димедона в тех же условиях, но в водной суспензии Н. Д. Зелинский и Е. Г. Хохлова [2] получили только 3,3-диметилциклогексанол-1 с хорошим выходом.

Таким образом, при гидрировании происходит элиминирование одного или двух кислородных атомов димедона с заменой их водородом. Эта замена могла бы протекать по одной из трех возможных схем: 1) с элиминированием кислорода кетонной группы ($\text{>C=O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{>CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$); 2) с элиминированием енольного гидроксила ($\text{>C=CONH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{>CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$); 3) с элиминированием спиртового гидроксила, получающегося в результате присоединения двух атомов водорода к двойной связи кетонной или енольной группы ($\text{>C=O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{>CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$); в этих трех процессах могут участвовать все три таутомерные формы димедона. Схема 3, маловероятная сама по себе, опровергается прямым опытом: циклогексанол в принятых нами условиях гидрирования не присоединяет водорода. Чтобы сделать выбор между первой и второй схемами, мы подвергли гидрированию такое производное димедона, в котором одна енольная группировка зафиксирована ацетилированием: >C=O-COCH_3 . Заранее можно ожидать, что если гидрирование такого ацетильного производного идет только по схеме 1, то после элиминирования кислорода кетонной группы должно получиться ацетильное производное енольной формы 3,3-диметилциклогексанона-1 и, далее, в результате дальнейшей гидрогенизации, ацетат 3,3-диметилциклогексанола-1. Далее, если допустить, что элиминирование кислорода идет только по схеме 1, то мы не должны ожидать образования углеводорода из ацетата. Наоборот, если гидрогенизация О-ацетильного производного димедона идет только по схеме 2, то в результате гидрогенизации С—О связи енольной группы как из димедона, так и из его ацетата будет получаться один и тот же 3,3-диметилциклогексанон-1, который должен давать смесь 1,1-диметилциклогексана с 3,3-диметилциклогексанолом-1 (или его ацетатом), подобно тому, как это наблюдалось в лаборатории акад. Н. Д. Зелинского [3] на примере циклогексанона в сходных условиях, но в водном растворе и как мы сами наблюдали на том же примере в принятых нами условиях гидрирования. Сказанное поясняется приведенной ниже схемой:

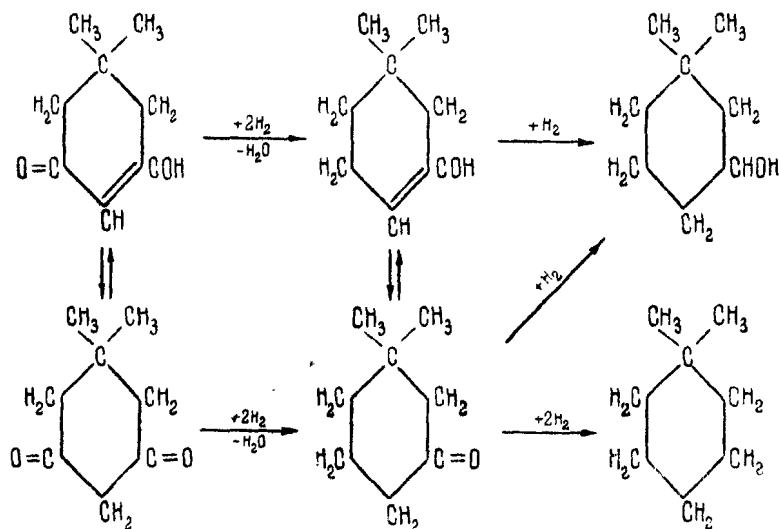


Опыт показал, что при гидрировании О-ацетильного производного димедона в тех же условиях, в которых мы гидрировали димедон, из него, как и из димедона, получался 3,3-диметилциклогексанол-1 в виде ацетата и практически с тем же выходом, но углеводорода получалось здесь лишь 13% вместо 20%. Предположив, что углеводород мог получиться здесь из димедона, образующегося путем гидролиза О-ацетильного производного димедона водой, вносимой вместе с платинохлористоводородной кислотой, мы прогидрировали О-ацетильное производное димедона в присутствии раствора платинохлористоводородной кислоты в концентрированной уксусной кислоте в качестве активирующей добавки. Как мы и ожидали, в опытах с такой добавкой получалось совсем мало углеводорода или его даже вовсе не было (0—5%), хотя выход ацетата 3,3-диметилциклогексанола-1 оставался неизменным. Чтобы исключить возможное сомнение в том, не подавляется ли образование углеводорода из димедона в отсутствие воды, мы поставили специальный опыт по гидрированию димедона в присутствии платинированного угля, активированного уксуснокислым (вместо водного) раствором платинохлористоводородной кислоты. Однако выход углеводорода в этом опыте оказался не только не меньше, чем в предыдущих опытах, но даже несколько больше — около 30%.

Полученный экспериментальный материал позволяет нам заключить, что при гидрировании как ацетата димедона, так, очевидно, и самого димедона элиминирование кислорода происходит по схеме 1, т. е. за счет кислорода кетонной группы, тогда как гидрогенолиз С—О связи енольной группы в изученных нами условиях невозможен. При этом отрыв кислорода кетонной группы происходит за счет взаимодействия сразу с двумя молекулами водорода, но не путем ступенчатого гидрирования через промежуточное образование спирта.

Отсюда следует, что из трех таутомерных форм димедона форма III могла бы давать только гликоль, форма I могла бы давать гликоль, спирт и углеводород, а форма II должна давать те же продукты, что и предыдущая, но углеводород здесь мог бы возникнуть лишь через промежуточное образование 3,3-диметилциклогексанола-1.

Таким образом, схему гидрирования димедона в наших условиях можно изобразить следующим образом:



Возникновение гликоля (5,5-диметилциклогександиола-1,3) здесь не рассматривается для большей наглядности схемы.

В заключение необходимо отметить, что ацетат предельного спирта, который мы получили при гидрировании *О*-ацетильного производного димедона в присутствии уксуснокислого раствора H_2PtCl_6 , при дальнейшей переработке по описанному ранее способу [1] (пиролиз ацетата при 450° и гидрирование полученного олефина) дал углеводород, кипевший в более широких пределах и имевший более низкие константы, чем 1,1-диметилциклогексан, получавшийся нами из димедона и из его ацетата таким же образом, но с тем отличием, что первая стадия гидрирования проводилась с добавкой водного раствора H_2PtCl_6 . Кипевший в более широких пределах углеводород исследовался методом комбинационного рассеяния света и оказался содержащим небольшую примесь изомеров с пятичленным циклом, на что указывало наличие в спектре частоты 890 см^{-1*} . Очевидно, при гидрировании в строго безводной среде произошла частичная изомеризация шестичленного цикла в пятичленный; на возможность такой изомеризации, правда в совсем иных условиях (восстановление димедона по Клеменсену), указывают Дей и Линстед [4] и Антеринен [5].

Экспериментальная часть

1. Получение 5,5-диметил-3-ацетоксициклогексена-2-она-1. Это соединение готовилось по Дикману и Штейну [6] нагреванием 25—40 г димедона с пятикратным от теоретического количеством уксусного ангидрида до образования гомогенного раствора ($90\text{--}100^\circ$). Все нагревание занимало 10—15 мин.**. Затем смесь перегонялась в вакууме; сначала отгонялись уксусная кислота и уксусный ангидрид, а затем переходил ацетат димедона ($125,5\text{--}126^\circ$ при 9 мм). Все собиралось вместе и помещалось в утку для гидрирования. В колбе после перегонки оставалось не более 2 г смолистого остатка.

2. Гидрирование ацетата димедона в присутствии водного раствора H_2PtCl_6 . Для гидрирования был взят ацетат, полученный из 25 г димедона, как описано выше, 0,5 г платинированного угля (20% Pt) и 4 мл водного раствора H_2PtCl_6 (0,03 г Pt в 1 мл раствора). При встряхивании утки поглощение водорода происходило сначала очень быстро — до 2,5 л в час (при гидрировании димедона в наших прежних опытах оно не превышало 0,7—0,8 л в час при том же количестве катализатора); затем поглощение резко замедлялось, и время от времени приходилось добавлять раствор H_2PtCl_6 . Конец поглощения водорода наблюдался не резко, повидимому, потому, что уксусный ангидрид сам медленно поглощает водород, как показал специальный опыт (см. ниже). В результате гидрирования после нейтрализации реакционной смеси щелочью, отгонки продуктов реакции с паром, сушки их и фракционирования были получены следующие фракции: 1) 1,1-диметилциклогексан — 2,7 г (13%, считая на димедон); т. кип. $118,3\text{--}119,7^\circ$ (750 мм), n_D^{20} 1,4290, d_4^{20} 0,7820 и 2) 3,3-диметилциклогексилацетат — 17,9 г (59%); т. кип. $196\text{--}199^\circ$ (750 мм), n_D^{20} 1,4413, d_4^{20} 0,9335. Аналогичные результаты получены в другом опыте, где исходили из 40 г димедона.

* Исследование при помощи спектров комбинационного рассеяния проведено М. И. Батуевым, которому мы выражаем благодарность за товарищескую помощь.

** Дикман и Штейн рекомендуют кипятить димедон с уксусным ангидридом в течение нескольких часов; мы убедились, однако, что это совершенно излишне.

Из полученного ацетата путем пиролиза приготовлен гем-диметилциклогексен [т. кип. 115,2—115,8° (740 мм), n_D^{20} 1,4427, d_4^{20} 0,7990], а из последнего—гидрированием—1,1-диметилциклогексан (т. кип. 118,8° при 740 мм, n_D^{20} 1,4293, d_4^{20} 0,7810. M_{RD} 37,03. Вычислено для C_8H_{16} M_{RD} 36,94).

3. Гидрирование ацетата димедона в присутствии уксуснокислого раствора H_2PtCl_6 . Для активирования платинированного угля в этом случае служил раствор твердой H_2PtCl_6 , приготовленной из 1 г платины в 100 мл ледяной уксусной кислоты. Ацетат димедона, полученный, как описано выше, из 40 г димедона, быстро гидрировался в присутствии 1 г платинированного угля и 6 мл раствора H_2PtCl_6 . Все гидрирование заняло 16 час. После обработки продуктов реакции, как в предыдущем опыте, и фракционирования были получены следующие фракции: 1) углеводород—1,5 г (5%); т. кип. 117,3—118,3° (745 мм), n_D^{20} 1,4282, d_4^{20} 0,7814 и 2) ацетат—27,1 г (55%); т. кип. 190—199° (745 мм); из этого ацетата при повторной перегонке получено 8,5 г фракции, перешедшей при 183—196° и 18,6 г фракции с т. кип. 196—199° (745 мм), n_D^{20} 1,4411, d_4^{20} 0,9352. В параллельном опыте углеводородной фракции совсем не было получено.

Полученные в двух параллельных опытах порции ацетата после пиролиза дали непредельный углеводород, имевший более низкие, чем в предыдущих случаях, константы: т. кип. 114,7—115,7° (732 мм), n_D^{20} 1,4417, d_4^{20} 0,7981. Предельный углеводород, полученный из непредельного гидрированием, кипел значительно шире, чем обычно. Тщательной разгонкой на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок его удалось разделить на две фракции: 1) т. кип. 116,5—119,3° (750 мм), 5,4 г, n_D^{20} 1,4271, d_4^{20} 0,7764 и 2) т. кип. 119,3°, 21,2 г, n_D^{20} 1,4293, d_4^{20} 0,7810. При исследовании посредством спектров комбинационного рассеяния света даже в вышекипящей фракции была обнаружена частота 890 см^{-1} . Можно думать, что примесь изомера с пятичленным циклом концентрируется главным образом в первой фракции, но исследование этой фракции при помощи спектров комбинационного рассеяния света не производилось ввиду трудности работы с малыми количествами материала. Идентификация циклопентанового углеводорода на основе оптических данных не производилась из-за малой интенсивности линий.

4. Гидрирование димедона в присутствии уксуснокислого раствора H_2PtCl_6 . Взято 40 г димедона, 150 мл уксусной кислоты, 2 г платинированного угля и 6 мл уксуснокислого раствора H_2PtCl_6 . Поглощение водорода вначале происходило довольно быстро—более 1 л в час, но постепенно замедлялось, так что приходилось несколько раз добавлять раствор H_2PtCl_6 . После обычной обработки продуктов реакции и фракционирования были получены следующие фракции: 1) 1,1-диметилциклогексан—9,3 г (29%, считая на димедон), т. кип. 117,2—119,8° (751 мм), n_D^{20} 1,4287, d_4^{20} 0,7772 и 2) смесь 3,3-диметилциклогексанола-1 с 3,3-диметилциклогексилацетатом—18,8 г, т. кип. 184—198,5° (751 мм), n_D^{20} 1,4449, d_4^{20} 0,9242. Ацетильное число показало, что эта смесь содержит 64,1% ацетата и 35,9% 3,3-диметилциклогексанола-1. Следовательно, выход 3,3-диметилциклогексанола-1 составляет 18,5% и ацетата—24,7%, или вместе 43,2%.

5. Гидрирование циклогексанона. Взято 20 г циклогексанона, 100 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 г платинированного угля и 4 мл водного раствора H_2PtCl_6 . Гидрирование происходило с исключительно большой скоростью: за 57 мин. поглотилось 5,6 л H_2 , после чего гидрирование сразу прекратилось и не могло быть снова вызвано добавлением катализатора или H_2PtCl_6 . Всего поглотилось 1,1 моля водорода.

Продукты реакции после нейтрализации щелочью были отогнаны с паром, промыты, как обычно, и просушены поташом. Путем фракционирования получены следующие фракции: 1) 72—78° (738 мм), 1,5 г и 2) 167—176,5° (738 мм), 17,9 г; остаток 1,2 г.

Фракция 1 после обработки концентрированной серной кислотой практически не изменилась в весе. Она перешла в пределах 78,5—79,5° (738 мм) и имела n_D^{20} 1,4264 и d_4^{20} 0,7770, т. е. представляла собой циклогексан. Выход циклогексана 9%, считая на циклогексанон. Фракция 2 при повторной перегонке перешла в прежних пределах и имела свойства: n_D^{20} 1,4420 и d_4^{20} 0,9650. Это близко подходит к свойствам циклогексилацетата [7,8]:

т. кип. 174° (760 мм), n_D^{20} 1,4406, d_{20}^{20} 0,9673.

Выход циклогексилацетата 62%.

Параллельный опыт дал полностью совпадающие результаты.

6. Гидрирование циклогексанола. Взято 25 мл ледяной уксусной кислоты и 0,2 г платинированного угля. После насыщения катализатора водородом добавлено 0,38 г циклогексанола и 2 мл водного раствора H_2PtCl_6 . Как только поглотилось 15 мл водорода (для восстановления H_2PtCl_6 до металлической платины требуется 13 мл H_2), дальнейшее поглощение водорода прекратилось.

7. Гидрирование уксусного ангидрида. Взято 20 г уксусного ангидрида, 0,2 г платинированного угля и 2 мл водного раствора H_2PtCl_6 . При встряхивании в атмосфере водорода наблюдалось поглощение последнего в течение длительного времени со скоростью около 50 мл в час. Гидрирование до конца не доводилось, и продукты гидрирования не исследовались.

Выводы

1. Показано, что при гидрировании О-ацетильного производного димедона (5,5-диметил-3-ацетоксициклогексен-2-она-1) в уксуснокислом растворе с платинированным углем, активированным водным раствором H_2PtCl_6 , получается, как и при гидрировании димедона, 3,3-диметилциклогексанол-1 в виде ацетата и 1,1-диметилциклогексан. Выход последнего, однако, при гидрировании ацетильного производного ниже, чем при гидрировании димедона. Если гидрогенизацию проводить в тех же условиях, но в полном отсутствии воды, то из ацетильного производного углеводород совсем не образуется, а из димедона получается с не меньшим выходом, чем в присутствии воды.

2. На основании полученных данных предложен механизм гидрирования димедона.

3. Показано, что при проведении гидрирования О-ацетильного производного димедона в присутствии уксуснокислого раствора H_2PtCl_6 обра-

зуется небольшое количество продуктов сужения шестичленного цикла в пятичленный.

*Институт органической химии
Академии Наук СССР*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

Литература

1. А. Л. Либерман и Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 73.
2. Н. Д. Зелинский и Е. Г. Хохлова. Избранные труды акад. Н. Д. Зелинского, Изд. АН СССР, т. II, стр. 124.
3. Ber., **67**, 905 (1934).
4. A. N. Dey a. R. P. Linstead. J. Chem. Soc., 1935, 1063.
5. A. Anterinen. C. A., **32**, 509 (1938).
6. W. Dieckmann и R. Stein. Ber., **37**, 3379 (1904).
7. E. Berner u. A. Hjulssad. Ber., **71**, 2052 (1938).
8. J. Senderens e. J. Aboulenc. Cr. **155**, 3013 (1912).

П. П. БОРИСОВ и Б. Л. ЗАЛЬЦМАН

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ МАСЕЛ

Для определения стабильности смазочных масел, для исследования действия антиокислителей на масла, а также и для исследования окисления индивидуальных углеводородов нами был сконструирован прибор, названный прибором МГУ, в котором кислород непрерывно циркулирует через масло, причем через любой промежуток времени можно замерить количество кислорода, поглощенного маслом.

Прибор этот, в отличие от других подобных приборов, обладает простотой конструкции и удобен в обращении.

Аппаратура

1. Стеклоанный реакционный сосуд 2, представляющий собой пробирку с шлифованной пробкой, в которой имеются барботер, закрытая трубка для термопары и шариковый холодильник с водяным охлаждением (см. схему).

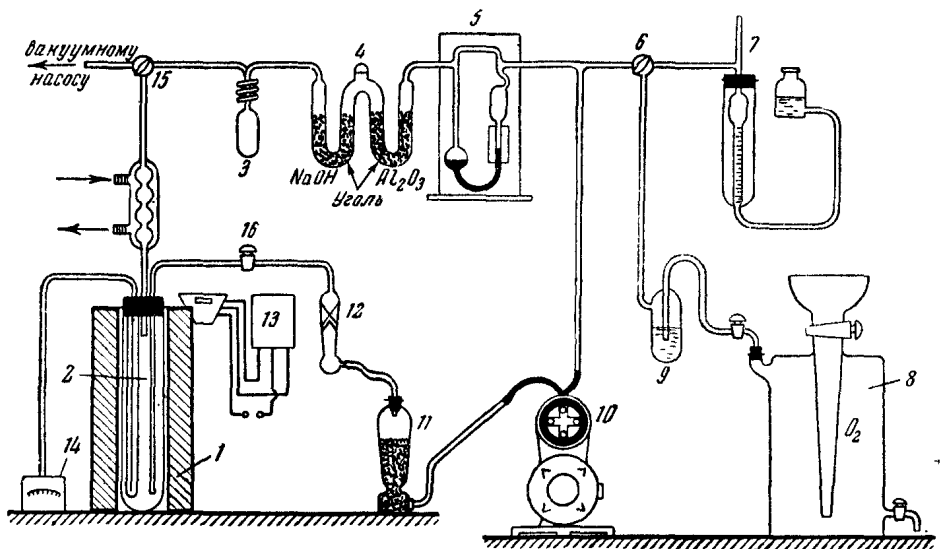


Схема прибора МГУ для окисления масел

Размеры реакционного сосуда:

- а) диаметр пробирки 30 мм;
 - б) высота пробирки 270 мм;
 - в) диаметр трубки барботера 6 мм;
 - г) диаметр шарика барботера 14 мм;
 - д) диаметр трубки для термопары 6 мм;
 - е) общая длина холодильника 30 см;
- диаметр шарика 28 мм.

2. Цилиндрическая вертикальная электропечь 1 с терморегулятором и реле 13, позволяющая поддерживать температуру до 250°.

3. Термопара с милливольтметром 14.

4. Круговой насос В. В. Патрикеева с четырьмя роликами и электромотором 10.

5. Газовая бюретка 7 на 100 мл с водяной рубашкой и уравнительной склянкой.

6. Газомер 8 для хранения кислорода с осушительной склянкой 9, заполненной крепкой серной кислотой.

7. Колонка или пробирка 11 с прокаленным хлористым кальцием.

8. Предохранительный клапан 12.

9. Змеевиковая ловушка 3.

10. Поглотители 4, заполненные едким натром, активированным углем, окисью алюминия.

11. Реометр 5.

12. Трехходовой вакуумный кран 15.

13. Трехходовой кран 6.

14. Двухходовой кран 16.

15. Часы или секундомер.

Подготовка к испытанию

Приготовление реакционного сосуда. Реакционный сосуд, в котором уже проводилось окисление, отмывается от масла бензином, после многократного споласкивания водой промывается несколько раз горячей хромовой смесью, затем снова водой, под конец дистиллированной, затем ополаскивается спиртом и сушится.

Подготовка прибора. После того как поглотительные сосуды 4 заполнены необходимыми адсорбентами (щелочь, уголь, окись алюминия) и вся аппаратура расставлена по местам, согласно схеме, берется навеска масла. Соединение частей прибора друг с другом нужно производить очень тщательно, места соединения стекла с каучуком промазывать вазелином. В чистую, тщательно высушенную реакционную пробирку отвешивается на технических весах 30 г испытуемого масла с точностью до 0,1 г. Пробирка ставится в электропечь, холодильник заполняется водой и барботер с холодильником вставляются в пробирку. Реакционный сосуд присоединяется к системе при помощи вакуумных резиновых трубок. Часть реакционного сосуда, выступающая из печи вместе с верхней частью печи, закрывается проволоочной сеткой или тонким (2—3 мм) плексигласом. Это служит средством защиты от стекла в случае разрыва реакционного сосуда. Затем система заполняется кислородом. Поднося тлеющую лучинку к разомкнутому концу поглотителя 4, узнают момент заполнения системы кислородом. Кислород, находящийся в системе, проталкивается в реактор при помощи насоса системы В. В. Патрикеева. Таким образом получают нужную скорость тока кислорода. Насос приводится в движение мотором.

При помощи трехходового крана *б* система соединяется с газовой бюреткой и отъединяется от газометра. В таком состоянии система проверяется на герметичность. В бюретку следует набрать около 100 мл кислорода, а уравнительную склянку поставить примерно на середину высоты бюретки. В этом положении система будет находиться под давлением 20—25 см вод. столба. Отмечается уровень заполнения бюретки (по делениям, нанесенным на бюретке), и система оставляется в покое на 15—20 мин., в течение которых через каждые 5 мин. отмечается уровень кислорода в бюретке. Допускается изменение объема в первые 5 мин. на 0,2 мл, за остальные — 0,1 мл. Если объем изменяется на большую величину, то следует искать место, нарушающее герметичность системы. Для этого следует тщательно осмотреть систему, промазать еще раз вазелином места соединения частей прибора и, если есть необходимость, проверить герметичность системы по участкам, перекрывая по ходу кислорода винтовым зажимом один участок за другим. Когда система станет герметичной, закрывается двухходовой кран *1б* и включается электропечь.

Проведение испытания

Заполненная кислородом система соединяется при помощи трехходового крана *б* с бюреткой, и производится замер количества кислорода в бюретке при атмосферном давлении. Это производится следующим образом: уравнительная склянка подносится к бюретке, и мениски жидкости в бюретке и в уравнительной склянке приводятся к одному уровню перемещением уравнительной склянки по высоте бюретки. Когда мениски будут находиться на одной высоте, отсчитывается объем кислорода в бюретке и краном *б* бюретка отъединяется от системы (причем при повороте крана уравнительная склянка держится рукой на уровне замера и ставится на подставку только после того, как будет повернут кран). Затем включается насос и засекается время начала окисления по секундомеру.

При проведении окисления ведется наблюдение за температурой (допустимые отклонения $\pm 1^\circ$) и герметичностью системы.

Через 15 или 30 мин. останавливается насос, система соединяется с бюреткой краном *б* и производится замер кислорода в бюретке в момент создания в бюретке атмосферного давления. Затем бюретка соединяется с газометром краном *б* и наполняется кислородом (90—100 мл). После закрытия крана газометра, бюретка соединяется с системой краном *б* и производится замер кислорода в бюретке, затем включается насос и засекается время по секундомеру. Таким образом, замеряется расход кислорода на окисление через 15, 30 или 60 мин., смотря по величине расхода, с расчетом, чтобы была возможность произвести замер, так как объем бюретки 100 мл.

Анализ окисленного масла

После окисления реакционный сосуд отъединяется от системы и вынимается из печи. Окисленное масло перемешивается и выливается в чистую колбочку с притертой пробкой емкостью 50 мл. В масле можно определить далее кислотное число и нерастворимый в изопентане осадок.

П. П. БОРИСОВ и Б. Л. ЗАЛЬЦМАН

α-ЭТИЛ-и α-БУТИЛНАФТИЛАМИНЫ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МАСЕЛ

При испытании ингибиторов типа нафтолов и нафтиламинов мы убедились, что эти вещества легко улетучиваются из масла во время работы двигателя, чем и объясняется незначительный эффект их действия. Задачей этой работы было приготовить ингибиторы типа нафтиламина, обладающие бóльшим молекулярным весом, и испытать их действие на масло. Для этой цели мы синтезировали α-этилнафтиламин и α-бутилнафтиламин; попытка синтезировать октилнафтиламин пока не увенчалась успехом, так как октилнафталин не удалось подвергнуть нитрованию.

Для определения стабильности смазочных масел, а также исследования действия ингибиторов мы пользовались прибором МГУ [1], в котором кислород циркулирует через масло, причем через определенные промежутки времени замеряется количество поглощенного кислорода. Опыты велись при 175°. Ингибитор брался в количестве 0,5%. В табл. 1 и 2 приведены результаты произведенных испытаний.

Экспериментальная часть

Влияние α-этилнафтиламина

Таблица 1

Концентрация α-этилнафтиламина в масле	Количество поглощ. кислорода в мл за								Всего
	1 час	2	3	4	5	6	7	8 час.	
0,5%	18	12	14	10	10	9	12	14	99
0,1%	18	14	15	13	12	14	16	18	120
Масло без α-этилнафтиламина	17	20	25	19	21	23	22	25	172

Таблица 2

Влияние α-бутилнафтиламина

Концентрация α-бутилнафтиламина в масле	Количество поглощ. кислорода в мл за								Всего
	1 час	2	3	4	5	6	7	8 час.	
0,5%	12	9	4	7	10	12	8	8	70
0,1%	15	12	13	12	14	17	19	20	122
Масло без α-бутилнафтиламина	17	20	25	19	21	23	22	25	172

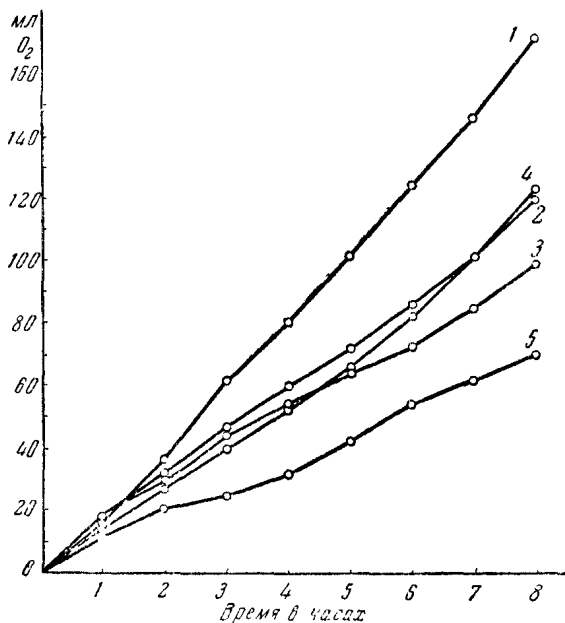
Влияние ингибиторов на окисление масла

На рисунке приведены кривые поглощения кислорода как в присутствии, так и в отсутствие этих ингибиторов. Как видно из этих кривых, содержание в масле α -бутилнафтиламина в количестве полпроцента снижает окисление почти в два с половиной раза. Из таблицы также видно, что понижение концентрации ингибитора в масле снижает его способность замедлять окисление. Во время окисления ни α -этилнафтиламин, ни α -бутилнафтиламин не улетучиваются.

Из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что α -бутилнафтиламин сильнее действует как ингибитор, чем α -этилнафтиламин.

I. Синтез α -этилнафтиламина

а) Получение этилнфталина. В двухлитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 50 г натриевой проволоки и 500 г абсолютного эфира. Затем постепенно вводилось 117 г этилиодида, 155 г α -бромнафталина и 50 мл эфира. Для начала реакции колба нагревалась на водяной бане. Смесь прибавлялась в течение 4 час., причем скорость прибавления регулирова-



Кривые поглощения кислорода

1. Масло без ингибитора
2. Масло + 0,1% α -этилнафтиламина
3. Масло + 0,5% α -этилнафтиламина
4. Масло + 0,1% α -бутилнафтиламина
5. Масло + 0,5% α -бутилнафтиламина

лась таким образом, чтобы эфир слабо кипел. После окончания прибавления смесь нагревалась на водяной бане еще 4 часа. По окончании реакции не вошедший в реакцию натрий осторожно разлагался водой. Водный слой отделялся от эфирного и дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки сливались с эфирным слоем. Эфирный раствор сушился прокаленным хлористым кальцием сначала в делительной воронке при встряхивании, а затем оставлялся на ночь.

После отгонки эфира остаток охлаждался охлаждающей смесью до -8 — -10° . Выпавший в осадок динафтил отфильтровывался, фильтрат перегонялся в вакууме. Выход 20,5%.

Т. кип. 131 — 135° (12 мм); n_D^{20} 1,6089

Т. кип. 252 — 253° (670 мм); n_D^{20} 1,6098

б) Получение нитроэтилнафталина [2]. К 12 г этилнафталина в 40 мл 98%-ной уксусной кислоты при охлаждении прибавлялись по каплям 4,5 мл азотной кислоты (уд. в. 1,489). Смесь перемешивалась тридцать минут при комнатной температуре, а затем четыре часа нагревалась на водяной бане до 80° и оставлялась на ночь. Смесь расслаивалась. Нижний масляный слой отделялся, промывался 10%-ным раствором соды и водой; затем извлекался эфиром и сушился плавленным хлористым кальцием. Эфир затем отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Выход 60,5%.

Т. кип. 141 — 145° (10 мм); n_D^{20} 1,6145; d_4^{20} 1,1150

в) Получение α -этилнафтамина [3]. Полученный нитроэтилнафталин (9 г) нагревался со 100 мл уксусной кислоты, и в горячую смесь вносилось 20 г железных опилок. Затем реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 4 час. После охлаждения к смеси добавлялось 30 мл концентрированной соляной кислоты. Полученная твердая солянокислая соль амина отделялась и обрабатывалась 25%-ным раствором щелочи до щелочной реакции. Этилнафталин отгонялся с перегретым до 180° водяным паром. Дестиллат насыщался поваренной солью и экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка высушивалась плавленным NaOH. Затем отгонялся эфир, а остаток перегонялся в вакууме в токе азота.

Т. кип. 149 — 151° (10 мм); n_D^{20} 1,6381; d_4^{20} 1,1350

II. Синтез α -бутилнафтамина

а) Получение бутилнафталина велось таким же способом, как и синтез этилнафталина.

Для реакции было взято 50 г натриевой проволоки, 119 г бутилбромида, 180 г α -бромнафталина и 50 мл эфира. Синтез проводился в таких же условиях, как и синтез этилнафталина. При перегонке в вакууме собиралась фракция 140 — 144° (10 мм). Бутилнафталин имел следующие константы:

Т. кип. $282,5$ — $283,5^\circ$ (760 мм); n_D^{20} 1,5790.

б) Получение нитробутилнафталина проводилось аналогично получению нитроэтилнафталина. В реакцию бралось: 24 г бутилнафталина в 40 мл 98%-ной уксусной кислоты, 9 мл азотной кислоты (уд. в. 1,489). Выход 67,6%.

Т. кип. 153 — 155° (6 мм); n_D^{20} 1,6280; d_4^{20} 1,163

Полученный нитробутилнафталин восстанавливался в таких же условиях, как и нитроэтилнафталин. В реакцию взято: 20 г нитробутилнафталина, 140 мл 50%-ной уксусной кислоты и 30 г железных опилок. Полученный продукт разгонялся в вакууме в токе азота.

Собиралась фракция 165 — 167° при 15 мм.

Т. кип. 165 — 167° (15 мм); n_D^{20} 1,6291; d_4^{20} 1,283

Выход 68,2%.

Выводы

Были синтезированы и испытаны на приборе МГУ в качестве ингибиторов при окислении смазочных масел:

- 1) α -этилнафтиламин,
- 2) α -бутилнафтиламин.

Оба ингибитора замедляли окисление масла, причем второй ингибитор производил более сильное действие.

*Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

Литература

1. См. настоящий сборник, стр. 85 .
 2. Lesser. Lieb. Ann., **402**, 11 (1913).
 3. Lesser. Lieb. Ann., **402**, 38 (1913).
-

М. С. ЭВЕНТОВА и П. П. БОРИСОВ

К АНАЛИЗУ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЧАСТИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

К числу проблем в области нефти, разрабатываемых при кафедре химии нефти, возглавляемой акад. Н. Д. Зелинским, относится изучение наименее до сих пор исследованного погоня нефти — смазочных масел.

Применяемые до сих пор методы анализа масел в основном следующие:

1. Анализ масла по физическим константам (показатель лучепреломления, удельный вес и др.) [1]. Эти константы являются аддитивными величинами, и потому смеси различного состава могут обладать одинаковыми константами, что делает этот метод непригодным для аналитических целей.

2. Разгонка масел на фракции. Разгонка масел в глубоком вакууме позволяет получить фракции масел, кипящие в интервале $0,5^\circ$, представляющие, однако, смесь углеводородов различных классов.

3. Сернокислотный метод отделения ароматики не может быть рекомендован для анализа масел. Серная кислота вызывает ряд изменений в составе масла [2]. Кроме того, ароматические углеводороды с длинной боковой цепью сульфироваться с трудом; с другой стороны, высокомолекулярные нафтены с короткими боковыми цепями способны сульфироваться даже 95%-ной серной кислотой [3]. Образующиеся при сульфировании сульфокислоты легко растворимы в маслах, и удаление их из масел представляет значительные трудности.

4. Анализ с применением селективных растворителей. Этот метод наиболее часто встречается в литературе, особенно в патентной. Все предложенные до сих пор селективные растворители применяются для удаления из масла ароматики. За последние 25 лет для этой цели было предложено огромное число растворителей: ацетон, фенолы, спирты, гликоли, гидразины, фурфурол, кислоты, нитробензол, анилин и другие [4]. Однако полного отделения ароматики с их помощью во всех случаях достигнуть не удастся. К тому же некоторые растворители (например, нитробензол) трудно отделяются от масла, что делает их применение в аналитических целях еще менее пригодными.

Из всех предложенных растворителей наиболее часто рекомендуемым является анилин [5]. Известно, что на температуру смешения влияет строение углеводородов: нафтены с короткой боковой цепью имеют более низкую температуру смешения, чем ароматика с длинной боковой цепью; существенное влияние оказывает и наличие непредельных связей в молекуле. Проведенное нами смешение масла с анилином в различных соотношениях показало невозможность полностью отделить ароматику таким путем.

В настоящее время для анализа масел пользуются кольцевым анализом, который позволяет установить, какой процент углеродных атомов содер-

жится в ароматических, нафтеновых кольцах и в парафиновых цепях. Первоначально авторами этого метода^[6] было предложено предварительно гидрировать ароматику с учетом количества расходуемого для этой цели водорода; позднее ими был принят коэффициент пересчета 0,8, причем необходимость предварительного гидрирования отпала. Гидрирование производится обычно при повышенной температуре (200°) и повышенном (до 200 атм.) давлении в присутствии катализаторов, и, как проверено нами, масло при этом значительно изменяет свой состав, что и заставляет отказаться от предварительного гидрирования.

Исходя из всего вышесказанного, можно прийти к выводу, что методы анализа, требующие применения температуры или химических реагентов, дают искаженные результаты. Совершенно естественно, что дальнейшие опыты по разработке метода анализа масел надо было направить по пути адсорбции. В литературе имеются некоторые указания по применению для этих целей таких адсорбентов, как окись алюминия, глина и силикагель [7]. Сначала соотношение адсорбента и разделяемой смеси равнялось 2 000 : 1; позднее это соотношение значительно уменьшилось. Для исследования обычно брались легкие масла, выкипающие до 450° при нормальном давлении.

Нами был исследован вопрос о возможности отделения ароматики углеводородной части высоковязких образцов масел при помощи силикагеля. Перед адсорбцией свободные парафины должны быть удалены из исследуемого образца. Таким образом, анализируется ароматическо-нафтеновая часть углеводов масел.

Силикагель в выработанных нами условиях, приведенных в экспериментальной части, вполне удовлетворяет поставленной цели. Установлены наиболее благоприятные количественные соотношения между исследуемым маслом и адсорбентом; они равняются 1 : 4.

Высокая вязкость углеводородной части масла затрудняет прохождение его через силикагель и вызывает необходимость употреблять раствор их в легкокипящем растворителе. Наилучшие результаты дает легко удаляемый из масла изопентан или дезароматизированный петролейный эфир, выкипающий не выше 60°. Нафтеновые углеводороды вместе с растворителем не поглощаются силикагелем. Для адсорбированной ароматики лучшим адсорбентом является ацетон.

На основе адсорбционного и кольцевого анализа углеводов масел до и после адсорбции можно установить, какой процент углеродных атомов парафиновых цепей приходится на долю ароматических и нафтеновых колец порознь, что несколько приближает нас к изучению углеводов масел.

Для проверки предлагаемого метода анализа были исследованы три образца масел: № 2, 3 и 4. Масло № 2, кроме того, было разогнано на фракции в атмосфере азота в глубоком вакууме. Полученные фракции анализировались порознь, а затем полученные данные были суммированы и сравнены с результатами анализа исходного масла, не подвергнутого разгонке. Получены совпадающие результаты в пределах 1—1,5%.

Экспериментальная часть

Подготовка масла к анализу

Масло подогревают до 40—50° на водяной бане и затем высушивают фильтрованием через слой плавленого хлористого кальция в цилиндрической воронке с узким концом.

Силикагель растирается в фарфоровой ступке и высушивается в сушильном шкафу при 120° в течение 2 час. После сушки силикагель охлаждается в эксикаторе. В склянку с притертой пробкой помещается масло, к нему добавляется растворитель (1 : 4) — изооктан или фракция дезароматизированного петролейного эфира с т. кип. $60-80^{\circ}$; туда же прибавляют высушенный силикагель (20% по весу от взятого масла). Закрытая пробкой склянка помещается на механической качалке; содержимое склянки взбалтывается в течение 2 час. Если масло содержит много смол, следует отфильтровать силикагель и, добавив свежую порцию силикагеля, повторить взбалтывание. Весь отфильтрованный силикагель помещается в аппарат Сокслета для экстракции адсорбированных силикагелем углеводов. Экстракция производится свежей порцией того же растворителя. Экстракцию прекращают тогда, когда бесцветная стекающая жидкость будет иметь такой же показатель лучепреломления, как и исходный растворитель. Экстракт добавляют к ранее полученному фильтрату. Растворитель отгоняют на водяной бане при пропускании через смесь тока азота с включением водоструйного насоса. По разности веса колбы с маслом и веса чистой колбы определяют вес полученной углеводородной части масла. Очищенное таким образом масло не содержит смол, асфальтенов и других примесей.

Если в масле содержатся парафины (что определяется отдельной пробой), то их обычно удаляют посредством вымораживания из спиртобензольного или спиртоэфирного раствора при -20° . Отделение растворителя производится, как указано выше. Для полученной ароматическо-нафтеновой части масла производится кольцевой анализ с использованием коэффициента 0,8. Затем масло подвергают адсорбционному анализу.

Подготовка адсорбента

Тот же силикагель мелко растирается в фарфоровой ступке и просеивается через сито в 200 меш. Адсорбционная колонка — трубка (стеклянная) с суженным концом — длиной 75 см и диаметром 16—18 мм. На дно колонки кладут кусочек стеклянной ваты, поверх которой неплотным слоем насыпается просеянный силикагель в количестве 40 г. Колонка помещается в электрическую печь. Широкий конец трубки соединяется с промывной склянкой с серной кислотой; на другой отвод промывной склянки надевают каучуковую трубку с зажимом для регулирования тока протягиваемого воздуха. Узкий конец колонки соединяется с каталитическим приемником, который через предохранительную склянку с серной кислотой соединен с водоструйным насосом. Через всю систему во время нагревания протягивается ток воздуха. Нагревание производится при 180° до полного прекращения выделения воды. Если силикагель был предварительно высушен при 120° в сушильном шкафу, то на сушку в печи требуется 1—2 часа. Выделившуюся воду замеряют при помощи мерного цилиндра. Охлажденную колонку вынимают из печи, закрывают оба конца ее пробками и силикагель утрамбовывают постукиванием нижнего конца о стол до тех пор, пока объем его не перестанет уменьшаться и в течение 5 мин. будет оставаться постоянным (верхний уровень отмечается для этого на колонке карандашом по стеклу).

Описание прибора

Колонка вертикально укрепляется в штативе. Верхний конец ее закрывается плотно пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой; наружный конец трубочки через промывную склянку с серной кислотой соединен с газо-

метром, содержащим воздух. Поступающий через промывную склянку в колонку сухой воздух служит для поддержания в колонке небольшого давления для лучшего стекания жидкости по колонке. Нижний открытый конец колонки помещается в приемник — обычно мерный цилиндр — емкостью на 50—100 *мл*, охлаждаемый снаружи льдом.

Проведение опыта

Через верхний конец колонки вливают 20 *мл* изопентана (n_D^{20} 1,3570; т. кип. 28°). Колонку закрывают и включают газометр. Когда весь изопентан поглотится силикагелем, выключают газометр, открывают верхний конец колонки и осторожно прибавляют раствор ароматическо-нафтеновой части масла — 10 *г* (взвесить с точностью до 0,01 *г*) в 20—40 *мл* изопентана (в зависимости от вязкости масла). Закрыв колонку, снова включают газометр. Раствор масла постепенно проходит через силикагель. Когда верхний уровень масла дойдет до уровня силикагеля, колбу, в которой находился раствор масла, дважды промывают изопентаном (по 10 *мл*) и промывную жидкость добавляют в колонку. Жидкость, выходящая из колонки, собирается в приемнике. Вытеснение масла из колонки производится добавлением свежих порций изопентана по 20 *мл* каждый раз, когда сравниваются верхний уровень силикагеля и жидкости. После прибавления 80 *мл* свежего изопентана следует взять пробу (2—3 капли) выходящей жидкости на реакцию А. М. Настюкова [8]. Проба Настюкова на присутствие ароматики производится следующим образом: в маленькой пробирке к 2 каплям испытуемого раствора добавляють 2 капли чистой концентрированной серной кислоты и 1 каплю формалина. Появление красного окрашивания или красного осадка свидетельствует о наличии ароматики. Такие пробы берут через каждые 5 *мл*. При появлении следов ароматики меняют приемник. Добавление изопентана прекращается тогда, когда показатель лучепреломления выходящей жидкости будет равен или близок 1,3570, что соответствует чистому изопентану. При этом вся поверхность силикагеля кажется однородной за исключением самой верхней его части. Всего на опыт расходуется 150—180 *мл* изопентана.

Для выделения ароматики в колонку добавляют ацетон (по 20 *мл*), который следует до добавления проверить на реакцию Настюкова. Окрашенный слой адсорбированной ароматики начинает спускаться вдоль колонки вниз. По выходе всей ароматики из колонки показатель лучепреломления выходящей жидкости замеряется через каждые 5 *мл*. Опыт считается законченным, когда выходящая из колонки жидкость будет иметь такой же показатель лучепреломления, как и взятый ацетон. Всего на опыт расходуется 80—120 *мл* ацетона.

Собранные в отдельные приемники растворы ароматики в ацетоне и нафтенов в изопентане освобождаются порознь от растворителей так, как это указано при выделении углеводородной части масла. Отгонка производится в предварительно взвешенных колбах. Разность между весом колб с остатком от отгонки растворителя и весом чистых колб дает вес ароматики и нафтенов.

Для полученных таким образом нафтенов производится кольцевой анализ. Расчет содержания парафиновых цепей ароматики и нафтенов производится следующим образом (табл. 1 и 2).

Таблица 1
Кольцевой анализ масла № 2

Масло	n_D^{20}	d_4^{20}	АТ	МВ	% непредельных	% углеродных атомов		
						аром. кольца	нафт. кольца	параф. цепи
До адсорбции	1,4908	0,8915	122,4	611	1,47	1,0	26,4	72,6
После »	1,4861	0,8864	125,0	518	0	0	31,7	68,3

Таблица 2

Адсорбционный анализ

Масло	Навеска в г	Получено в г		Потери в г	Получено в % (вес)		Потери в %
		аром.	нафт.		аром.	нафт.	
№ 2	9,5	0,57	8,90	0,03	6,0	93,1	0,9

Нафтеноев в масле, по данным адсорбционного анализа, содержится 93,1%; кольца содержат 31,7% углеродных атомов, а парафиновые цепи 68,3%; следовательно в углеводородной части нафтеноевые кольца содержат $\frac{31,7 \times 93,1}{100} = 29,5\%$ углеродных атомов.

Парафиновые цепи нафтеноевых углеводородов содержат: 93,1% — 29,5% = 63,6% углеродных атомов.

В углеводородной части масла содержится 6,0% ароматических углеводородов; кольца ароматики содержат 1,0% углеродных атомов; следовательно, парафиновые цепи, связанные с ароматическими кольцами, содержат 5% углеродных атомов.

Ниже в табл. 3—11, приводятся результаты анализа углеводородной части масел № 2, 3 и 4.

Таблица 3

Результаты анализов углеводородов масла № 2

% углеродных атомов							
ароматика			нафтеные			сумма	потери
кольца	параф. цепи	всего	кольца	параф. цепи	всего		
1,0	5,0	6,0	29,5	63,6	93,1	99,1	0,9

Таблица 4

Анализ фракций углеводородов масла № 2, полученных при разгонке в глубоком вакууме ($3 \cdot 10^{-5}$ мм)

	Кольцевой анализ (% углеродных атомов)						Адсорбционный анализ			
	до адсорбции				после адсорбции			вес в %		
	содерж. фр. в масле в вес. %	аром. кольца	нафт. кольца	параф. цеп.	аром. кольца	нафт. кольца	параф. цеп.	аром. углевод.	нафт. углевод.	потери
Фр. 120—205° . .	28,76	0,6	31,4	68,0	0	36,5	63,5	5,2	94,4	0,4
» 205—255° . .	42,22	1,1	25,7	73,2	0	28,8	71,2	3,3	96,3	0,4
Неперег. остаток	29,02	2,4	22,9	74,7	0	30,7	69,3	8,0	91,8	0,2

Таблица 5

% углеродных атомов во фракциях углеводородов масла № 2

Фракции ($3 \cdot 10^{-5}$ мм)	Аром. кольца	Параф. цеп.	Всего аром.	Нафт. кольца	Параф. цеп.	Всего нафт.	Сумма	Потери
120—205°	0,6	4,6	5,2	34,4	60,0	94,4	99,6	0,4
205—255°	1,1	2,2	3,3	27,7	68,6	96,3	99,6	0,4
Остаток	2,4	5,6	8,0	28,2	63,6	91,8	99,8	0,2

Таблица 6

Пересчет на углеводородную часть масла

Фракции ($3 \cdot 10^{-5}$ мм)	Аром. кольца	Параф. цеп.	Всего аром.	Нафт. кольца	Параф. цеп.	Всего нафт.	Сумма	Потери
120—205°	0,2	1,3	1,5	9,9	17,2	27,1	28,6	0,16
205—255°	0,4	1,0	1,4	11,7	29,0	40,7	42,1	0,12
Остаток	0,7	1,6	2,3	8,1	18,5	26,6	28,9	0,12
Сумма	1,3	3,9	5,2	29,7	64,7	94,4	99,6	0,4

Таблица 7

Сопоставление распределения процента углеродных атомов в углеводородной части масла № 2 (суммарно из фракций и масло в целом)
% углеродных атомов

	Аром. кольца	Параф. цеп.	Всего аром.	Нафт. кольца	Параф. цеп.	Всего нафт.	Сумма	Потери
Суммарно из фракций . .	1,3	3,9	5,2	29,7	64,7	94,4	99,6	0,4
Масло в целом	1,0	5,0	6,0	29,5	63,6	93,1	99,1	0,9

Таблица 8

М а с л о № 3

	Кольцевой анализ (% углеродных атомов)			Адсорбционный анализ (вес %)		
	аром. кольца	нафт. кольца	параф. цеп.	аром.	нафт.	потери
До адсорбции . . .	3,2	32,2	64,6	3,3	96,5	0,2
После	0	35,4	64,6	—	—	—

Таблица 9

Результаты анализов углеводородов масла № 3 (% углеродных атомов)

Ароматика			Нафтены			Сумма	Потери
кольца	параф. цепи	всего	кольца	параф. цепи	всего		
3,2	0,1	3,3	34,2	62,3	96,5	99,8	0,2

Таблица 10

М а с л о № 4

	Кольцевой анализ (% углеродных атомов)			Адсорбционный анализ (вес %)		
	аром. кольца	нафт. кольца	параф. цеп.	аром.	нафт.	потери
До адсорбции . . .	6,2	34,7	59,1	8,9	90,0	1,1
После	0	44,7	55,3	—	—	—

Таблица 11

Результат анализов углеводородов масла № 4 (% углеродных атомов)

Ароматика			Нафтены			Сумма	Потери
кольца	параф. цепи	всего	кольца	параф. цепи	всего		
6,2	2,7	8,9	40,3	49,7	90,0	98,9	1,1

Выводы

1. При помощи адсорбции на силикагеле можно отделить ароматическую часть углеводородов смазочного масла от нафтеновой его части. Полнота отделения ароматики от нафтенов контролируется реакцией Настюкова и кольцевым анализом.

2. Сочетание кольцевого анализа с адсорбционным позволяет установить, как распределены углеродные атомы парафиновых цепей между ароматикой и нафтенами.

3. Накопление достаточного экспериментального материала по анализам различных образцов масел может быть использовано для выяснения состава углеводородов масел. Работа в этом направлении продолжается.

В работе принимала участие лаборант Л. Ф. Кострова.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

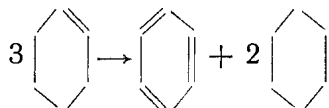
Литература

1. Б. Воинов. Азерб. нефт. хоз., 1936, № 5 (173), 51; R. Heize, M. Marger, H. Pohl. C. A., 1940, 3062².
2. Е. А. Робинзон. Ж. Пр. Х., **13**, № 12, 1852 (1940); С. С. Наметкин и Е. А. Робинзон. Ж. Пр. Х., **13**, № 12 (1940).
3. М. Д. Тиличев и К. С. Курьиндин. Нефт. хоз., **XIX**, № 11, 586 (1930).
4. Калантар. Азерб. нефт. хоз., 1936, № 2—3, 75—82; Гордон. Нефт. хоз., **19**, № 9, 52 (1938); Левченко. Нефт. хоз., **25**, № 4, 46—50 (1947); A. Smith. Petrol. Refiner, 1948, № 9, 181; W. Haguey. Anal. Chem., **20**, 207 (1948).
5. А. В. Кирсанов и А. Ф. Новикова. Petrol. News., **30**, 16—18, 620 (1938).
6. Vlugter. J. Inst. Petrol. Technol., **18**, 107 (1932); **25**, 678 (1939).
7. Р. А. Вишин. Petroleum Z., **23**, 546 (1927); Г. Б. Коган. Укр. Хим. Ж., **11**, 80 (1936); В. Allibonck. J. Inst. Petrol. Technol., **22**, 321 (1939); В. Maigu. Schicktan. Ind. Eng. Chem., **28**, 1446 (1936); M. Lipkin. Anal. Chem., **20**, 130 (1948).
8. А. М. Настюков. ЖРХО, **36**, 881 (1904).

Р. Я. ЛЕВИНА и Б. М. ГЛАДШТЕЙН

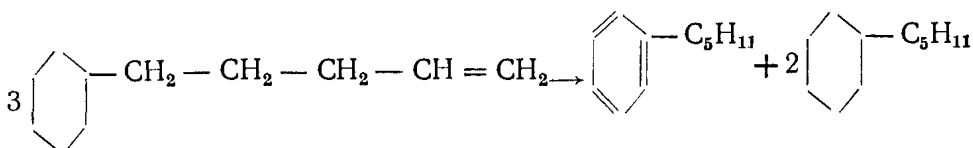
СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ. XXVI. ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ

В 1911 г. Н. Д. Зелинский [1] впервые описал превращение метилового эфира тетрагидротерефталевой кислоты, под действием палладиевой черни в смесь метиловых эфиров терефталевой и цис-гексагидротерефталевой кислот. Это явление перераспределения водорода между несколькими молекулами одного и того же вещества («необратимый катализ») было изучено Н. Д. Зелинским на примере многих непредельных циклических углеводородов — циклогексена [2,3], циклогексадиена [2—4] и их гомологов [2,5,6], а также бициклических терпеновых углеводородов [7—9]. Реакция протекает по следующей схеме:

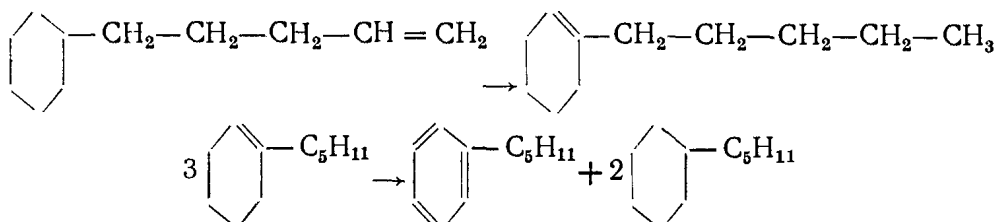


Как оказалось, подобного типа превращения претерпевают и такие шестичленные циклические непредельные углеводороды, двойная связь которых является семициклической (метиленциклогексан [5], терпинолен [9], β-пинен [9]).

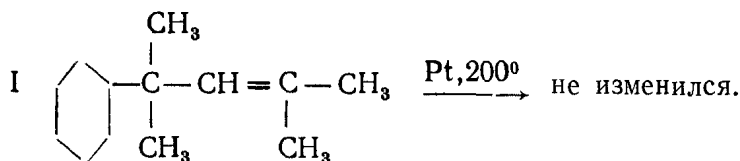
В дальнейшем одним из нас были изучены контактные превращения таких шестичленных циклических углеводородов, в боковых цепях которых находятся двойные [10—14] или тройные связи [14—18], расположенные в большем удалении от цикла, и установлен механизм этих превращений. Было показано, что углеводороды подобного строения при однократном проведении над платинированным углем (при 200—205°, в слабом токе углекислоты) легко и полностью претерпевают необратимое контактное превращение и что удаление двойной или тройной связи от цикла ни в какой мере не затрудняет течения процесса. Так, например, необратимое превращение 5-циклогексилпентена-1, приводящее к образованию смеси ароматического и циклогексанового углеводородов, протекает с той же легкостью [14], как и превращение циклогексена:



Одним из нас была предложена и экспериментально доказана схема механизма этого контактного процесса, согласно которой все превращение складывается из двух последовательных контактных реакций — изомеризации исходного углеводорода с перемещением двойной связи из боковой цепи в цикл (а тройной — в две двойные связи цикла) и дальнейшего необратимого катализа образовавшегося циклоолефинового углеводорода [10, 19, 20].



Правильность этой схемы* была доказана тем, что циклогексановый углеводород с такой этиленовой боковой цепью, в которой двойная связь отделена от цикла четвертичным углеродным атомом, при контакте с платиной в условиях необратимого катализа не претерпевал изменения [20]:

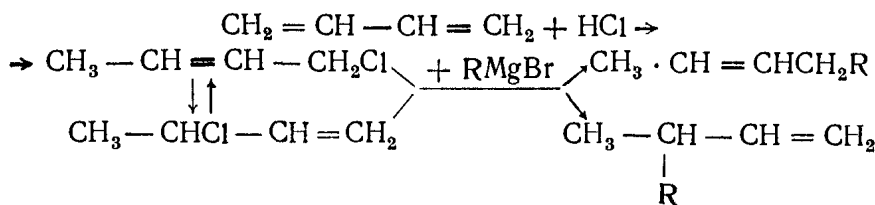


В этом углеводороде I, из-за отсутствия подвижного атома водорода в β -положении к двойной связи, исключается возможность перемещения двойной связи из боковой цепи в цикл, что и послужило причиной стабильности углеводорода в условиях необратимого катализа.

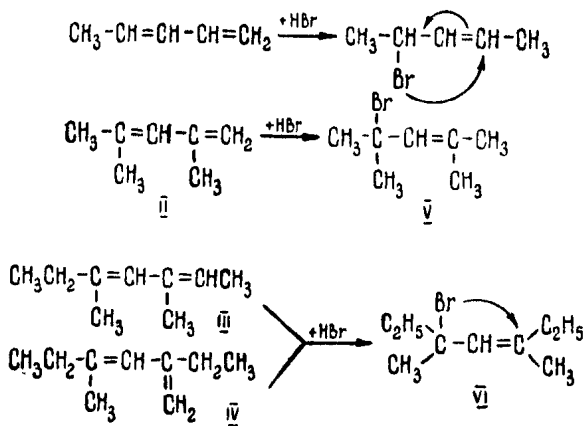
Поиски путей синтеза углеводорода указанного строения привели к разработке нового метода синтеза этиленовых (а из них — парафиновых) углеводородов с четвертичным углеродным атомом, а также нового метода синтеза циклопропановых углеводородов. Основой этих методов явилась простая реакция гидробромирования диеновых углеводородов с сопряженной системой двойных связей.

Гидрохлориды и гидробромиды диеновых углеводородов с сопряженной системой двойных связей, являясь гомологами хлористого и бромистого аллила, обладают подвижным атомом галоида, способным обмениваться на радикал при действии магнийорганического соединения. Таким образом, эта реакция служит методом синтеза непредельных углеводородов различного строения, например:

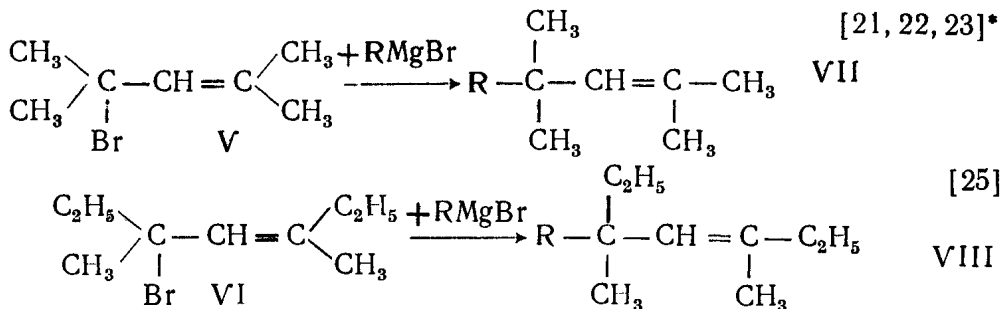
* Новым подтверждением приведенной схемы послужила недавно осуществленная одним из нас [20а] контактная изомеризация (над окисью хрома на окиси алюминия) нескольких циклогексановых и циклопентановых углеводородов с двойной связью в боковой цепи, в различном удалении от цикла (винил-, аллилциклогексана и метилен-, винил-, аллилциклопентана), в соответствующие 1-алкилциклопентены-1 и 1-алкилциклогексены-1. Таким образом, была экспериментально доказана реальность промежуточной стадии в приведенной схеме — перемещения двойной связи из боковой цепи в цикл под действием контакта.



Как видно из приведенной схемы, дивинил дает при гидрогалогенировании смесь двух изомерных непредельных галогенидов, связанных аллильной перегруппировкой. В этом отношении некоторые сопряженные диеновые углеводороды подобны дивинилу, в то время как другие его гомологи, присоединяя одну молекулу галоидоводорода, превращаются в аллильные галогениды, существующие благодаря симметричности своего строения лишь в одной форме; к диенам такого типа относятся, например, пентадиен-1,3 (пиперилен), 2,4-диметилпентадиен-1,3 (II), 3,5-диметилгептадиен-2,4 (III), изомерный ему 4-метил-2-этилгексадиен-1,3 (IV) и др.:



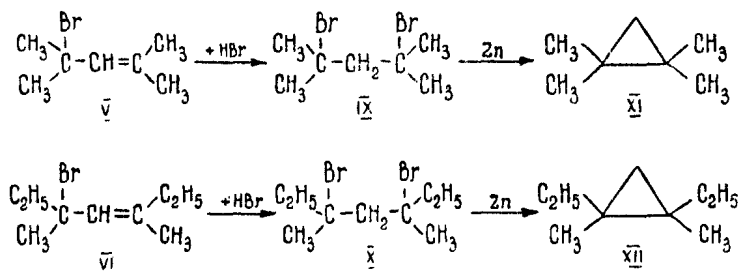
Гидробромиды V и VI последних трех углеводородов II, III и IV представляли собой, как показал их исследование, третичные аллильные бромиды; взаимодействие их с магниорганическими соединениями, подробно изученное одним из нас, явилось новым препаративным методом синтеза непредельных (а из них — предельных) углеводородов с четвертичным атомом углерода VII и VIII:



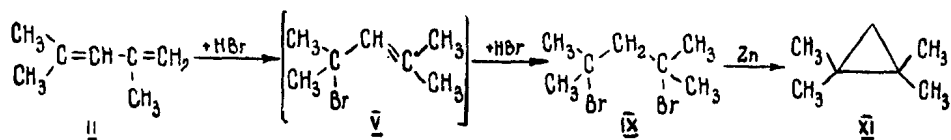
* Третичный бромид V был применен для синтеза упомянувшегося выше циклогексанового углеводорода I $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, в котором двойная связь в боковой цепи отделялась от цикла «барьером» из четвертичного углеродного атома [24]

Исследованием полученных алкенов VII и VIII была установлена их структура, а следовательно, было установлено, что исходные непредельные бромиды, полученные присоединением одной молекулы бромистого водорода к сопряженным диенам изостроения, являются третичными бромидами, гомологами бромистого аллила. Дальнейшее гидробромирование этих непредельных бромидов послужило основой для разработанного нами метода получения углеводородов ряда циклопропана.

Присоединение бромистого водорода к бромистому аллилу и его гомологам может протекать в зависимости от условий реакции и строения бромидов как по правилу Марковникова, так и против него. В том случае, если дальнейшее присоединение бромистого водорода к приведенным выше третичным аллильным бромидам (V и VI) протекало бы по правилу Марковникова, продуктами этой реакции явились бы двутретичные 1,3-дибромиды (IX и X), взаимодействие которых с цинковой пылью должно было привести к получению циклопропановых углеводородов (XI и XII) с двумя четвертичными атомами углерода:



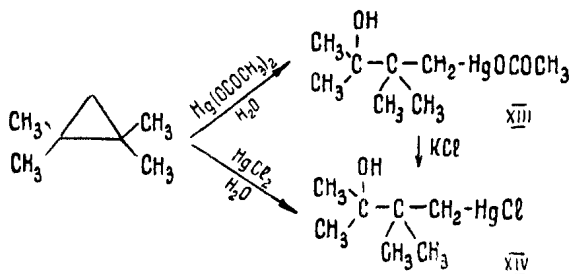
Эти реакции и исследовались в наших предыдущих работах. Полученные экспериментальные данные [26] позволили заключить, что присоединение двух молекул бромистого водорода к 2,4-диметилпентадиену-1,3* протекает (в найденных нами условиях) именно по приведенной выше схеме, т. е. с образованием двутретичного 1,3-дибромиды (IX); действием цинковой пыли этот дибромид был превращен в углеводород (XI), трехчленное циклическое строение которого было установлено на основании его физических свойств (констант, наличия экзальтации молекулярной рефракции, парачора и спектра комбинационного рассеяния света), а также химических превращений. Сопоставление физических и химических свойств полученного углеводорода показало с несомненностью, что он является 1,1, 2,2-тетраметилциклопропаном, т. е. обладает строением, вытекающим из метода его синтеза (выход тетраметилциклопропана достигал 60—70%, а в последних опытах 80—85% от теоретического, считая за диен, взятый в реакцию гидробромирования) [26]:



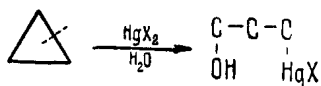
* 2,4-Диметилпентадиен-1,3 синтезировался взаимодействием окиси мезитила с метилмагниййодидом с последующей дегидратацией образующегося непредельного спирта [23].

Углеводород не обесцвечивал подкисленного раствора перманганата калия, лишь медленно обесцвечивал раствор брома в хлороформе и легко полимеризовался под действием серной кислоты и хлористого алюминия. Таким образом, из приведенных химических свойств лишь отношение к перманганату калия отличало полученный углеводород от этиленового углеводорода. В поисках реакции, которая протекала бы различно для циклопропановых и этиленовых углеводов и могла бы служить еще одним доказательством циклического строения нашего углеводорода, мы испытали действие на него соли окиси ртути — реагента, легко присоединяющегося к алкенам [28] и алкадиенам [29] по месту двойной связи. Это исследование привело нас к открытию новой реакции — размыкания трехчленного цикла под действием солей окиси ртути [27].

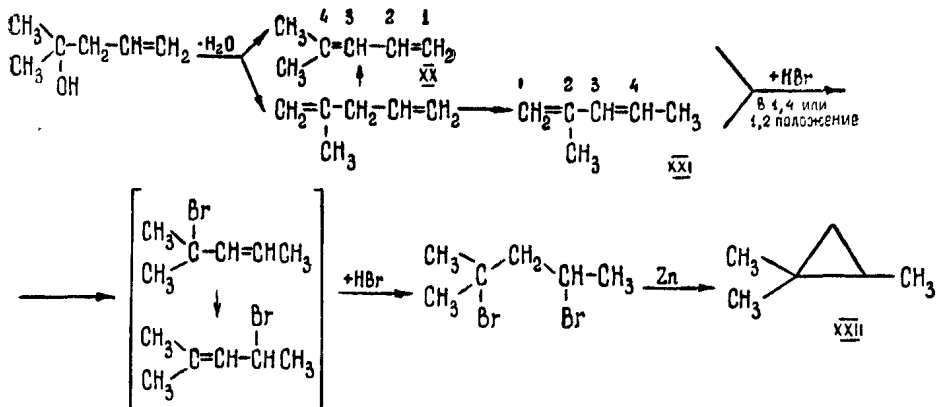
При взаимодействии тетраметилциклопропана (XI) с водным раствором ацетата ртути было получено кристаллическое вещество, которое, судя по результатам подробного исследования (полного анализа и изучения химических превращений, резко отличавших его от продуктов присоединения солей ртути к этиленовым углеводородам), представляло собой 1-ацетоксимеркур-2,2,3-триметилбутанол-3 (XIII), т. е. ацетат γ -оксиалкилртути; действием хлористого калия ацетат легко превращался в хлорид (XIV), который получался и непосредственно из углеводорода действием на него водного раствора хлорной ртути:



(Строение хлорида было доказано восстановлением его при помощи амальгамы натрия в 2,2,3-триметилбутанол-3). Таким образом, циклопропановый углеводород присоединяет соли окиси ртути по месту расщепления цикла, образуя соединения неописанного в литературе типа — алкоholes, меркурированные в γ -положении:

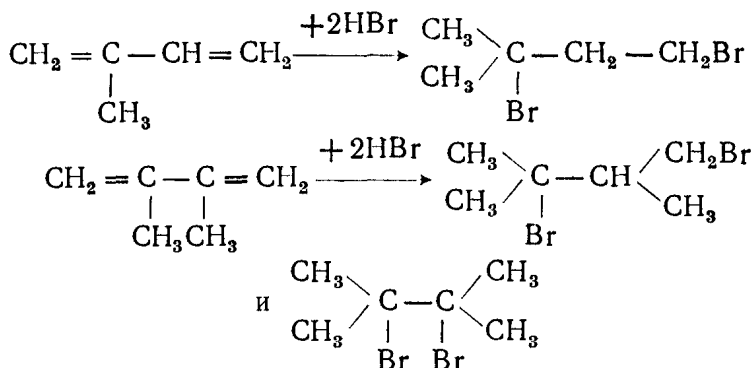


Найденная нами реакция может служить для синтеза указанных ртутно-органических соединений, а также для идентификации некоторых циклопропановых углеводов кристаллическими производными. Второй из приведенных выше циклопропановых углеводов с двумя четвертичными атомами углерода — 1,2-диметил-1,2-диэтилциклопропан (XII) (в литературе не описан) был получен [30] исчерпывающим гидробромированием смеси изомерных сопряженных диенов с одинаковым углеродным скелетом — 3,5-диметилгептадиена-2,4 (III) и 2-этил-4-метилгексадиена-1,3 (IV) и последующим действием цинковой пыли на образовавшийся 1,3-дибромид; смесь исходных диеновых углеводов получалась дегидратацией 3,5-диметилгептен-3-ола-5, синтезированного взаимодей-



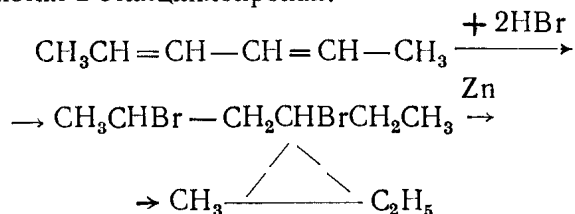
Все полученные циклопропановые углеводороды перегонялись в узком температурном интервале (не больше 0,3°) на колонке в 40 или 55 теоретических тарелок и обладали экзальтацией молекулярной рефракции (от 0,72 до 0,98), характерной для углеводородов с трехчленным циклом [34]; кристаллическими ртутными производными, кроме тетраметилциклопропана, были охарактеризованы также диметилдиэтилциклопропан и триметилциклопропан. Исследование спектров комбинационного рассеяния света показало полное отсутствие примеси этиленовых или диеновых углеводородов в тетраметилциклопропане, в диметилдиэтилциклопропане и в триметилциклопропане и наличие небольшой примеси (до 5%) этиленового углеводорода в триметилдиэтилциклопропане.

Литературные данные по исчерпывающему гидробромированию сопряженных диенов весьма немногочисленны, и лишь в немногих работах установлено, что продуктами этой реакции являются 1,3-дибромиды. Так, А. Г. Бергман [35] показал, что из изопрена при присоединении бромистого водорода (в уксусной кислоте) образуется 1,3-дибромид, а из диизопропенила — смесь 1,3-дибромид (70%) с 2,3-дибромидом (30%):



Описано исчерпывающее гидробромирование 2,3-диметилпентадиена-1,3; 3-метилгексадиена-2,4; 3-метилгептадиена-2,4; 3,7-диметил октадиена-2,4 [36] и 7-метилоктадиена-2,4 [37]; однако ни в одном из этих случаев не была установлена структура образующегося дибромид. Интересно отметить, что в литературе описана безуспешная попытка получения циклопропанового углеводорода действием цинковой пыли на дигидродибромид изопрена [38].

В настоящей работе изучалось превращение сопряженного диенового углеводорода нормального строения в циклопропановый углеводород. Примером такой реакции явилось превращение гексадиена-2,4 (дипропенила) в 1-метил-2-этилциклопропан:



Циклизация двувторичного дибромиды (дигидродибромиды дипропенила) проводилась в условиях, принятых нами для циклизации двутретичных и третично-вторичных 1,3-дибромидов, т. е. при охлаждении и перемешивании.

Полученный 1-метил-2-этилциклопропан перегонялся в широком интервале 57,5—67°; из этой фракции (не обесцвечивавшей перманганата) перегонкой на колонке в 50 теоретических тарелок были выделены обе стереоизомерные формы (цис- и транс-) метилэтилциклопропана, различавшиеся по температуре кипения приблизительно на 8°. Общий выход углеводорода достигал 90% от теоретического, считая на дигидродибромид дипропенила. Исследование спектра комбинационного рассеяния света показало отсутствие примеси этиленовых углеводородов в полученных препаратах 1-метил-2-этилциклопропана. Таким образом, в настоящей работе был осуществлен переход от сопряженного диенового углеводорода нормального строения к 1,2-диалкилциклопропану с тем же числом углеродных атомов (в виде его цис- и транс-форм).

Необходимо отметить, что наш интерес к синтезу и изучению свойств циклопропановых углеводородов возник не случайно. В лаборатории Н. Д. Зелинского в Московском университете работы по синтезу гомологов «простейшего из циклов» велись еще в начале текущего столетия. В 1901 г. Н. Д. Зелинский синтезировал новые углеводороды ряда циклопропана— 1,1,2-триметилциклопропан и 1,2,3-триметилциклопропан [39], а в 1911 г. — 1,2-диметилциклопропан [40], и изучил их отношение к серной кислоте, перманганату калия и бромю. Отдельное сообщение было опубликовано [41] об отношении 1,3-дибромпропана к цинковой пыли и уксусной кислоте. Синтез и контактные превращения бициклических [8, 42, 43] и трициклических [44] углеводородов с трехчленным циклом также изучались Н. Д. Зелинским с сотрудниками. По словам Н. Д. Зелинского: «Вопрос о том, в какой мере может измениться степень устойчивости трехчленного кольца в замещенных его производных и каковы вообще свойства этих производных, приобретает значение в деле изучения природы простейшего из циклов».

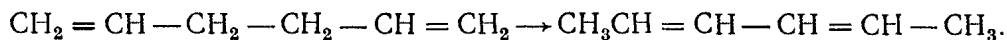
Экспериментальная часть*

Дипропенил (гексадиен-2,4), исходный диеновый углеводород с сопряженной системой двойных связей, был получен методом, разработанным ранее одним из нас [45], — контактной изомеризацией диаллила (контакт— окись хрома на окиси алюминия; температура опыта 250°; скорость проведения диаллила 0,12—0,15 мл в 1 мин.).

* С участием студента Б. Э. Давыдова.

После однократного проведения над контактом диаллил (т. кип. 59 — 60° (763 мм); n_D^{20} 1,4012; d_4^{20} 0,6884, MR_D 29,00.

$C_6H_{10}|_2$. Вычислено: MR_D 28, 97), практически полностью превращался в дипропенил:



Дипропенил имел следующие константы:

т. кип. 80,5 — 81,5° (745 мм); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,7187, MR_D 30,83.

$C_6H_{10}|_2$. Вычислено: MR_D 28, 97; EM_D 1,86.

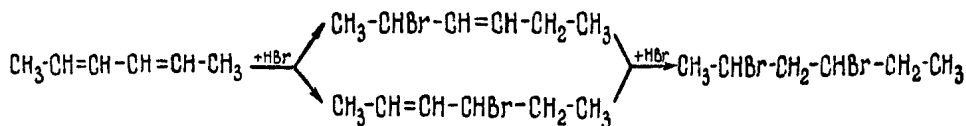
Литературные данные: ;

т. кип. 80°; n_D^{20} 1,4514; d_4^{20} 0,7200 [46];

т. кип. 82° (761 мм); n_D^{20} 1,4516; d_4^{20} 0,7196; EM_D 1,8 [47].

Исчерпывающее гидробромирование дипропенила (гексадиена-2,4)

При изучении реакции гидробромирования дипропенила оказалось, что этот углеводород не претерпевает исчерпывающего гидробромирования при действии газообразного бромистого водорода при охлаждении* — в этих условиях дипропенил присоединяет лишь одну молекулу бромистого водорода, образуя неопределенный монобромид аллильного типа (в отличие от диеновых углеводов разветвленного строения, которые в этих же условиях легко присоединяют две молекулы бромистого водорода); образовавшийся монобромид обрабатывался затем при встряхивании насыщенным раствором бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте, в результате чего присоединилась вторая молекула бромистого водорода и получился дигидродибромид дипропенила — 2,4-дибромгексан:



К 13 г (0,16 г-мол) дипропенила присоединялось при охлаждении снегом с солью 12 г (0,15 г-мол) газообразного бромистого водорода. Перегнаный в вакууме гидробромид (выход 24 г, 91% от теоретического) имел константы:

т. кип. 30 — 31° (8 мм); n_D^{20} 1,4672; d_4^{20} 1,2053, MR_D 37,57

$C_6H_{11}Br|^-$. Вычислено: MR_D 36,20; EM_D 1,37.

Наличие экзальтации молекулярной рефракции характерно для неопределенных галогенидов (и неопределенных дигалогенидов) аллильного типа [48].

Литературные данные для 2-бромгексена-3 (полученного из гексен-3-ола-2) [49]:

т. кип. 37 — 47° (10 мм); n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,199

* Эта реакция была исследована в широком интервале температур (от —10 до —80°), и во всех случаях не наблюдалось присоединения двух молекул бромистого водорода к гексадиену-2,4.

Из 46 г дипропенила было получено 93 г гидробромида. 24 г гидробромида дипропенила и 84 г насыщенного (при охлаждении) раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте встряхивались на качалке в течение 70 час. Через несколько часов верхний слой гидробромида, вместе с растворенным в нем продуктом реакции — дигидродибромидом дипропенила, опустился вниз. Встряхивание продолжалось до прекращения увеличения нижнего слоя; дибромид затем отделялся, а из уксуснокислого раствора, добавлением воды, выделялось еще некоторое количество его. Отмытый от уксусной кислоты и высушенный хлористым кальцием дигидродибромид дипропенила (2,4-дибромгексан) после перегонки в вакууме обладал следующими константами (выход 32 г, т. е. 90% от теоретического, считая на введенный в реакцию гидробромид, и 84%, считая на исходный диен):

т. кип. 70 — 71° (8 мм); n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,5700, MR_D 45,40

$C_6H_{12}Br_2$. Вычислено: MR_D 45,43.

Литературные данные для 2,4-дибромгексана (полученного из гександиола-2,4) [50]:

т. кип. 81,5 — 83° (10 мм); n_D^{20} 1,4985; d_4^{20} 1,5756.

Всего было получено 120 г 2,4-дибромгексана.

Получение 2,4-дибромгексана исчерпывающим гидробромированием гексадиена-2,4 (дипропенила) в литературе не описано.

П о л у ч е н и е 1-м е т и л-2-э т и л ц и к л о п р о п а н а

Циклизация 2,4-дибромгексана, двувторичного дибромида, проводилась в тех же условиях, какие были приняты в предыдущих работах для циклизации двутретичных дибромидов — в 96%-ном этиловом спирте при охлаждении и перемешивании.

120 г 2,4-дибромгексана постепенно вводились к 80 г цинковой пыли (в спирте) при охлаждении и постоянном перемешивании. Перемешивание продолжалось после введения всего дибромида еще 2 часа при охлаждении, 6 час. (на следующий день) при комнатной температуре и 1 час при нагревании на водяной бане.

После окончания реакции образовавшийся углеводород отгонялся в смеси со спиртом. При перегонке над натрием промытого водой и высушенного продукта реакции было выделено 36 г углеводорода (90% от теоретического, считая на введенный в циклизацию 2,4-дибромгексан) с широким интервалом температуры кипения 57,5—67°. Из этой фракции после фракционированной перегонки на колонке в 50 теоретических тарелок были выделены обе стереоизомерные формы (цис- и транс-) 1-метил-2-этилциклопропана. Перегонка дала три фракции со следующими константами:

I (9 г); т. кип. 57,9 — 58,2° (758 мм); n_D^{20} 1,3845; d_4^{20} 0,6935, MR_D 28,41

C_6H_{12} . Вычислено: MR_D 27,71; EM_D 0,70.

II (промежуточная фракция — 8 г): т. кип. 58,2 — 66,2° (758 мм);

n_D^{20} 1,3870.

III (17 г): т. кип. 66,2—66,6° (758 мм); n_D^{20} 1,3940; d_4^{20} 0,7083, MR_D 28,42

C_6H_{12} . Вычислено: MR_D 27,71; EM_D 0,71.

Литературные данные для смеси цис- и транс-форм 1-метил-2-этилциклопропана (из 2,4-дибромгексана, полученного из 2,4-гександиола) [30]: т. кип. 63,9—64,9°; n_D^{20} 1,3874; d_4^{20} 0,6960.

Каждый из этих стереоизомерных углеводов в отдельности в литературе не описан. Согласно правилу [51], по которому у циклических соединений цис-изомер имеет более высокие константы, чем транс-изомер, можно считать, что углеводород с т. кип. 57,9—58,2° (I фракция) представляет собой транс-1-метил-2-этилциклопропан, а углеводород с т. кип. 66,2—66,6° (III фракция) — цис-1-метил-2-этилциклопропан.

Транс-1-метил-2-этилциклопропан (57,9—58,2°)

4,930 мг. вещ.: 15,490 мг CO₂; 6,300 мг H₂O

4,190 мг. вещ.: 13,170 мг CO₂; 5,370 мг H₂O

Найдено %: С 85,74, 85,78; Н 14,30, 14,34

C₈H₁₂. Вычислено %: С 85,63; Н 14,37.

Цис-1-метил-2-этилциклопропан (66,2—66,6°)

6,490 мг вещ.: 20,380 мг CO₂; 8,340 мг H₂O.

5,300 мг вещ.: 16,640 мг CO₂; 6,795 мг H₂O.

Найдено %: С 85,70, 85,68; Н 14,38, 14,35.

C₈H₁₂. Вычислено %: С 85,63; Н 14,37.

Как видно из приведенных констант обоих углеводов, температура кипения цис-формы 1-метил-2-этилциклопропана выше температуры кипения транс-формы его приблизительно на 8°. Температуры кипения цис- и транс-форм 1,2-диметилциклопропана, по литературным данным [52], различаются также приблизительно на 8° (28,8—29° при 758,9 мм и 37,2—37,4° при 755,5 мм).

Константы циклопропановых углеводов

№ п/п	Углеводород	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		EM _D	Анилин-овая точка	Выход в % от теорет. считая на исходные диены
					найд.	вычисл.			
1	цис-1-метил-2-этилциклопропан . .	66,2—66,6 (758 мм)	1,3940	0,7083	28,42	27,71	0,71	32,5	} 75
2	транс-1-метил-2-этилциклопропан	57,9—58,2 (758 мм)	1,3845	0,6935	28,41	27,71	0,70	43,9	
3	1, 1, 2-триметилциклопропан	52,0—52,3 (760 мм)	1,3845	0,6861	28,68	27,71	0,98	47,2	84
4	1, 1, 2, 2-тетраметилциклопропан . .	75 (747 мм)	1,4010	0,7188	33,18	32,32	0,86	51,2	80
5	1, 1, 2-триметил-2-этилциклопропан	104 (754 мм)	1,4160	0,7408	37,92	36,94	0,98	51,0	80
6	1, 2-диметил-1, 2-дэтилциклопропан	131,1—131,3 (768 мм)	1,4230	0,7995	42,28	41,56	0,72	58,0	95

Все три фракции полученного углеводорода не обесцвечивали раствора перманганата калия и лишь медленно обесцвечивали раствор брома в четыреххлористом углероде.

Изучение спектров комбинационного рассеяния света обеих выделенных форм (цис- и транс-) показало отсутствие примеси этиленовых углеводородов в полученных препаратах 1-метил-2-этилциклопропана.

Таким образом, трехчленное циклическое строение полученных стереоизомерных 1-метил-2-этилциклопропанов, вытекающее из метода синтеза их, было подтверждено исследованием спектра комбинационного рассеяния света каждого из них, наличием экзальтации молекулярной рефракции, а также отношением к перманганату калия и бромю.

В таблице приведены для сравнения константы циклопропановых углеводородов (ди-, три- и тетраалкилциклопропанов), полученных нами из соответствующих диенов сопряженного типа.

Выводы

1. Для синтеза одного из диалкилциклопропанов применена реакция, разработанная нами ранее для синтеза три- и тетраалкилциклопропанов.

2. Реакция состоит из трех последовательных стадий: синтеза диенового углеводорода с сопряженной системой двойных связей, присоединения к нему двух молекул бромистого водорода и отщепления от образовавшегося при этом 1,3-дибромида (двутретичного, третично-вторичного или дувторичного) двух атомов брома.

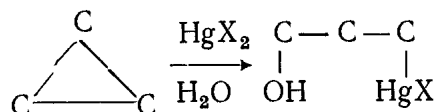
3. Таким путем синтезированы (в предыдущих работах) из диеновых углеводородов разветвленного строения некоторые гомологи циклопропана с одним и двумя четвертичными атомами углерода—не описанные в литературе 1, 1, 2, 2-тетраметил- и 1, 2,-диметил-1, 2-диэтилциклопропан, а также 1, 1, 2-триметил-2-этил- и 1, 1, 2-триметилциклопропан. В этих работах окончательно установлена возможность использования двутретичных 1,3-дибромидов в реакции Густавсона.

4. Циклизация диенового углеводорода нормального строения — гексадиена-2,4 (дипропенила) привела к получению 1-метил-2-этилциклопропана; перегонкой на колонке выделены обе стереоизомерные формы (цис- и транс-) этого углеводорода (не описаны в литературе).

5. Выходы циклопропановых углеводородов составляют 75—90% от теоретического, считая на исходные диеновые углеводороды.

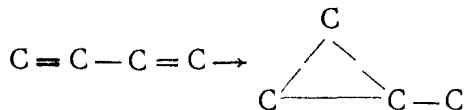
6. Трехчленное циклическое строение полученных углеводородов, вытекающее из метода их синтеза, установлено на основании их физических свойств (констант, экзальтации молекулярной рефракции, спектров комбинационного рассеяния света) и химических превращений — отношения к перманганату калия, бромю, серной кислоте и соли окиси ртути.

7. Взаимодействие солей окиси ртути с некоторыми циклопропановыми углеводородами явилось новой, открытой нами реакцией, протекающей с размыканием трехчленного цикла и образованием кристаллических продуктов присоединения—алкоголей, меркурированных в γ -положении:



8. Таким образом, в настоящей и предыдущих работах нами осуществлен неизвестный ранее прямой переход от алифатических углеводородов

с сопряженной системой двойных связей, разветвленного или нормального строения, к гомологам циклопропана, что впервые связало между собой эти два различных типа углеводородов:



Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского

Поступило

в редакцию 15 ноября 1950 г.

Литература

1. Н. Д. Зелинский и Н. Л. Глинка. ЖРХО, **43**, 1084 (1911); Ber., **44**, 2305 (1911).
2. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов. Ber., **57**, 1066 (1924).
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **58**, 184 (1925).
4. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов. Ber., **66**, 1420 (1933).
5. Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский. Ber., **57**, 2055 (1924).
6. Н. Д. Зелинский. Ber., **57**, 2058 (1924).
7. Н. Д. Зелинский. Ber., **58**, 864 (1925).
8. Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский. Ber., **60**, 1096 (1927).
9. Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина. Ber., **62**, 339 (1929).
10. Р. Я. Левина и Ф. Ф. Цуриков. ЖОХ, **4**, 1250 (1934).
11. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцева и П. А. Акишин. Вестник МГУ № 2 (1951).
12. Р. Я. Левина и М. И. Черняк. ЖОХ, **7**, 402 (1937).
13. Р. Я. Левина и С. Г. Куликов. ЖОХ, **19**, 1724 (1949).
14. Р. Я. Левина, Г. Б. Голуб и К. М. Смирнов. ЖОХ, **9**, 825 (1939).
15. Р. Я. Левина и А. А. Потапова. ЖОХ, **7**, 353 (1937).
16. Р. Я. Левина и Д. М. Трахтенберг. ЖОХ, **6**, 764 (1936).
17. Р. Я. Левина и А. И. Иванов. ЖОХ, **7**, 1866 (1937).
18. Р. Я. Левина и С. Я. Левина. ЖОХ, **8**, 1776 (1938).
19. Р. Я. Левина, Д. А. Петров и Д. М. Трахтенберг. ЖОХ, **6**, 1296 (1936).
20. Р. Я. Левина. Уч. Зап. МГУ, 1941, 98; ЖОХ, **12**, 422 (1942).
- 20а. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцева и П. А. Акишин. Вестник МГУ № 10, 109 (1949); № 2 (1951).
21. Р. Я. Левина и Ю. Б. Каган. ЖОХ, **11**, 523 (1941).
22. Р. Я. Левина и С. А. Егорова. ЖОХ, **16**, 821 (1946).
23. Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и Н. П. Шушерина. ЖОХ, **18**, 1775 (1948).
24. Р. Я. Левина, А. М. Панюшкина, Н. А. Смирнова, Н. И. Шор и К. Д. Щербакова. ЖОХ, **11**, 411 (1941).
25. Р. Я. Левина и Н. П. Шушерина. ЖОХ, **20**, 868 (1950); **21**, (1951).
26. Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн и П. А. Акишин. ЖОХ, **19**, 1077 (1949).
27. Р. Я. Левина и Б. М. Гладштейн. ДАН, **71**, 65 (1950).
28. М. Д. Тиличев. Ж. Пр. Х., **22**, 611 (1949); см. также Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов. Синт. методы в области металлорг. соед. ртуты, изд. АН СССР, М., 1945.
29. А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко. Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 366; **1943**, 296.
30. Р. Я. Левина и Б. М. Гладштейн. ЖОХ, **21** (1951).
31. J. Colonge. Bull. Soc. chim., (4), **49**, 426 (1941).
32. Shortridge a. Voord. Цитировано по J. Am. Soc., **68**, 2513 (1946).
33. Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг, В. М. Татевский и Е. Г. Трещова. Уч. Зап. МГУ **132**, 232 (1950).
34. T. Eisenlohr u. E. Wöhlisch. Ber., **53**, 1754 (1920); см. также R. Lespiau e. R. Wakeman. C. r., **192**, 1572 (1931).
35. А. Г. Бергман. ЖРХО, **52**, 37 (1920); см. также сс. 38.
36. P. Abelmann. Ber., **43**, 1584 (1910).
37. J. Reif. Ber., **41**, 2739 (1908).

38. В. Н. Ипатьев. ЖРХО, **27**, 387 (1895); **29**, 132 (1897).
 39. Н. Д. Зелинский и Н. Целиков. ЖРХО, **33**, 644 (1901).
 40. Н. Д. Зелинский и М. Н. Уединов. J. pr. Ch., **84**, 543 (1911).
 41. Н. Д. Зелинский и Н. А. Шлезингер. ЖРХО, **40**, 1018 (1908).
 42. Н. Д. Зелинский и М. И. Ушаков. ЖРХО, **56**, 67 (1924).
 43. Р. Я. Левина. Уч. Зап. МГУ, вып. 3, 187 (1934).
 44. Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина. Lieb. Ann., **476**, 60 (1929).
 45. Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и Л. А. Дерендяева. ЖОХ, **16**, 817 (1946).
 46. K. Auswers u. F. Westermann. Ber., **54**, 2993 (1921).
 47. В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко и Р. Я. Левина. Ж. Физ. Х., **23**, 657 (1949).
 48. См. В. Р. Скварченко. Уч. Зап. МГУ, **131**, 215 (1950).
 49. E. Farmer a. F. Marshall. J. Chem. Soc., 1931, 129.
 50. R. Lespiau e, R. Wakeman. Bull. Soc. chim., **51**, 384 (1932).
 51. K. Auwers. Lieb. Ann., **420**, 91 (1920).
 52. J. Baudrenghien. Belg. Bull. Soc. chim., **38**, 172 (1929).
-

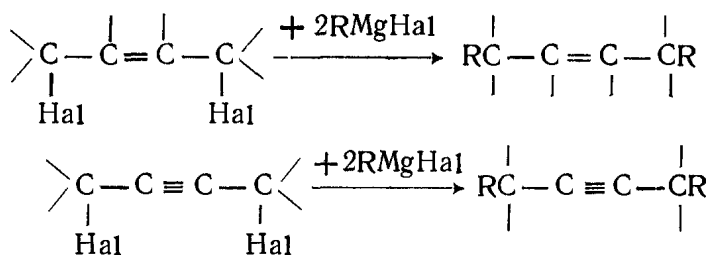
Р. Я. ЛЕВИНА и Ю. С. ШАБАРОВ

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ. XXVII. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЛКИНОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

Непредельные 1,4-дигалогениды строения $\begin{array}{c} > \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} < \\ | \qquad \qquad | \\ \text{Hal} \qquad \qquad \text{Hal} \end{array}$ или

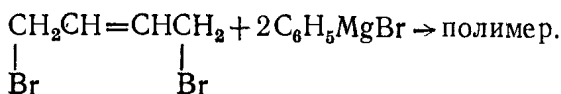
$\begin{array}{c} > \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} < \\ | \qquad \qquad | \\ \text{Hal} \qquad \qquad \text{Hal} \end{array}$ являются галогенидами своеобразного аллильного ти-

па, в которых каждый атом галоида, находясь под активирующим влиянием одной и той же кратной связи, должен обладать подвижностью, характерной для галоида в галоидных аллилах. Взаимодействие этих дигалогенидов с магнийорганическими соединениями, изученное нами в настоящей и предыдущих работах [1—5], явилось новым методом синтеза алкенов и алкинов с центральным положением кратной связи.

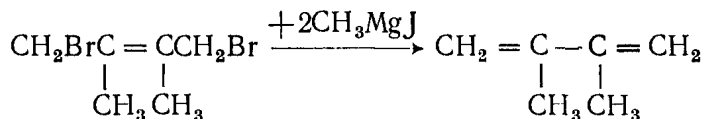


В литературе описаны две неудачные попытки осуществить синтез этиленовых углеводородов с центральным положением двойной связи при помощи 1,4-дибромидов, содержащих двойную связь в середине углеродной цепи.

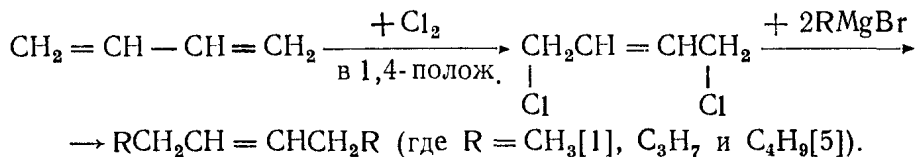
Так, Браун и Лемке [6], при реакции между фенолмагнийбромидом и 1,4-дибромбутеном-2 получили смолистое вещество, состав которого исследован не был:



Макаллум и Уитби нашли, что при взаимодействии 1,4-дибром-2,3-диметилбутена-2 с метилмагниййодидом, вместо 3,4-диметилгексена-3, образуется 2,3-диметилбутадиен-1,3 [7]:

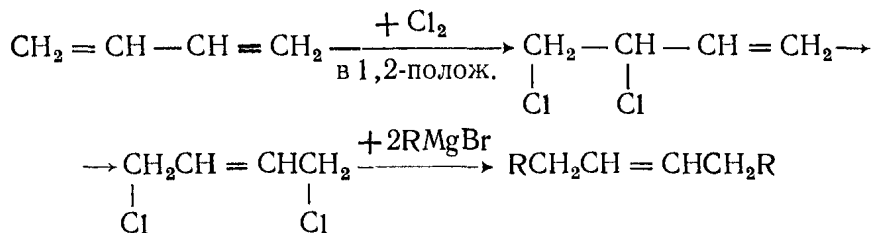


В последние годы одним из нас [1] (совместно с В. Р. Скварченко) было подробно изучено взаимодействие 1,4-дибромидов и 1,4-дихлоридов дивинила с магнийорганическими соединениями. Было впервые установлено, что 1,4-дигалогениды дивинила (непредельные двупервичные дигалогениды) способны взаимодействовать с магнийорганическими соединениями, образуя алкены с центральным положением двойной связи (выход 10—12% от теоретического при применении дибромидов и 24% при применении дихлоридов):

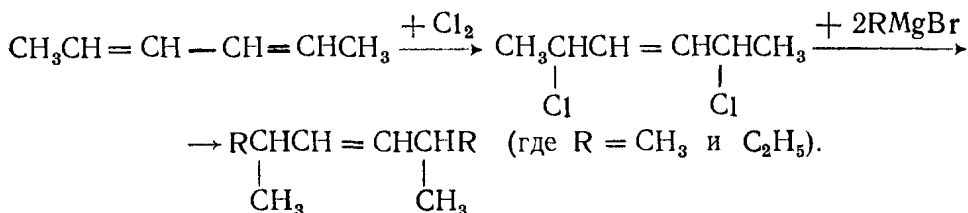


Исследование спектра комбинационного рассеяния одного из полученных алкенов ($\text{R} = \text{CH}_3$) показало, что он является почти чистой транс-формой (91%).

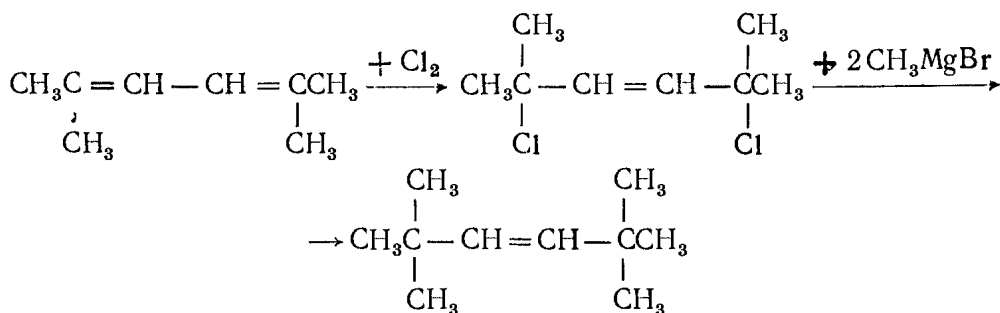
Необходимо отметить, что 1,2-дихлорид дивинила при взаимодействии с магнийорганическими соединениями претерпевает аллильную перегруппировку в 1,4-дихлорид, который образует далее алкен с центральной двойной связью [1]:



В дальнейшем было установлено, что в реакцию с магнийорганическими соединениями вступают не только двупервичные непредельные 1,4-дигалогениды, но и двувторичные. Так, реакция между 1,4-дихлоридом дипропила (гексадиена-2,4) и алкилмагнийбромидов явилась удобным препаративным методом синтеза чистых транс-алкенов (без примеси цис-формы) изостроения с центральным положением двойной связи (выход 20—25% от теоретического) [2]:

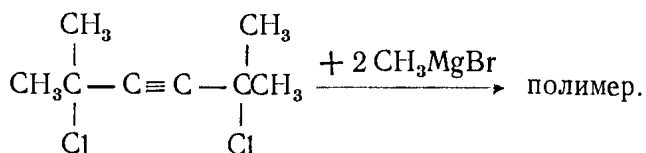


Двухтретичный непредельный 1,4-дихлорид также реагирует с магнийорганическим соединением, образуя алкен с центральной двойной связью и с двумя четвертичными атомами углерода [4, 5]:

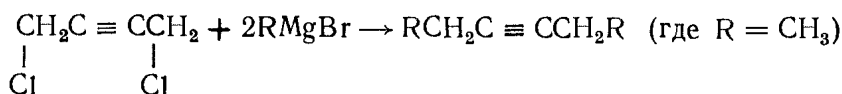


Поскольку 1,4-дихлорбутен-2 (1,4-дихлорид дивинила) и его гомологи оказались способными обменивать каждый атом галоида на радикал магнийорганического соединения, возникла мысль о возможности использования в подобной же реакции 1,4-дихлорбутина-2 и его гомологов для синтеза алкинов с центральным положением тройной связи.

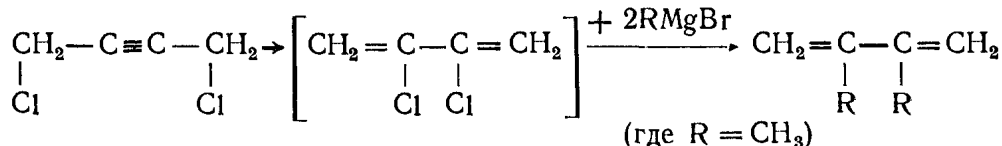
В литературе описаны попытки ввести 1,4-дигалогениды ряда ацетилена в реакцию с магнийорганическими соединениями. Так, Джонсон [8] вводил в реакцию с этилмагнийбромидом 1,4-дибромбутин-2; наряду со значительным количеством полимеров, автором было получено небольшое количество углеводородной фракции (1,2 г), кипящей в широком температурном интервале (120—140°). Хеннион [9] при реакции между метилмагнийбромидом и 2,5-дихлор-2,5-диметилгексином-3, вместо ожидаемого алкина (2, 2, 5, 5-тетраметилгексина-3), получил твердый полимер в качестве единственного продукта реакции:



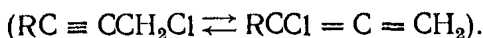
В нашей предыдущей работе было впервые установлено с несомненностью, что каждый атом хлора в двупервичном ацетиленовом 1,4-дихлориде (1,4-дихлорбутина-2) обладает подвижностью и обменивается на радикал магнийорганического соединения; в результате этой реакции образуется алкин с центральным положением тройной связи:



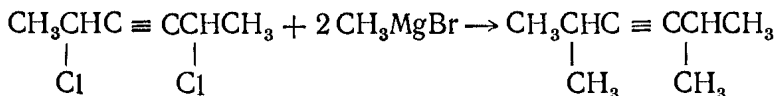
Реакция протекает, однако, и по другому направлению. В процессе реакции с магнийорганическим соединением 1,4-дихлорбутин-2 (устойчивый сам по себе даже при нагревании) [8] претерпевает приблизительно на 50% двустороннюю аллильную перегруппировку (ацетилен-диеновую), превращаясь в 2,3-дихлорбутадие-1,3; последний, обладая подвижными атомами хлора (аллильного типа), обменивает их также на радикалы магнийорганического соединения с образованием сопряженного алкадиена:



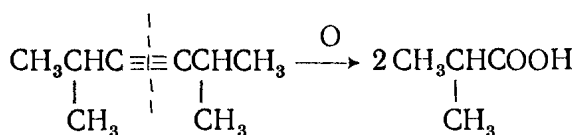
Таким образом, было установлено, что д в у п е р в и ч н ы й а ц е т и л е н о в ы й 1,4-д и х л о р и д (1,4-дихлорбутин-2) ведет себя в реакции с магниорганическим соединением аналогично этиленовому 1,4-дихлориду (1,4-дихлорбутену-2) и что, с другой стороны, по способности претерпевать двустороннюю «ацетилен-диеновую» перегруппировку при реакции с магниорганическими соединениями, ацетиленовые дихлориды подобны ацетиленовым монохлоридам, способным к ацетиленалленовой перегруппировке [10] в той же реакции



В настоящей работе изучалась возможность применения двуторичного ацетиленового дихлорида для синтеза труднодоступных и малоописанных ацетиленовых углеводородов разветвленного строения с центральным положением тройной связи. Установлено, что 2,5-дихлоргексин-3, двуторичный ацетиленовый 1,4-дихлорид, вступает в реакцию с метилмагнийбромидом и образует (с небольшим выходом — 7% от теоретического) 2,5-диметилгексин-3 (диизопропилацетилен):

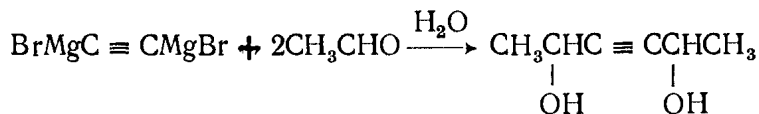


Строение полученного алкина (не описанного в литературе) было доказано окислением его в изомаляную кислоту, охарактеризованную температурой плавления ее анилида:



Экспериментальная часть

Синтез гексин-3-диола-2,5

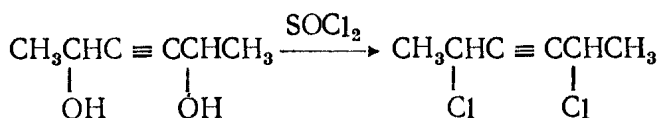


В эфирный раствор этилмагнийбромид (140 г бромистого этила, 30 г магния и 600 мл абсолютного эфира) в течение 11 час. пропускался быстрый ток очищенного ацетилена.

К образовавшемуся дибромдимагнийацетилену (реактиву Июича) прибавлялось при охлаждении до —16° и постоянном перемешивании 55 г свежеперегнанного ацетальдегида, охлажденного смесью снега и соли. Разложение реакционной смеси соляной кислотой (2 н.) производилось на

следующий день. Эфирный слой (вместе с эфирными вытяжками из водного слоя) высушивался прокаленным поташом. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Полученный гексин-3-диол-2,5 (выход 37 г, 52,5% от теоретического *) имел т. кип. 120° (11 мм). Литературные данные: т. кип. 116—116,5° (9 мм) [11].

Получение 2,5-дихлоргексина-3



2,5-дихлоргексин-3 получался постепенным прибавлением (в течение 2 час.) 172 мл хлористого тионила к раствору 114 г гексин-3-диола-2,5 в 150 мл сухого пиридина, при механическом перемешивании и охлаждении ледяной водой. На следующий день реакционная смесь обрабатывалась водой и образовавшийся дихлорид отгонялся с водяным паром; он промывался раствором соды (2 н.) и водой до нейтральной реакции и высушивался плавленным хлористым кальцием. Выход неперегнанного продукта реакции составлял 91 г, т. е. 60% от теоретического. При перегонке в вакууме было выделено 67 г дихлорида (44,1% от теоретического), обладавшего следующими константами:

т. кип. 65 — 72° (15 мм); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,0796. M_{RD} 39,66
 $C_6H_8Cl_2$ \equiv . Вычислено: M_{RD} 37,98** E_{MD} 1,68.

Наличие экзальтации молекулярной рефракции является, как показали наши предыдущие исследования, характерным свойством непредельных дигалогенидов аллильного типа с кратной (двойной или тройной) связью в середине углеродной цепи. Так, экзальтации молекулярной рефракции для 1,4-дихлорбутена-2 [1], 2,5-дихлоргексена-3 [2], 2,5-дихлор-2,5-диметилгексена-3 [4], 1,4-дихлорбутина-2 [3] равны соответственно: 0,56; 0,80; 0,85; 0,74; Экзальтация молекулярной рефракции 2,5-дихлор-2,5-диметилгексина-3, вычисленная из констант, приведенных в работе Хеннион [14], равна 1,06.

Данные анализа полученного дихлорида отвечали составу $C_6H_8Cl_2$.

5,600 мг вещ.; 9,782 мг CO_2 ; 2,680 мг H_2O

5,120 мг вещ.; 8,967 мг CO_2 ; 2,490 мг H_2O

Найдено %: С 47,67, 47,80; Н 5,36, 5,44

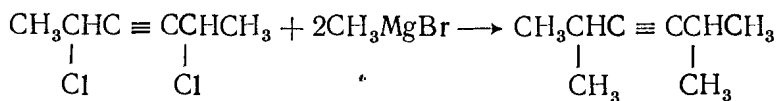
$C_6H_8Cl_2$. Вычислено %: С 47,68; Н 5,34

2,5-дихлоргексин-3 в литературе не описан.

* Гексин-3-диол-2,5 был получен впервые Ж. Иоичем [11], а затем — Ю. С. Залькиндом и И. Г. Бессоновой [12], однако в этих работах выход диола не приводится. Октин-4-диол-3,6 в литературе не описан. А. Д. Петров и Л. Д. Карлик [13] в статье, посвященной синтезам ацетиленовых гликолей, указывают, что выходы дигалогенидов ацетиленовых гликолей, получаемых по методу Иоича, повышаются с увеличением их молекулярного веса. Так, выход децин-5-диола-4,7 был равен 37,6%, а выход октадецин-9-диола-8,11—42% от теоретического.

** Вычисление M_{RD} производилось по данным, приведенным в работе Хенниона [14]

Взаимодействие 2,5-дихлоргексина-3 с метилмагнийбромидом



К метилмагнийбромиду (18 г магния, 110 г бромистого метила и 300 мл абсолютного эфира) прибавлялся в течение 30 мин. при -10° и постоянном перемешивании эфирный раствор 2,5-дихлоргексина-3 (38 г). Реакционная смесь перемешивалась еще 1 час при охлаждении и 2 часа при комнатной температуре. Разложение производилось (на следующий день) разбавленной (2 н.) уксусной кислотой.

После отгонки эфира от промытой до нейтральной реакции и высушенной хлористым кальцием эфирной вытяжки и перегонки остатка была выделена углеводородная фракция с широким интервалом температуры кипения $90-120^\circ$ (752 мм). Выход ее составлял 5 г, т. е. 18% от теоретического.

Из 15 г полученной фракции $90-120^\circ$, освобожденной от следов галоида нагреванием и перегонкой над металлическим натрием, после перегонки на колонке в 60 теоретических тарелок (при 755 мм) был выделен 2,5-диметилгексин-3 (5,5 г)* со следующими константами:

т. кип. $104-104,5^\circ$ (755 мм); n_D^{20} 1,4175; d_4^{20} 0,7288.

MR_D 38,06. C_8H_{14} | \equiv . Вычислено: MR_D 37,86

Анализ углеводорода отвечал составу C_8H_{14} .

6,702 мг вещ.: 21,380 мг CO_2 ; 7,690 мг H_2O

4,145 мг вещ.: 13,220 мг CO_2 ; 4,780 мг H_2O

Найдено %: С 87,06, 87,04; Н 12,85, 12,91

C_8H_{14} . Вычислено %: С 87,18; Н 12,82

2,5-диметилгексин-3 в литературе не описан.

Строение выделенного 2,5-диметилгексина было доказано окислением при помощи 68%-ной азотной кислоты (9 г на 3 г углеводорода) в присутствии азотнокислой ртути (0,2 г) [15]. Единственным продуктом окисления оказалась изомазляная кислота с т. кип. $152-154^\circ$ (758 мм) (2,4 г; выход 49% от теоретического), анилид которой имел т. пл. $103-103,5^\circ$. Проба смешан-

* Кроме углеводорода с т. кип. $104-104,5^\circ$ были получены еще две фракции: нижекипящая с т. кип. $90-104^\circ$ (755 мм) и n_D^{20} 1,4240 (3,8 г) и вышекипящая с т. кип. $104,5-112,5^\circ$ (755 мм) и n_D^{20} 1,4323 (2,8 г) (а также неперегоняющийся остаток—около 3 г). Из этих фракций не удалось выделить второго возможного продукта реакции, диенового углеводорода, который мог образоваться в результате полной аллильной перегруппировки исходного дихлорида [3]; присутствие диенового углеводорода, повидному, и обусловило появление вышекипящей фракции с повышенным коэффициентом лучепреломления. В нижекипящей фракции, возможно, содержался диениновый углеводород, образовавшийся отщеплением галоидоводорода от исходного дигалогенида под действием магнийорганического соединения.

ного плавления этого анилида с анилидом синтетической изомазляной кислоты депрессии не обнаружила.

Литературные данные: т. кип. изомазляной кислоты 153,5 — 154,5° (760 мм) [16]; т. пл. анилида изомазляной кислоты 105° [17].

Полученный нами 2,5-диметилгексин-3 (диизопропилацетилен) резко отличается по своей температуре кипения и удельному весу и менее резко по коэффициенту лучепреломления от изомерного ему алкина нормального строения, имеющего также тройную связь в центральном положении — октин-4 (дипропилацетилен). Такое же различие характерно и для других пар ацетиленовых углеводородов, различающихся лишь строением радикалов, например, для 4-метилпентин-2 и гексин-2 (метилизопропилацетилен и метилпропилацетилен). Алкены (C₈ H₁₆) разветвленного и нормального строения с центральным положением двойной связи, 2,5-диметилгексен-3 и октен-4, резко различаются лишь по температурам кипения (см. таблицу).

Сравнение констант диалкилацетиленов и диалкилэтиленов, различающихся строением радикалов (алкилов)

№ п/п.	Углеводород	Формула	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2,5-Диметилгексин-3	$iC_3H_7C \equiv CC_3H_7i$	104—104,5	1,4175	0,7288	Настоящая работа [18]
2	Октин-4	$C_3H_7C \equiv CC_3H_7$	131,5—132	1,4212	0,7537	
3	4-Метилпентин-2	$iC_3H_7C \equiv CCH_3$	72—72,5	*1,4078 (19°)	0,716	[19]
4	Гексин-2	$C_3H_7C \equiv CCH_3$	83,5	1,4139	0,7401	[20]
5	2,5- Диметилгексен-3 (транс)	$iC_3H_7CH = CHC_3H_7i$	103—103,5	1,4100	0,7122	[2]
6	Октен-4 (транс)	$C_3H_7CH = CHC_3H_7$	120,7	1,4131	0,7167	[21]

Выводы

1. Для синтеза одного из алкинов изостроения с центральным положением тройной связи применена реакция, разработанная нами [1—5] ранее для синтеза алкенов и алкинов с тем же положением кратной связи, а именно: действие магнийорганических соединений на непредельные (этиленовые или ацетиленовые) 1,4-дихлориды.

2. Изученные в предыдущих работах реакции между магнийорганическими соединениями и этиленовыми 1,4-дихлоридами — дупервичным, дуввторичным и дувтретичным — привели к синтезу некоторых транс-алкенов с центральным положением двойной связи (гексена-3; децена-5; додецена-6; 2,5-диметилгексена-3; 3,6-диметил октена-4 и 2,2,5, 5-тетраметилгексена-3). Из ацетиленовых 1,4-дихлоридов нами был применен в подобной реакции лишь дупервичный — 1,4-дихлорбутин-2, при помощи которого был синтезирован гексин-3.

3. В настоящей работе впервые установлено, что дуввторичный ацетиленовый 1,4-дихлорид также вступает в реакцию с магнийорганическими соединениями, образуя алкин разветвленного строения с центральным положением тройной связи.

Взаимодействием 2,5-дихлоргексина-3 с метилмагнийбромидом синтезирован 2,5-диметилгексин-3 (диизопропилацетилен), ранее в литературе не описанный.

4. Строение полученного углеводорода (2,5-диметилгексина-3) доказано константами, анализом, а также окислением его в изомасляную кислоту, охарактеризованную температурой плавления ее анилида.

5. Разработана методика синтеза гексин-3-диола-2,5, применение которой позволило достигнуть достаточно высокого выхода этого диола — 52,5% от теоретического.

6. Действием хлористого тионила на гексин-3-диол-2,5 в пиридине получен и охарактеризован константами и анализом ранее не описанный 2,5-дихлоргексин-3.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.

Поступило в редакцию 15 ноября 1950 г.

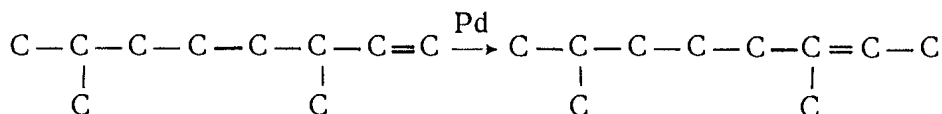
Литература

1. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Ю. Б. Каган и Е. Г. Трещова. ЖОХ, **19**, 62 (1949).
2. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. Г. Трещова и В. М. Татевский. ЖОХ, **20**, 419 (1950).
3. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и В. Р. Скварченко. ЖОХ, **20**, 294 (1950).
4. В. Р. Скварченко. Уч. Зап. МГУ вып. 131, кн. 6, стр. 165—241 (1950).
5. Р. Я. Левина. Вестник МГУ № 10, 136 (1948).
6. J. Graup и L. Lemke. Ber., **55**, 3536 (1922).
7. A. Macallum и G. Whitby. Trans. Roy. Soc., Canada, (3) **22**, Sec. III, 33 (1928).
8. A. Johnson. J. Chem. Soc., 1946, 1009.
9. G. Neppion и T. Vanigan. J. Am. Soc., **68**, 1202 (1946).
10. А. И. Захарова. ЖОХ, **17**, 1277 (1947).
11. Ж. Иоцич. ЖРХО, **35**, 431 (1903).
12. Ю. С. Залькинд и И. Г. Бессонова. ЖРХО, **53**, 279 (1921).
13. А. Д. Петров и Л. Д. Карлик. ЖОХ, **11**, 1100 (1941).
14. G. Neppion и T. Vanigan. J. Am. Soc., **68**, 1381 (1946).
15. E. Bried и G. Neppion. J. Am. Soc., **60**, 1717 (1938).
16. В. В. Марковников. Lieb. Ann., **138**, 368 (1866).
17. В. С. Джонсон и др. Органические реактивы для органического анализа М., 1948, стр. 152.
18. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова и П. А. Акишин. ЖОХ (в печати).
19. V. Grèdy. Bull. Soc. Chim., (5) **2**, 1951 (1935).
20. Р. Я. Левина и Е. А. Викторова. ЖОХ, **20**, 677 (1950).
21. G. Egloff. Phys. Const. of Hydrocarb., I, 216.

Р. Я. ЛЕВИНА, А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ и Р. В. ИТЕНБЕРГ

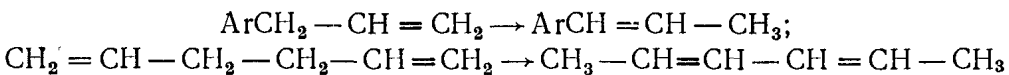
КОНТАКТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. XV. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ИЗОСТРОЕНИЯ

В 1929 г. Н. Д. Зелинским и одним из нас [1] была впервые описана каталитическая изомеризация, с перемещением двойной связи, α -этиленового углеводорода изостроения при контакте его с палладием при сравнительно невысокой температуре (200°) и без применения повышенного давления:



Значение этого опыта заключается прежде всего в том, что перемещение двойной связи осуществляется без применения высокого давления и без образования каких-либо промежуточных продуктов присоединения реагентов, вызывающих эту изомеризацию. Продолжением и развитием этой работы были дальнейшие исследования одного из нас по контактной изомеризации непредельных углеводородов различных классов.

Способность платины и палладия оказывать изомеризирующее действие на непредельные углеводороды изучалась на примерах ароматических углеводородов (и их производных) с аллильными боковыми цепями и диеновых углеводородов ряда диаллила; оказалось, что двойная связь в этих соединениях перемещается из α - в β -положение (а в некоторых случаях и в γ -положение), что приводит к образованию соединений с сопряженной системой двойных связей, ряда стирола и дивинила:



Примеры впервые изученных контактных превращений этого типа приведены в табл. 1.

После того как был установлен факт изомеризирующего действия платины и палладия на непредельные углеводороды, представлялось интересным выяснить, обладает ли такими свойствами никелевый катализатор. Оказалось, что аллилбензол, а также *m*- и *n*-аллилтолуол при проведении над

Таблица 1

№ п/п.	Исходные непредельные углеводороды (и их производные)	Продукты их изомеризации при контакте с платиной или палладием	Лит. ссылка
1	Аллилбензол (3-фенилпропен-1)	Пропенилбензол (1-фенилпропен-1)	[2]
2	<i>n</i> -Аллилтолуол	<i>n</i> -Пропенилтолуол	[3]
3	Эвгенол	Изоэвгенол	[4]
4	4-Фенилбутен-1	1-Фенилбутен-1	[3]
5	Диаллил (гексадиен-1,5)	Дипропенил (гексадиен-2,4)	[4]

никелем, отложенным на окиси алюминия, при 225° переходят (на 70—80%) в соответствующие пропенильные соединения [5]. Так как никелевый катализатор был отложен на окиси алюминия, то, естественно, возник вопрос об изомеризирующем действии самой окиси алюминия. Выяснилось, что окись алюминия является контактным веществом, оказывающим сильное изомеризирующее действие на ароматические углеводороды с аллильной боковой цепью и на диеновые углеводороды с изолированной системой двойных связей. Оптимальная температура для процесса изомеризации над окисью алюминия 220—225°. Впервые изученные одним из нас реакции изомеризации непредельных углеводородов над этим контактом приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ п/п.	Исходные непредельные углеводороды	Температура опыта в °С	Продукты их изомеризации над окисью алюминия	Лит. ссылка
1	Аллилбензол	220—225	Пропенилбензол	[5]
2	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>n</i> -Аллилтолуолы . .	220—225	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>n</i> -Пропенилтолуолы]	[5]
3	<i>n</i> -Диаллилбензол	300	<i>n</i> -Пропенилаллилбензол и <i>n</i> -дипропенилбензол (5:1)	[6]
4	α -Аллилнафталин	300	α -Пропенилнафталин	[6]
5	4-Фенилбутен-1	250	1-Фенилбутен-1	[10]
6	Дизобутирил (2,5-диметилгексадиен-1,5)	200—225	Дизокротил (2,5-диметилгексадиен-2,4)	[5]
7	Диаллил (гексадиен-1,5) . .	220—225	Дипропенил (гексадиен-2,4)	[5]

Произведенное далее изучение ряда контактных веществ показало, что наилучшими изомеризирующими контактами являются окись алюминия, а также впервые примененная нами для изомеризации окись хрома и особенно окись хрома на окиси алюминия.

Оценкой изомеризирующей способности различных контактов служила степень изомеризации аллилбензола при проведении его над этими контактами. Результаты этого исследования приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что окись хрома*, окись алюминия и окись хрома на окиси алюминия обладают практически одинаковой или близкой изомеризирующей способностью по отношению к аллилбензолу. Однако эти контактные вещества сильно различаются по своему действию на наиболее

* Над окисью хрома была осуществлена также контактная изомеризация 4-фенилбутена-1 в 1-фенилбутен-1 и 5-фенилпентена-1 в 1-фенилпентен-1; двойная связь при этом перемещалась из α - в γ -и δ -положение [10].

Таблица 3

№ п/п.	Контактное вещество	Степень изомеризации аллилбензола (в %)		Лит. ссылка
		при 220—225°	при 300°	
1	Окись алюминия	100	—	[5]
2	Окись хрома	93	86	[7]
3	Окись железа (свежеосажденная)	72	58	[7]
4	Окись железа (продажная)	13	—	[8]
5	Окись хрома на окиси алюминия	87	75	[9]
6	Окись хрома на окиси железа (продажной)	87	—	[8]
7	Никель на окиси алюминия	—	80	[5]
8	Никель на асбесте	5	11	[5]
9	Палладированный асбест	—	90	[2]
10	Глина	26	35	[7]
11	Силикагель	5	58	[7]
12	Уголь	5—7	38—42	[7]
13	Стекло	0	0	[7]

Таблица 4

№ п/п.	Контактное вещество	Температура опыта в °С	Степень изомеризации диаллила в %	Лит. ссылка
1	Флоридин	200—230	10,5	[11]
2	Палладированный асбест	200	39	[4]
3	Окись алюминия	220—225	24	[5]
4	То же	250	57	[5]
5	» »	300	69	[5]
6	» »	360	83	[5]
7	Окись хрома	225—250	70—74	[12]
8	Окись хрома на окиси алюминия	225	80	[9]
9	То же	250	92	[9]
10	» »	300	85	[9]

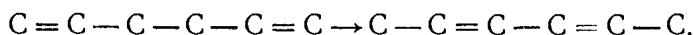
трудно изомеризующийся углеводород — диаллил. В табл. 4 приведены некоторые данные по изомеризации диаллила над окисями алюминия и хрома, а также над другими контактами.

Из приведенных в табл. 4 данных можно заключить, что окись хрома и особенно окись хрома на окиси алюминия являются значительно более эффективными контактами для изомеризации диаллила (при 225—250°), чем окись алюминия и другие контактные вещества, изученные в этом отношении.

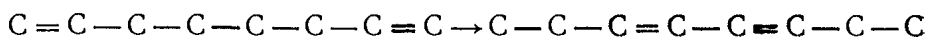
Необходимо особо отметить, что при работе с окисью хрома приходилось часто заменять контактное вещество свежим вследствие довольно быстрого снижения его активности и легкой спекаемости [12]; в то же время окись хрома на окиси алюминия оказалась исключительно устойчивым контактом [9]. Если принять во внимание высокую активность и устойчивость этого смешанного контакта, надо признать, что он является наиболее эффективным контактом для изомеризации непредельных углеводородов.

Реакцию контактной изомеризации (над окисью хрома на окиси алюми-

ния) диеновых углеводородов с изолированной системой двойных связей удалось превратить в препаративный метод получения диеновых углеводородов с сопряженной системой двойных связей (выход 75—80%) [13]:

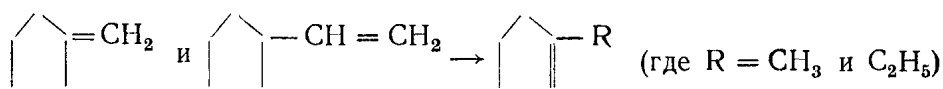


Над окисью хрома на окиси алюминия была осуществлена изомеризация диенового углеводорода (октадиена-1,7) с более далеко отстоящими друг от друга двойными связями, чем в углеводороде ряда диаллила, — в этом случае каждая двойная связь переместилась из α - в γ -положение, что привело к образованию сопряженной системы [14]:

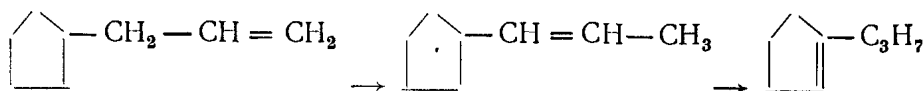


Как видно из приведенного примера, двойная связь может перемещаться от первого углеродного атома не только ко второму, но и дальше по углеродной цепи, если в результате такого перемещения образуется сопряженная система двойных связей.

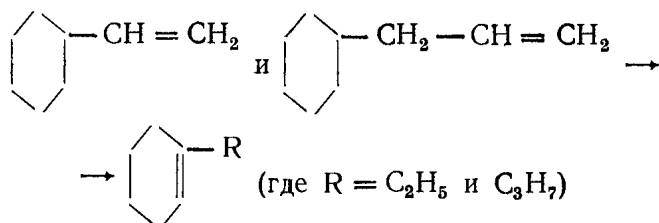
В недавних работах одного из нас удалось впервые установить, что в пятичленных циклических углеводородах с семициклической и более удаленной от цикла двойной связью в боковой цепи — метиленикклопентане и винилциклопентане — при однократном проведении их над окисью хрома на окиси алюминия (при 250°) двойная связь нацело перемещается в цикл и остается у того углеродного атома цикла, с которым связана боковая цепь [15].



На примере углеводорода с более удаленной от цикла двойной связью — аллилциклопентана, претерпевающего полную изомеризацию после двукратного проведения над окисью хрома на окиси алюминия (при 250°), удалось показать последовательность перемещения двойной связи по боковой цепи в цикл [15]:

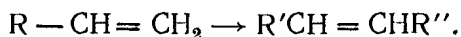


Циклогексановые углеводороды с внециклической двойной связью в тех же условиях претерпевают на 75—79% того же типа изомеризацию с перемещением двойной связи из боковой цепи в цикл (процессу изомеризации сопутствует в этих случаях процесс необратимого катализа образующихся 1-алкилциклогексенов-1) [16]:



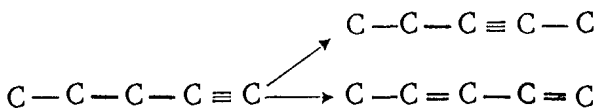
Таким образом, полиметиленовые углеводороды с α -этиленовой боковой цепью легко превращаются над окисью хрома на окиси алюминия в изомерные им и наиболее устойчивые углеводороды с более глубоким положением двойной связи — в 1-алкилциклопентены-1 и соответственно 1-алкилциклогексены-1.

Изомеризация α -этиленовых углеводородов с открытой и нормальной цепью углеродных атомов (в этиленовые углеводороды с иным положением двойной связи, не столь резко отличающиеся от исходных углеводородов по запасам энергии) также изучалась одним из нас [17]. Было установлено, что α -этиленовые углеводороды нормального строения, при однократном проведении над активированным контактом (при 250°), претерпевают почти полную изомеризацию — на 93—96% (протекающую без изменения их углеродного скелета), превращаясь в каждом случае в смесь изомерных углеводородов с более глубоким и различным положением двойной связи, в виде их цис- и транс-форм [17]:

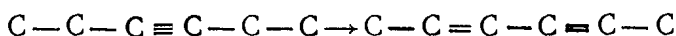


Таким образом, к контактной изомеризации оказались способными моноэтиленовые углеводороды не только озостроения (как это было показано Н. Д. Зелинским и одним из нас [1]), но и нормального строения.

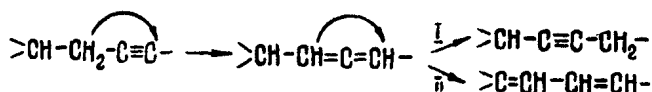
Явление контактной изомеризации непредельных углеводородов оказалось характерным и для углеводородов, содержащих тройную связь. Так, 4-фенилбутин-1 изомеризуется над окисью хрома (при 250°) в 1-фенилбутин-1 [18]. В последнее время одним из нас было впервые показано [19], [20], что α - и β -ацетиленовые углеводороды с нормальной цепью углеродных атомов при контакте с окисью хрома на окиси алюминия (при 250°) претерпевают полную изомеризацию по двум направлениям — с перемещением двойной связи к середине углеродной цепи и превращением (на 50—60%) тройной связи в две двойные сопряженного типа:



Даже гексин-3, алкин с центральным положением двойной связи, обладающий по сравнению с гексином-1 и гексином-2 наименьшим запасом свободной энергии, изомеризуется над тем же контактом в более устойчивый диеновый углеводород — дипропенил (приблизительно на 33%) [21]:



Механизм этих процессов может быть изображен следующей схемой:



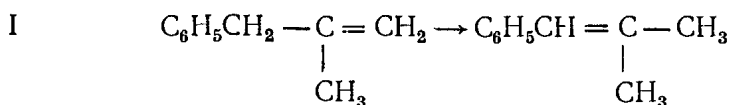
Таким образом, в то время как действие спиртовой щелочи на α -ацетиленовые углеводороды в известной реакции А. Е. Фаворского [22] приводит, в зависимости от строения углеводорода, к образованию β -ацетиленовых или алленовых углеводородов, действие окиси хрома на окиси алю-

миния приводит к образованию и продуктов более глубокой изомеризации — диеновых углеводородов сопряженного типа.

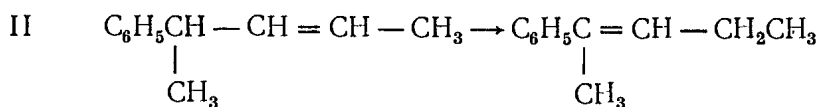
Из приведенного материала видно, что процесс контактной изомеризации над окисью хрома на окиси алюминия остался неизученным для алициклических и ароматических углеводородов с разветвленной непредельной боковой цепью.

В настоящей работе исследовалась контактная изомеризация некоторых гомологов аллилбензола, разветвленная боковая цепь которых представляла собой этилены различной степени замещения: 3-фенил-2-метилпропена-1 (металлилбензола) (I), 4-фенилпентена-2 (II) и 1-фенил-2,3-диметилбутена-2 (III).

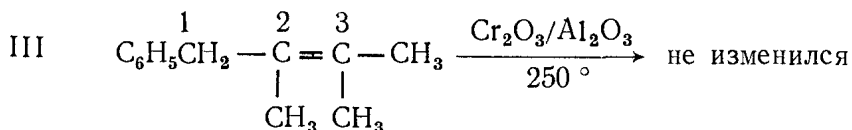
Было показано, что металлилбензол, несимметрично двузамещенный этилен, легко изомеризуется, подобно самому аллилбензолу, над окисью хрома на окиси алюминия, образуя β,β -диметилстирол (гомолог пропенилбензола), представляющий собой трехзамещенный этилен:



Примером гомолога аллилбензола, являющегося симметрично двузамещенным этиленом, послужил 4-фенилпентен-2, изомеризация которого должна была также привести к образованию трехзамещенного этилена, гомолога пропенилбензола. Оказалось, что изомеризация 4-фенилпентена-2 протекает легко и нацело при однократном проведении над контактом:



Совершенно иным оказалось поведение над тем же контактом гомолога аллилбензола, имеющего наиболее разветвленную боковую цепь: 4-фенил-2,3-диметилбутена-2 (III). В этом ароматическом углеводороде с непредельной боковой цепью, представляющей собой систему четырехзамещенного этилена, при проведении его над контактом двойная связь не перемещалась в сопряженное с бензольным кольцом положение:



Такое anomальное поведение углеводорода III явилось, очевидно, следствием стабилизирующего влияния двух метильных групп, связанных с третьим от кольца углеродным атомом и превращающих аллильную боковую цепь этого углеводорода в устойчивую систему четырехзамещенного этилена; перемещение двойной связи в этом углеводороде, если бы оно имело место, должно было приводить к образованию изомерного углеводорода с меньшей степенью замещения у двойной связи в боковой цепи.

Следует отметить в связи с этим, что во всех изученных нами случаях изомеризации ароматических углеводородов с непредельной боковой цепью перемещение двойной связи в сопряженное с бензольным кольцом положе-

Таблица 5

№ п/п.	Исходные непредельные углеводороды	Контакт	Продукты изомеризации	Степень изомеризации в %	Лит. ссылка
1	Диаллил (гексадиен-1,5)	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Дипропенил (гексадиен-2,4)	94	[9, 13]
2	Диизобутирил (2,5-диметилгексадиен-1,5)	То же	Диизокротил (2,5-диметилгексадиен-2,4)	81	[13, 23]
3	2-метилпентадиен-1,4	» »	2-Метилпентадиен-2,4 (29%) и 2-метилпентадиен-1,3 (71%)	90	[24]
4	Октадиен-1,7	» »	Октадиен-3,5	82	[14]
5	Метиленциклопентан	» »	1-Метилциклопентен-1	100	[15]
6	Винилциклопентан . .	» »	1-Этилциклопентен-1	100	[15]
7	Аллилциклопентан . .	» »	1-Пропилциклопентен-1 (30%) и транс-пропилциклопентан (37%)	67	[15]
8	Винилциклогексан . . .	» »	1-Этилциклогексен-1 (75%), этилбензол (3%), этилциклогексан (6%), углеводород неустановленного строения (13%)	97	[16]
9	Аллилциклогексан . . .	» »	1-Пропилциклогексен-1 (79%), пропилбензол (2%), пропилциклогексан (4%), углеводород неустановленного строения (2%)	85	[16]
10	Гексен-1	Активированный контакт	Гексен-2 и гексен-3 (цис- и транс-формы — 46 и 47%)	93	[17]
11	Гептен-1	Активированный контакт	Изомерные гептены (цис- и транс-формы — 39 и 56%)	95	[17]
12	Октен-1	То же	Изомерные октены (цис- и транс-формы — 38 и 55%)	93	[17]
13	Нонен-1	» »	Изомерные нонены (цис- и транс-формы — 38 и 57%)	95	[17]
14	Децен-1	» »	Изомерные децены (цис- и транс-формы — 37 и 57%)	93	[17]
15	Пентин-1	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Пентин-2 (50%) и пентадиен-1,3 (50%)	100	[20]
16	Гексин-1	То же	Гексин-2 (46%) и гексадиен-2,4 (54%)	100	[19]
17	Гептин-1	» »	Гептин-2 (50%) и гептадиен-2,4 (50%)	100	[25]
18	Октин-1	» »	Октин-2 (30%) и октадиен-2,4 (60—70%)	100	[26]
19	Пентин-2	» »	Пентадиен-1,3	56	[20]
20	Гексин-2	» »	Гексин-3 (33%) и гексадиен-2,4 (67%)	100	[20]
21	Гексин-3	» »	Гексадиен-2,4 (33%) и, по видимому, гексадиен-1,3 (17%)	50	[21]
22	Аллилбензол	» »	Пропенилбензол	85	[9]
23	4-Фенилбутен-1	» »	1-Фенилбутен-1	71	[9]

Продолжение

№ п/п.	Исходные непредельные углеводороды	Контакт	Продукты изомеризации	Степень изомеризации в %	Лит. ссылка
24	Металлилбензол (3-фенил-2-метилпропен-1)	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1-Фенил-2-метилпропен-1 (β , β -диметилстирол)	88	Наст. работа
25	4-Фенилпентен-2	То же	2-Фенилпентен-2	97	То же
26	1-Фенил-2,3-диметилбутен-2	» »	—	0	» »

ние приводило к образованию гомолога стирола с большей степенью замещения у двойной связи в боковой цепи, чем в исходном углеводороде.

В табл. 5 приведены данные, характеризующие способность непредельных углеводородов различных классов к изомеризации с перемещением кратной связи, при проведении их над окисью хрома на окиси алюминия или над другим активным контактом при 250°.

Экспериментальная часть

Все опыты по изомеризации проводились в настоящей работе с одним и тем же образцом окиси хрома на окиси алюминия, в трубке с внутренним диаметром 12 мм; длина слоя контакта 65 мм. Приготовление этого смешанного контакта описано нами ранее [19].

1. Контактная изомеризация металлилбензола (3-фенил-2-метилпропен-1). Металлилбензол синтезировался взаимодействием фенилмагнийбромида с металлилхлоридом, полученным прямым хлорированием изобутилена с замещением водорода (по методу М. Д. Львова [27]).

Эфирный раствор металлилхлорида (36 г; 0,4г-мол) прибавлялся при перемешивании к эфирному раствору фенилмагнийбромида (80 г бромбензола и 12 г магния) с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. Реакционная смесь перемешивалась затем 2,5 часа при комнатной температуре и на следующий день — 4 часа при нагревании. После разложения реакционной смеси (20%-ной уксусной кислотой), обычной обработки эфирной вытяжки и отгонки эфира продукт реакции кипятился над металлическим натрием и затем перегонялся в вакууме; полученный металлилбензол (выход 32 г, 60% от теоретического) обладал следующими константами:

т. кип. 72 — 73° (32 мм); n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 0,8849. MR_D 44,44;

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ | $\bar{4}$. Вычислено: MR_D 44,31.

6,100 мг вещ.: 20,300 мг CO_2 ; 5,000 мг H_2O

4,740 мг вещ.: 15,770 мг CO_2 ; 3,875 мг H_2O

Найдено %: С 90,82, 90,79; Н 9,15, 9,18

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Вычислено %: С 90,85; Н 9,15.

Литературные данные для металилбензола (3-фенил-2-метилпропена-1):

т. кип. 68 — 70° (20 мм) [28]; 69 — 70° (20 мм); n_D^{20} 1,5080 [29].

13 г металилбензола (3-фенил-2-метилпропена-1) проводились над окисью хрома на окиси алюминия (в слабом токе азота) со скоростью 0,12 — 0,15 г в минуту при 250°. Было получено 10,5 г катализата (80% по весу от взятого углеводорода) с n_D^{20} 1,5343. Повторный опыт привел к получению подобного же результата. При перегонке соединенных катализатов в вакууме был выделен 1-фенил-2-метилпропен-1 (β , β -диметилстирол) со следующими константами:

т. кип. 83,5 — 84,5° (16 мм); n_D^{20} 1,5380; d_4^{20} 0,9017. MR_D 45,72

$C_{10}H_{12}$ $\bar{4}$. Вычислено: MR_D 44,31; $E M_D$ 1,41.

Вышекипящих фракций при перегонке не оставалось.

5,895 мг вещ.: 19,856 мг CO_2 ; 4,826 мг H_2O

4,638 мг вещ.: 15,720 мг CO_2 ; 3,721 мг H_2O

Найдено %: С 90,79, 90,80; Н 9,17, 9,16

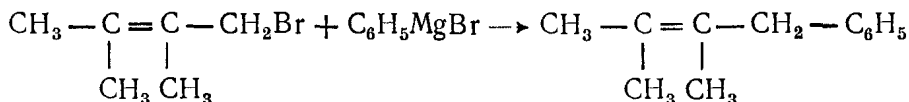
$C_{10}H_{12}$. Вычислено %: С 90,85; Н 9,15.

Литературные данные для 1-фенил-2-метилпропена-1:

т. кип. 187,9°; n_D^{20} 1,5397; d_4^{20} 0,9011 [28].

Полученный углеводород, судя по его высоким константам и экзальтации молекулярной рефракции, обладал сопряженной двойной связью, т. е. являлся гомологом стирола— β , β -диметилстиролом. Таким образом двойная связь в металилбензоле при контакте его с окисью хрома на окиси алюминия (при 250°) переместилась из α - в β -положение, что привело к образованию углеводорода, в котором двойная связь в боковой цепи образует с двойной связью ароматического кольца сопряженную систему. Изомеризация протекала на 88% (расчет производился по коэффициенту лучепреломления катализата).

2. Поведение 1-фенил-2,3-диметилбутена-2 при контакте его с окисью хрома на окиси алюминия. 1-Фенил-2,3-диметилбутен-2 синтезировался по методу, описанному нами в одной из предыдущих работ [30], — взаимодействием гидробромида 2,3-диметилбутадиена-1,3 с фенилмагнибромидом:



Получение гидробромидов и методики проведения реакции его с магнием органическим соединением описаны нами ранее [30]. 1-Фенил-2,3-диметилбутен-2 (выход 55% от теоретического) обладал следующими константами:

т. кип. 97 — 97,5° (16 мм); n_D^{20} 1,5178; d_4^{20} 0,9008. MR_D 53,67.

$C_{12}H_{16}$ $\bar{4}$. Вычислено: MR_D 53,54

6,600 мг вещ.: 21,785 мг CO_2 ; 5,950 мг H_2O

5,310 мг вещ.: 17,530 мг CO_2 ; 4,725 мг H_2O

Найдено %: С 90,08, 90,09; Н 10,09, 9,96

$C_{12}H_{16}$. Вычислено %: С 89,92; Н 10,08.

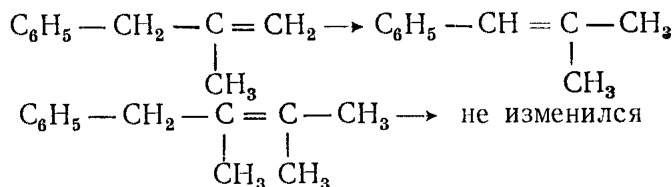
Литературные данные для 1-фенил-2,3-диметилбутена-2:

т. кип. 220—221°; d_{15}^{15} 0,903 [31].

10 г 1-фенил-2,3-диметилбутена-2 проводились над окисью хрома на окиси алюминия (в слабом токе азота) со скоростью 0,15—0,20 г в минуту при 250°. Катализатор предварительно проверялся проведением над ним наиболее трудно изомеризующегося углеводорода—диаллила (n_D^{20} 1,4040); катализат имел n_D^{20} 1,4480, что указывало на достаточную активность катализатора—изомеризация диаллила протекала на 94%. 1-Фенил-2,3-диметилбутен-2 вводился в трубку непосредственно после проведения диаллила. Было получено 9 г катализата (90% по весу от взятого углеводорода), коэффициент лучепреломления которого (n_D^{20} 1,5177) не изменился по сравнению с исходным углеводородом (n_D^{20} 1,5178).

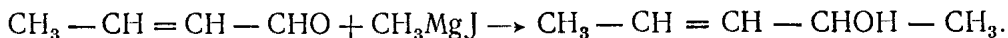
Повторный опыт, проведенный над свежерегенерированным катализатором, привел к получению такого же результата.

При перегонке катализата в вакууме он начело переходил в пределах 94—95° (14 мм), имел n_D^{20} 1,5173 и d_4^{20} 0,8998 и, следовательно, представлял собой неизменившийся 1-фенил-2,3-диметилбутен-2. Таким образом, в то время как метилбензол легко претерпевает контактную изомеризацию, его гомолог, отличающийся наличием двух метильных групп у конечного углеродного атома, не изменяется в тех же условиях:



3. Контактная изомеризация 4-фенилпентена-2. 4-Фенилпентен-2 синтезировался взаимодействием 4-бромпентена-2 с фенилмагнийдбромидом. 4-Бромпентен-2 получался двумя путями: из пентен-2-ола-4 и из пиперилена (гидробромированием).

Пентен-2-ол-4 синтезировался взаимодействием кротонового альдегида с метилмагнийдидом:



К эфирному раствору метилмагнийдидом (1,5 г-мол иодистого метила и 18 г магния) добавлялся при сильном охлаждении (снегом с солью) эфирный раствор (1 : 1) кротонового альдегида (1,5 г-мол). Реакционная смесь оставлялась на сутки при комнатной температуре, затем нагревалась в течение 3 час.; разложение производилось выливанием на лед с добавлением уксусной кислоты (20%). После отгонки эфира от промытого и высушенного поташом эфирного раствора и трехкратной фракционированной перегонки остатка был выделен (выход 30% от теоретического) пентен-2-ол-4:

т. кип. 120,5—123° (755 мм); n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,8522. MR_D 26,36

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} | \overline{\text{=}}$. Вычислено: MR_D 26,35.

Литературные данные:

т. кип. 120—122° (735 мм); n_D^{20} 1,4336; d_4^{20} 0,8428 [32];

т. кип. 121,6—123,6° (760 мм) [33]

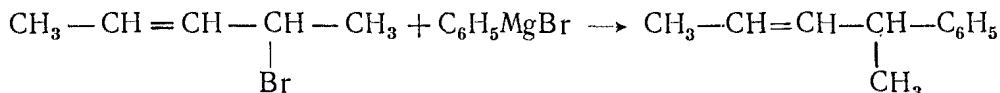
4-Бромпентен-2 [33] получался из пентен-2-ола-4 (35 г) действием 48%-ной бромистоводородной кислоты (карбинол встряхивался с 75 г кислоты 20 мин. и затем дважды — с 18 г кислоты по 10 мин.). Отмытый до нейтральной реакции и высушенный плавленым хлористым кальцием 4-бромпентен-2 обладал после перегонки следующими константами (выход 50% от теоретического):

т. кип. 113,5—116° (738 мм); n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,2613. MR_D 33,21 C_8H_9Br . Вычислено: MR_D 32,59; E_{M_D} 0,62.

Литературные данные: т. кип. 116,7—119,2° (760 мм) [33].

4-Бромпентен-2 получался также гидробромированием пиперилена (пентадиена-1,3) при охлаждении до -15° (по методике, подробно описанной одним из нас для гидробромирования 2,4-диметилпентадиена-1,3 [34]). Полученный гидробромид — 4-бромпентен-2 обладал теми же константами, какие приведены выше.

4-Фенилпентен-2 получался взаимодействием 4-бромпентена-2 с фенилмагнибромидом:



Синтез проводился, как это было описано выше для получения металлбензола, с тем лишь различием, что неопределенный галогенид вводился в реакцию при охлаждении (снегом с солью) реакционной смеси. Полученный после кипячения с натрием и перегонки в вакууме 4-фенилпентен-2 (выход 30% от теоретического) имел следующие константы:

т. кип. 65,2—65,8° (11 мм); n_D^{20} 1,5111; d_4^{20} 0,8907. MR_D 49,21

$C_{11}H_{14}$. Вычислено: MR_D 48,93.

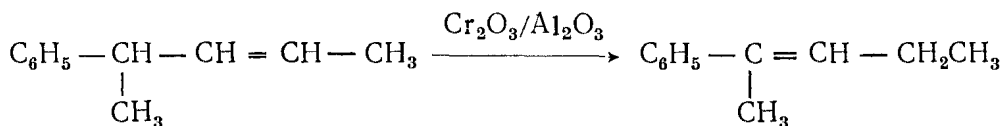
4,105 мг вещ.: 13,555 мг CO_2 ; 3,540 мг H_2O

Найдено %: С 90,25; Н 9,66;

$C_{11}H_{14}$. Вычислено %: С 90,34; Н 9,66.

4-Фенилпентен-2 в литературе не описан.

Изомеризация 4-фенилпентена-2



4-Фенилпентен-2 (8,5 г) проводился (в слабом токе азота) над окисью хрома на окиси алюминия со скоростью 0,12—0,15 г в минуту при 250°. Полученный катализат (n_D^{20} 1,5313; 6,5 г — 76% по весу от взятого углеводорода) после перегонки в вакууме имел следующие константы:

т. кип. 69—70° (4 мм); n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 0,8940. MR_D 50,68

$C_{11}H_{14}$. Вычислено: MR_D 48,93; E_{M_D} 1,75.

При перегонке не оставалось вышекипящих фракций.

5,520 мг вещ.: 18,260 мг CO_2 ; 4,770 мг H_2O

Найдено %: С 90,27; Н 9,67

$C_{11}H_{14}$. Вычислено %: С 90,34; Н 9,66.

Бромирование (в эфирном растворе) перегнанного катализата привело к получению твердого дибромида, который после перекристаллизации из спирта плавился при 70,5—71°.

Таким образом, углеводород, полученный в результате контактной изомеризации 4-фенилпентена-2, обладал физическими свойствами, характерными для гомологов стирола, — высокими константами и экзальтацией молекулярной рефракции; действием брома этот углеводород превращался в твердый дибромид, что также характерно для гомологов стирола определенного строения и что отличает их от изомерных углеводородов с иным положением двойной связи (не сопряженным с двойной связью бензольного кольца). В табл. 6 приведены для сравнения физические свойства некоторых гомологов стирола и их дибромидов.

Таблица 6

Углеводород	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	ЕМ _D	Т. пл. ди- бромида в °С	Лит. ссылка
1-Фенилпропен-1 (пропенил-бензол)	171—173 (760 мм)	1,5490	0,9130	1,3	66—67	[5]
1-Фенилбутен-1	66—68 (7 мм)	1,5411	0,9006	1,82	70,5	[9]
2-Фенилбутен-2	184—187 (752,9 мм)	1,5299 (21°)	0,9041	—	—	[35]
1-Фенилпентен-1	99—101 (15 мм)	1,5330	0,9025	1,27	61—62	[10]
2-Фенилпентен-2	69—70 (4 мм)	1,5320	0,8940	1,75	70,5—71	Наст. работа

На основании физических свойств полученного углеводорода и его дибромида можно с уверенностью приписать ему строение 2-фенилпентена-2, вытекающее также и из способа его получения.

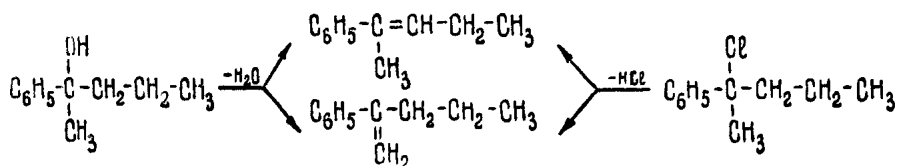
Таким образом, 4-фенилпентен-2 — гомолог аллилбензола — при контакте с окисью хрома на окиси алюминия изомеризуется на 97% с перемещением двойной связи в 2-фенилпентен-2 — гомолог пропенилбензола (расчет производился по коэффициенту лучепреломления непереганного катализата).

2-Фенилпентен-2 описан в литературе в нескольких работах; однако свойства, приведенные авторами для этого углеводорода и его дибромида, не согласуются с его строением как β -алкилированного стирола. М. Г. Воронков и А. С. Броун [36] описали получение 2-фенилпентена-2 дегидратацией 2-фенилпентанола-2, а Клагес [37] — отщеплением хлористого водорода от соответствующего хлорида. В обеих работах для этих углеводородов приведены слишком низкие коэффициенты лучепреломления; Клагес получил из синтезированного им углеводорода жидкий дибромид:

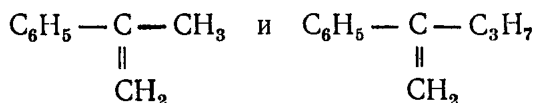
2-фенилпентен-2 Клагеса: т. кип. 86° (14 мм); $n_D^{25,5}$ 1,5196;
 $d_4^{25,5}$ 0,8950

2-фенилпентен-2 Воронкова и Броуна: т. кип. 88,8° (15 мм);
 n_D^{20} 1,5259; d_4^{20} 0,9039.

Принимая во внимание свойства описанных препаратов 2-фенилпентена-2 и дибромида одного из них, можно было, повидимому, сделать предположение, что эти углеводороды представляют смесь 2-фенилпентена-2 с 2-фенилпентеном-1, образующихся совместно, так как дегидратация карбинола или дегидрогалогенирование отвечающего ему хлорида может протекать по двум направлениям:



Второй из этих углеводородов, 2-фенилпентен-1, по данным Тиффено[38], образует при бромировании жидкий дибромид. Интересно отметить, что изопропенилбензол, структурно сходный с 2-фенилпентеном-1



образует жидкий дибромид [39] и имеет n_D^{20} 1,5350[5], в то время как изомерный ему пропенилбензол, структурно сходный с 2-фенилпентеном-2, дает твердый дибромид и имеет n_D^{20} 1,5490[40].

В связи с изложенным представлялось интересным изучить подробнее дегидратацию 2-метилпентанола-2 для сравнения продукта дегидратации с 2-фенилпентеном-2, полученным нами методом контактной изомеризации.

Дегидратация 2-фенилпентанола-2 (полученного взаимодействием ацетофенона с пропилмагнийбромидом и имевшего т. кип. $84-84,5^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,5136; d_4^{20} 0,9622) осуществлялась при помощи щавелевой кислоты (по методу Н. Д. Зелинского[41]), а также контактным путем. Карбинол (20 г) нагревался с обезвоженной щавелевой кислотой (5 г); образующийся углеводород отгонялся с водой. При перегонке в вакууме (после высушивания хлористым кальцием и кипячения с металлическим натрием) углеводород кипел в широком температурном интервале ($62,5-71^\circ$ при 4 мм) и имел n_D^{20} 1,5258. Последующая трехкратная фракционированная перегонка (с дефлегматором) привела к получению трех фракций, из которых первая и третья резко различались по своим константам:

I	57—60° (4 мм);	n_D^{20} 1,5182;	d_4^{20} 0,8898 (30%)
II	60—71° (4 мм)	» 1,5270;	» — (10%)
III	71—72° (4 мм)	» 1,5320;	» 0,8996 (60%)

Константы третьей фракции оказались весьма близкими к константам 2-фенилпентена-2, полученного нами методом контактной изомеризации.

При дегидратации 2-фенилпентанола-2 над окисью хрома на окиси алюминия (при 250°) были получены такие же результаты.

Таким образом, литературные данные для углеводорода, получающегося из 2-фенилпентанола-2 [36] или из отвечающего ему хлорида [37], отно-

сятся, очевидно, не к индивидуальному 2-фенилпентену-2, а к смеси последнего с изомерным ему углеводородом, возможно, с 2-фенилпентеном-1.

Контактная изомеризация 4-фенилпентена-2 является, повидимому, наиболее надежным способом получения чистого 2-фенилпентена-2. Приведенный экспериментальный материал позволяет заключить, что наличие метильной группы в непредельной боковой цепи у первого от кольца углеродного атома не осложняет процесса изомеризации гомолога аллилбензола.

Выводы

1. Окись хрома на окиси алюминия является исключительно устойчивым контактом, обладающим высокими изомеризирующими свойствами по отношению к непредельным углеводородам.

2. Изомеризация непредельных углеводородов над окисью хрома на окиси алюминия при 250° заключается в перемещении кратной связи и протекает без изменения углеродного скелета углеводородов.

3. Над окисью хрома на окиси алюминия, а также над другим контактом высокой активности осуществлена (в предыдущих работах) изомеризация многих углеводородов: алкенов-1 в алкены с более глубоким положением двойной связи, алкенилциклопентанов и алкенилциклогексанов в 1-алкилциклопентены-1 и 1-алкилциклогексены-1, алкинов-1 и алкинов-2 в алкины с более глубоким положением тройной связи и в алкадиены сопряженного типа, алкадиенов изолированного типа в алкадиены с сопряженной системой двойных связей и ароматических углеводородов с непредельной (аллильной) боковой цепью нормального строения в гомологи стирола.

4. Смешанный контакт — окись хрома на окиси алюминия — применен (в настоящей работе) для изомеризации ароматических углеводородов с непредельной (аллильной) боковой цепью разветвленного строения: 3-фенил-2-метилпропена-1 (металлилбензола), 4-фенилпентена-2 и 1-фенил-2,3-диметилбутена-2.

5. Показано, что в 3-фенил-2-метилпропене-1 (металлилбензоле), являющемся несимметрично двузамещенным этиленом $\left(\text{типа } \text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \right)$,

при проведении его над контактом (при 250°) двойная связь перемещается в сопряженное с бензольным кольцом положение и образуется гомолог стирола — 1-фенил-2-метилпропен-1.

6. 4-Фенилпентен-2, гомолог аллилбензола, представляющий собой симметрично двузамещенный этилен (типа $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}$), также легко и почти нацело (на 97%) изомеризуется в тех же условиях в 2-фенилпентен-2, гомолог стирола.

7. В отличие от приведенных выше углеводородов 1-фенил-2,3-диметилбутен-2 не изменяется при контакте с окисью хрома на окиси алюминия. На примере этого углеводорода впервые показано, что гомолог аллилбензола, являющийся четырехзамещенным этиленом (типа $\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$), оказывается достаточно устойчивым углеводородом, чтобы противостоять действию столь активного изомеризирующего контакта, как окись хрома на окиси алюминия.

8. Контактная изомеризация ароматических углеводородов с аллильными боковыми цепями может служить препаративным методом получения гомологов стирола; в частности, изомеризация металлилбензола и 4-фенилпентена-2 над окисью хрома на окиси алюминия может быть примене-

на для получения (с высоким выходом) β , β -диметилстирола и соответственно 2-фенилпентена-2.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

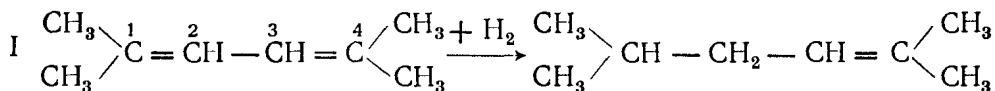
1. Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина. Бер., **62**, 1861 (1929).
2. Р. Я. Левина и Ф. Ф. Цуриков. ЖОХ, **4**, 1250 (1934).
3. Р. Я. Левина и Д. А. Петров. ЖОХ, **7**, 747 (1937).
4. Р. Я. Левина. ЖОХ, **6**, 1092 (1936).
5. Р. Я. Левина. ЖОХ, **7**, 1587 (1937).
6. Р. Я. Левина, Л. Е. Карелова и И. А. Эльяшберг. ЖОХ, **10**, 913 (1940).
7. Р. Я. Левина. ЖОХ, **9**, 2287 (1939).
8. Р. Я. Левина. Синтез и контактные превращения неспредельных углеводов, 1949, стр. 186, изд. МГУ.
9. Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и Л. А. Дерендяева. ЖОХ, **16**, 817 (1946).
10. Р. Я. Левина и Н. А. Щеглова. ЖОХ, **11**, 527 (1941).
11. С. В. Лебедев и Я. М. Слободин. ЖОХ, **4**, 23 (1934).
12. Р. Я. Левина и П. Я. Кирюшов. ЖОХ, **9**, 1834 (1939).
13. См. В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко и Р. Я. Левина. Ж. Физ. Х., **23**, 657 (1949).
14. Р. Я. Левина и Е. А. Викторова. Вестник МГУ, № 2 (1951).
15. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова и П. А. Акишин. Вестник МГУ № 10, 109 (1949).
16. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова и П. А. Акишин. Вестник МГУ № 2 (1951).
17. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова и П. А. Акишин. Вестник МГУ № 6, 15 (1949).
18. Р. Я. Левина и Е. М. Панов. ЖОХ, **11**, 533 (1941).
19. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова и В. И. Эйхфельд. ЖОХ, **19**, 305 (1949).
20. Р. Я. Левина и Е. А. Викторова. ЖОХ, **20**, 704 (1950).
21. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова и П. А. Акишин. ДАН, **71**, 1065 (1950).
22. А. Е. Фаворский. ЖРХО, **19**, 414 (1887); **23**, 283 (1891).
23. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. А. Викторова, В. М. Татевский и Е. Г. Трещова. ЖОХ, **20**, 690 (1950).
24. Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг, В. М. Татевский и Е. Г. Трещова. Уч. Зап. МГУ, **132**, 232 (1950).
25. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова и П. А. Акишин. ДАН (в печати).
26. Е. А. Викторова. Диссертация, 1949, МГУ.
27. М. Д. Львов. ЖРХО, **15**, 129 (1883); М. Шешуков. ЖРХО, **16**, 478 (1884).
28. C. Voord и др. Ind. Eng. Chem., **41**, 609 (1949).
29. F. Whitmore, C. Weisgerber а. A. Shabica. J. Am. Soc., **65**, 1946 (1943).
30. Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и Р. В. Итенберг. ДАН, **75**, 39 (1950).
31. L. Claisen. J. pr. Ch., **105**, 65 (1922/23).
32. V. Grignard. Ann. Chim., **24**, 465 (1901).
33. I. Mulliken, K. Wakeman а. H. Gerry. J. Am. Soc., **57**, 1605 (1933).
34. Р. Я. Левина и сопр. ЖОХ, **11**, 411 (1941).
35. Б. А. Казанский и Г. Т. Татевосян. ЖОХ, **9**, 1458 (1939).
36. М. Г. Воронков и А. С. Броун. ЖОХ, **18**, 72 (1948).
37. A. Klages. Ber., **35**, 2643, 3509 (1902).
38. M. Tiffeneau. Ann. Chim., (8), **10**, 322 (1907).
39. Beilst., V, стр. 395.
40. Auwers. Lieb. Ann., **413**, 253 (1917).
41. Н. Д. Зелинский и И. Целиков. ЖРХО, **33**, 364, 655 (1901).



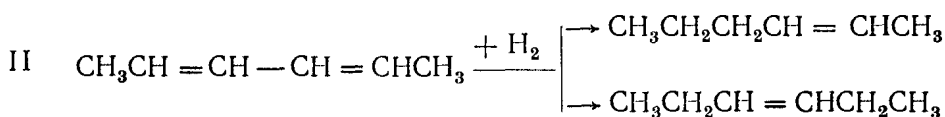
Р. Я. ЛЕВИНА, В. Р. СКВАРЧЕНКО, Е. Г. ТРЕЩОВА, В. Н. КОСТИН
и А. С. ОКУНЕВИЧ

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ. XXIX. ЧАСТИЧНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В предыдущих сообщениях [1, 2, 3] нами было впервые опровергнуто давно установившееся представление о том, что водород «в момент выделения» присоединяется к диенам с сопряженной системой двойных связей всегда в 1,4-положение. Мы установили, что присоединение водорода к сопряженной системе двойных связей может протекать, в зависимости от структуры исходного диена, либо преимущественно, либо даже исключительно в 1,2-положение. Так, диизокротил [1,3] (2,5-диметилгексадиен-2,4) (I), в котором каждый конечный углеродный атом (первый и четвертый) сопряженной системы связан с двумя радикалами, что создает, возможно, и пространственные затруднения для присоединения в 1,4-положение, — при действии натрия в жидком аммиаке присоединяет водород только в 1,2-положение:

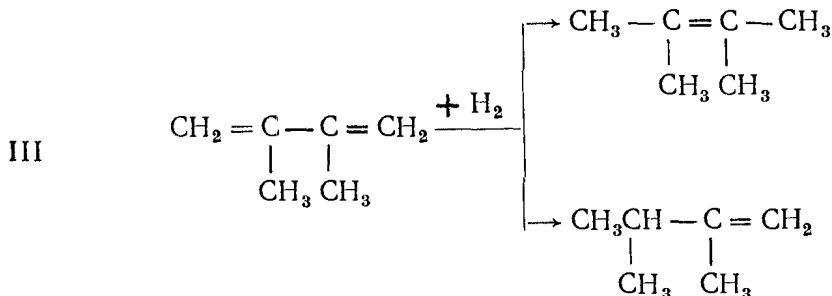


Открытое нами явление — присоединение водорода «в момент выделения» к сопряженному диену в 1,2-положение — было подтверждено затем Б. А. Казанским и И. В. Гостунской [4] при восстановлении того же диизокротила с помощью аммиаката кальция. Восстановление натрием в жидком аммиаке дипропенила [1, 2] (гексадиена-2,4) (II), в котором каждый из конечных углеродных атомов сопряженной системы связан лишь с одной метильной группой, приводит к образованию двух углеводородов — гексена-2 и гексена-3, продуктов присоединения водорода к исходному диену в 1,2- (на 60—65%) и 1,4-положение (на 35—40%):



В настоящей работе изучалось частичное восстановление натрием в жидком аммиаке третьего симметрично построенного алкадиена-диизпропенила (2,3-диметилбутадиена-1,3) (III), в котором на концах сопряженной системы

находятся свободные метиленовые группы. Как и следовало ожидать, этот диен присоединяет водород, в основном (на 98—99%) в 1,4-положение, образуя тетраметилэтилен; однако даже в этом случае имеет место, хотя и в малой степени (на 1—2%), присоединение водорода в 1,2-положение:



Полученный тетраметилэтилен был идентифицирован по характерным для него высоким константам и по спектру комбинационного рассеяния.

Частичное восстановление 2,3-диметилбутадиена-1,3 описано в литературе; Циглер [5] применял в качестве восстанавливающего агента натрий (или литий) в этиланилине, а Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев [6] аммиакат кальция. В обоих случаях было констатировано восстановление диена в 1,4-положение.

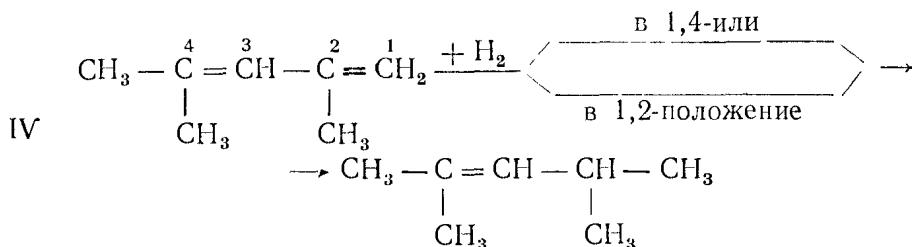
Приведенные данные по восстановлению симметрично построенных алкадиенов (I, II и III) натрием в жидком аммиаке позволили окончательно установить зависимость между структурой сопряженного диена (степенью замещения конечных углеродов сопряженной системы) и направлением процесса восстановления его водородом «в момент выделения»: чем больше радикалов находится у конечных углеродных атомов сопряженной системы (1,4), тем в большей степени идет присоединение водорода в 1,2-положение. Эта зависимость иллюстрируется следующей таблицей.

R	Диеновый углеводород строения	Восстанавливается натрием в жидком аммиаке (в %)	
		в 1,2-положение	в 1,4-положение
CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{R} \diagdown \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \diagup \text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array} $ I	100	—
CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{R} \diagdown \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \diagup \text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $ II	60—65	30—35
CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \diagup \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array} $ III	1—2	98—99

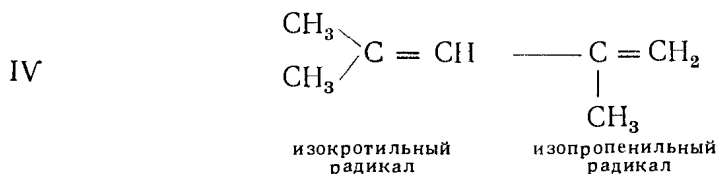
В симметрично построенных алкадиенах (I, II, III) 1,2- и 3,4-положения сопряженной системы равноценны, поэтому восстановление может протекать лишь по двум направлениям (1,4 и 1,2).

Несимметрично построенные алкадиены, у которых 1,2- и 3,4-положения неравноценны, могут присоединять водород по трем направлениям—к краям

сопряженной системы (1,4) и непосредственно к каждой из двойных связей (1,2 и 3,4). В настоящей работе было исследовано восстановление натрием в жидком аммиаке одного из диенов несимметричного строения — 2,4-диметилпентадиена-1,3 (IV); продуктом реакции оказался только 2,4-диметилпентен-2. Этот алкен образовался в результате присоединения водорода к 2,4-диметилпентадиену, либо в 1,4-, либо в 1,2-положение (последнее, судя по строению исходного диена, более вероятно); присоединение в 3,4-положение не имело места:



Полученный 2,4-диметилпентен-2 был охарактеризован константами и спектром комбинационного рассеяния, который обладал теми же частотами, что и спектр синтетического препарата этого углеводорода. Таким образом, если несимметрично построенный алкадиен присоединяет водород «в момент выделения» непосредственно по одной из двух двойных связей (в 1,2-положение), то присоединение идет только по той двойной связи, которая представляет собой систему этилена меньшей степени замещения — в случае 2,4-диметилпентадиена-1,3 (IV) по изопропенильному, но не по изокротильному радикалу:



Восстановление диенов подобного же типа натрием в жидком аммиаке было описано нами в одном из предыдущих сообщений [7].

В заключение необходимо отметить, что при восстановлении диеновых углеводородов с сопряженной системой двойных связей натрием в жидком аммиаке в продукте реакции не остается и следов непрореагировавшего диена; эта реакция может служить удобным методом получения, с достаточно высоким выходом, некоторых трудно доступных алкенов изостроения (три- и тетраалкилэтиленов) — 2,5-диметилгексена-2 [1,3], 3,5-диметилгептена-3 [7], 2,3-диметилбутена-2 (тетраметилэтилена), 2,4-диметилпентена-2 и др. (выходы, после перегонки на колонке, составляют, соответственно: 73, 70, 50 и 70% от теоретического).

Экспериментальная часть

1. Частичное восстановление 2,3-диметилпентадиена-1,3 (диизопропила) натрием в жидком аммиаке

К раствору натрия (67 г) в жидком аммиаке (500 мл) при охлаждении до -60 — -73° (твердой углекислотой в спирте) и при постоянном пере-

мешивании прибавлялся эфирный раствор диизопропенила (39 г); (т. кип. $68,6^\circ$ (762 мм); n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,7262). Перемешивание продолжалось еще два часа при охлаждении, затем добавлялся абсолютный эфир (300 мл) и реакционная масса оставлялась на ночь при комнатной температуре для испарения аммиака. На следующий день избыток натрия удалялся осторожным прибавлением воды (под эфир). После отгонки эфира от промытой и высушенной хлористым кальцием эфирной вытяжки остаток перегонялся над металлическим натрием на колонке (в 50 теоретических тарелок); были выделены две фракции:

- | | |
|------------------------------|-------------------|
| 1) т. кип. $50-72,1^\circ$ | при 753 мм (3 г) |
| 2) т. кип. $72,1-72,2^\circ$ | при 753 мм (19 г) |

(общий выход продуктов восстановления составлял 55% от теоретического).

Углеводород с т. кип. $72,1-72,2^\circ$ (имевший n_D^{20} 1,4158) был обработан малеиновым ангидридом и перегнан над ним для удаления возможных следов диизопропенила и снова перегнан над металлическим натрием на колонке; он обладал следующими константами:

т. кип. $72,1-72,2^\circ$ (753 мм); n_D^{20} 1,4134; d_4^{20} 0,7077. MR_D 29,67 $C_6H_{12}]^-$. Вычислено: MR_D 29,44

Литературные данные для 2,3-диметилбутена-2: т. кип. $72,3-72,6^\circ$ (747 мм); $72,9-73,2^\circ$ (760 мм); n_D^{20} 1,4153; d_4^{20} 0,7081[8]; т. кип. $73,39^\circ$ (762 мм); n_D^{20} 1,4124 [9]; т. кип. $71-72^\circ$ (746,4 мм); n_D^{17} 1,4133; d_4^{20} 0,7071[6].

Судя по характерным высоким константам и по данным анализа, углеводород с т. кип. $72,1-72,2^\circ$ являлся 2,3-диметилбутеном-2, продуктом частичного восстановления 2,3-диметилбутадиена в 1,4-положение; спектр комбинационного рассеяния (см. ниже) полученного углеводорода содержал интенсивную частоту 1674 см^{-1} , характерную для тетраалкилэтилена, каким является 2,3-диметилбутен-2.

Изучение спектра комбинационного рассеяния света фракции с т. кип. $50-72,1^\circ$ (3 г) показало наличие в ней, наряду с 2,3-диметилбутеном-2, также α -этиленового углеводорода 2,3-диметилбутена-1 (~10%), образовавшегося в результате присоединения водорода к диизопропенилу в положение 1,2. По литературным данным, 2,3-диметилбутен-1 имеет т. кип. $55,6-56,0^\circ$ [8].

Таким образом, частичное восстановление натрием в жидком аммиаке 2,3-диметилбутадиена-1,3 (III), имеющего свободные метиленовые группы на краях сопряженной системы, идет на 98—99% в 1,4-положение, с образованием 2,3-диметилбутена-2 (тетраметилэтилена), и лишь на 1—2% в 1,2-положение, что вполне объясняется отсутствием радикалов у 1-го и 4-го углеродных атомов.

2. Частичное восстановление 2,4-диметилпентадиена-1,3 натрием в жидком аммиаке

Восстановление 2,4-диметилпентадиена-1,3 (IV) (25 г) проводилось в тех же условиях, как и восстановление диизопропенила. После обычной обработки реакционной смеси, отгонки эфира и перегонки продукта реакции над металлическим натрием на колонке (в 50 теоретических тарелок) был выде-

лен углеводород (18 г; 70% от теоретического), который обладал следующими константами:

т. кип. $81,9^\circ$ (742 мм); n_D^{20} 1,4038; d_4^{20} 0,6917. MR_D 34,20
 C_7H_{14} |⁻. Вычислено: MR_D 34,06

Литературные данные для 2,4-диметилпентена-2 (возможного продукта реакции): т. кип. $82-83^\circ$ (760 мм); n_D^{22} 1,4016; d_4^{22} 0,6958 [10].

2,4-Диметилпентен-1 имеет близкие константы: т. кип. $80,9-81,3^\circ$ (760 мм); n_D^{20} 1,3970; d_4^{20} 0,6937 [11].

Возможные продукты восстановления 2,4-диметилпентадиена — 2,4-диметилпентен-2 (если водород присоединился в 1,2- или в 1,4-положение) и 2,4-диметилпентен-1 (если водород присоединился в 3,4-положение) — из-за близости их температур кипения трудно разделимы перегонкой; поэтому вопрос о составе продукта восстановления 2,4-диметилпентадиена-1,3 мог быть решен только исследованием спектра комбинационного рассеяния света. Оптические исследования показали (см. раздел 3), что при восстановлении этого диенового углеводорода получается триалкилэтилен ($\omega = 1674 \text{ см}^{-1}$) — 2,4-диметилпентен-2, не содержащий примеси (даже следов) алкена-1 (2,4-диметилпентена-1). Таким образом, было установлено, что 2,4-диметилпентадиен-1,3 (IV) присоединяет водород либо в 1,4-положение, либо в 1,2-положение (что более возможно, как было указано выше), но не в положение 3,4.

Так как спектр комбинационного рассеяния 2,4-диметилпентена-2 не описан в литературе, мы синтезировали, для сравнения, этот углеводород иным путем — пиролизом ацетата диизопропилкарбинола (выход 80% от теоретического). Полученный 2,4-диметилпентен-2, после перегонки на колонке в 50 теоретических тарелок, имел следующие константы: т. кип. $82,1-82,2^\circ$ (746 мм); n_D^{20} 1,4072; d_4^{20} 0,6927. Спектры обоих препаратов 2,4-диметилпентена-2 оказались идентичными.

3. Исследование спектров комбинационного рассеяния полученных углеводов

Спектры комбинационного рассеяния света продуктов восстановления 2,3-диметилбутадиена-1,3 и 2,4-диметилпентадиена-1,3 снимались по методике, описанной ранее [12]. Интенсивности линий спектров определялись фотометрическим методом [12] в циклогексановой шкале. Очень слабые линии измерены визуально по близстоящим линиям с интенсивностями, измеренными фотометрически.

1. 2,3-Диметилбутен-2 (тетраметилэтилен), полученный частичным восстановлением 2-3-диметилбутадиена-1,3 натрием в жидком аммиаке. 250(1), 413(14), 449(2), 506(49), 612(1), 693(126), 792(1), 935(1), 956(1,5), 994(20), 1022(15), 1069(15), 1096(17; ф), 1096(17; ф), 1150(27; в), 1170(0), 1223(2), 1262(6), 1296(6), 1338(14), 1367(32), 1394(65), 1444(38; ф), 1466(54), 1676(120), 2822(10), 2864(236), 2922(340), 2994(108), 3011(95) *.

* Примечание: в — широкая полоса; ф — фон; дв — двойная линия.

2. 2,4-Диметилпентен-2, полученный восстановлением 2,4-диметилпентадиена-1,3 натрием в жидком аммиаке.

248(5), 306(58), 387(5), 397(4), 444(6), 499(12), 521(28; в), 586(3), 804(53), 834(17,5), 851(40,5), 890(2,5; в), 917(2,5), 950(24; дв), 988(2,5), 1065(20,5), 1103(41), 1144(31), 1176(32), 1200(8), 1218(14), 1304(23,5), 1325(3), 1359(51), 1384(52), 1444(66), 1467(55; ф), 1676(121), 2807(10; в), 2864(10; ф), 2874(204), 2916(269; в; ф) 2944(200), 2967(220), 2988(43), 3119(50).

Выводы

1. Впервые изучена реакция частичного восстановления натрия в жидком аммиаке двух диеновых углеводородов—2,3-диметилбутадиена-1,3 и 2,4-диметилпентадиена-1,3.

2. Установлено, что при восстановлении натрия в жидком аммиаке симметрично построенного алкадиена—2,3-диметилбутадиена-1,3, на концах сопряженной системы которого находятся свободные метиленовые группы, присоединение водорода идет в основном в 1,4-положение (98—99%), но в малой степени (на 1—2%) и в 1,2-положение.

3. Частичным восстановлением 2,3-диметилбутадиена-1,3 натрием в жидком аммиаке получен с выходом в 50% 2,3-диметилбутен-2 (тетраметилэтилен), идентифицированный по характерным высоким константам и спектру комбинационного рассеяния.

4. На основании исследования процесса восстановления натрия в жидком аммиаке трех симметрично построенных сопряженных диенов установлена зависимость между степенью замещения конечных углеродов сопряженной системы и направлением процесса восстановления его водородом «в момент выделения».

5. При восстановлении 2,4-диметилпентадиена-1,3 натрием в жидком аммиаке образуется исключительно 2,4-диметилпентен-2 (выход 70%); идентифицирован по константам и спектру комбинационного рассеяния.

6. Восстановление диеновых углеводородов сопряженного типа натрием в жидком аммиаке может служить удобным методом получения, с достаточной высотой выходом (50—70% от теоретического), некоторых труднодоступных алкенов изоостроения.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. Р. Я. Левина. Вестник МГУ № 10, 123 (1948).
2. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, В. М. Татевский и Е. Г. Трещова. ЖОХ, **20**, 684 (1950).
3. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. А. Викторова, В. М. Татевский и Е. Г. Трещова. ЖОХ, **20**, 690 (1950).
4. Б. А. Казанский и И. В. Гостунская. ДАН, **71**, 295 (1950).
5. Ziegler с сопр. Lieb. Ann., **511**, 64, 69 (1934).
6. Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев. Изв. АН СССР, ОХН, **1938**, 1065.
7. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, Е. Г. Трещова и В. М. Татевский. Вестник МГУ № 2, 87 (1950).
8. J. Schurman а. C. Voord. J. Am. Soc., **55**, 4930 (1933).
9. G. Kistiakowsky с сопр. J. Am. Soc., **58**, 137 (1937).
10. Wibaut е. V. Pelt. Rec. trav. chim., **57**, 1055 (1938).
11. V. Frank, I. Soday а. C. Voord. J. Am. Soc., **55**, 3293 (1933).
12. Е. Г. Трещова и В. М. Татевский. Вестник МГУ № 11, 149 (1948).

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ

К ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Николай Дмитриевич Зелинский всегда был и остается естествоиспытателем в широком смысле. Его всегда живо интересуют вопросы, выходящие за рамки химии. В своих работах и выступлениях он смело затрагивает «большие вопросы науки».

Работа, которую мы представляем, касается как раз подобных проблем; она тесно связана со всем духом и многообразными направлениями школы Николая Дмитриевича.

Этот очерк и первые результаты экспериментов нового исследования мы позволяем себе посвятить нашему учителю — Николаю Дмитриевичу Зелинскому.

Авторы

«Вращение плоскости поляризации является самым чувствительным методом исследования, указывающим, несомненно, на особые динамические свойства данной молекулы».

«...соотношение между жизнедеятельностью микроорганизмов и химической эволюцией некоторых соединений откроет новые неведомые еще нам законы, связующие живую клетку с безжизненной, но вечно движущейся молекулой вещества».

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

(Из послесловия к докторской диссертации «Исследование явлений стереоизмерии среди насыщенных углеродистых соединений». Август 1891 г.)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Известно, что если синтезировать обычными методами из соединений симметрического строения вещество с асимметрической молекулой, то оно всегда получается в оптически недеятельной форме. Причина лежит в том, что вероятность возникновения центра асимметрии правого и левого знака равна. Для получения оптически активного вещества требуется участие в реакции асимметризирующего фактора. В случае так называемого частичного (парциального) асимметрического синтеза такими факторами являются вещества с асимметрическими молекулами. Как показал еще Пастер, происхождение таких веществ в той или иной мере связано с существующей живой природой. Таковы все синтезы с участием ферментов, органических катализаторов и с наведением асимметрии путем временного участия оптически деятельных соединений.

Абсолютный асимметрический синтез — это химический процесс, в котором наведение оптической деятельности осуществляется факторами, не созданными живой природой и не зависящими от нее.

Проблема абсолютного асимметрического синтеза имеет громадное методологическое философское значение, так как она связана с кардинальным вопросом о возникновении жизни на Земле. «Жизнь есть форма существования белковых тел» (Энгельс), а живой белок складывается из аминокислот односторонней (левой) конфигурации. Жизненные процессы, в которых создаются оптически деятельные вещества, совершаются под влиянием оптически деятельных же ферментов.

Нет жизни без асимметрии, но частичный асимметрический синтез не опровергает еще виталистическое правило: «Каждое оптически деятельное органическое вещество возникает с участием другого органического оптически деятельного вещества». Он, таким образом, не может преодолеть формулы виталистов «каждое живое из живого».

Решение проблемы абсолютного асимметрического синтеза лежит в отыскании асимметризирующих факторов в космогонических процессах или в минеральных веществах, т. е. вне живой или зависящей от жизни природы.

Еще Вант-Гофф указывал на циркулярно-поляризованный свет как возможный источник возникновения органической асимметрии, но только в 1929—1930 гг. (В. Кун) эта идея Вант-Гоффа получила реальное осуществление. Но является ли такой циркулярно-поляризованный свет единственным фактором подобного асимметрического синтеза?

Еще в 1908 г. И. И. Остромысленский, работавший в лаборатории Л. А. Чугаева в Московском высшем техническом училище, привлек внимание к асимметрической решетке кристаллов как возможному асимметризирующему фактору. В 1932—1934 гг. Г. Шваб использовал это указание для проведения частичной деструкции рацемата бутанола-2 (при 500° в паровой фазе) каталитическим путем с участием металлов, нанесенных на кристаллы правого и левого кварца. Эти опыты привлекли мало внимания. Между тем, по нашему мнению, расширенное и углубленное изучение катализа с участием асимметрических кристаллов позволило бы по-новому подойти к теории гетерогенного катализа. Несомненно также, что эти вопросы тесно связаны и с проблемой, до сих пор еще в достаточной мере не разрешенной, — определения уже не относительной, а абсолютной конфигурации асимметрических органических молекул.

Эти задачи стояли перед нами, когда мы приступили к изучению каталитических процессов с участием асимметрических кристаллов в качестве носителей. В опытах Шваба (и несколько позднее — Станкевича) изучались лишь реакции частичной деструкции немногих рацемических соединений, а не процессы собственно асимметрического синтеза. В наших опытах, описанных в данной работе, мы приступили к исследованию не только деструкции при помощи асимметрического катализа, но и показали на ряде примеров принципиально новые случаи асимметрического каталитического синтеза (дисмутация, гидрирование, изомеризация) в паровой и жидкой фазах. Как видно, общим в этих опытах с опытами Шваба и Станкевича были сходные катализаторы: металл-кварц (правый и левый) и применение температур выше 100°, но во многом наши исследования принципиально отличаются.

Эти наши опыты, в которых частичное участие принял также В. В. Патрикеев, опубликованы в виде предварительного сообщения в Докладах Академии Наук СССР [ДАН, 74, 947 (1950)].

Несколько позднее мы приступили к опытам использования иных асимметрических катализаторов для асимметрического катализа. В конце нашей статьи приведены результаты асимметрического синтеза, полученные при конденсации 1-метилциклогексана-2 с акрилонитрилом под катализирующим воздействием следов щелочи, нанесенной на порошок правого и левого кварца. Реакция проводилась в жидкой фазе и при комнатной температуре.

Мы полагаем, что полученные нами положительные результаты в этих, принципиально отличных от сделанных ранее, опытах могут иметь значение уже не только для теории катализа. Условия этих опытов близки к тем, которые имеют место в живой природе: обычная температура, жидкая фаза, влияние рН как каталитического фактора, процессы на поверхности минералов. Таким образом, расширение этих исследований может представлять интерес, выходящий за рамки собственно химии.

В предлагаемой статье приводится исторический очерк по абсолютному асимметрическому синтезу. Рассмотрение весьма обширной литературы по частичному асимметрическому синтезу не входило в нашу задачу. Вторая часть посвящена нашим работам по асимметрическому катализу с участием кристаллов правого и левого кварца.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Значение асимметрического синтеза

При химических синтезах органических соединений с асимметрической молекулой используются обычно высокосимметричные химические вещества и агенты; при этом вероятности получения одного и другого оптического антипода равны, что приводит к образованию оптически недействительного продукта реакции. Это обстоятельство дало право Пастеру [1] заявить, что «нельзя перейти барьер, который существует между органическим и минеральным мирами, как невозможно получить с помощью реакций в лабораториях асимметрическое органическое вещество, даже когда вводят в действие агенты асимметрического характера».

Это утверждение Пастера не могло быть поколеблено опытами Перкина и Дюппа [2], получивших в 1860 г. виноградную кислоту. Однако, когда в 1873 г. Юнгфляйш [3] получил ту же виноградную кислоту, исходя из спирта через этилен и этиленцианид, Пастер должен был изменить свое мнение и допустить возможность образования в лабораторных условиях рацематов. Вскоре сам Пастер в статье [4], опубликованной в 1884 г., попытался решить вопрос о возникновении асимметрии. Он указывал, что асимметрические молекулы могут образовываться под действием какого-либо асимметрического агента: другой асимметрической молекулы или физического асимметрического агента, каковыми он считал вращение Земли и ее магнитное поле.

Когда же было синтезировано большое число природных продуктов и выяснено, что органические вещества могут быть синтезированы из веществ, не имеющих отношения к живым организмам, нельзя было больше сомневаться в том, что и продукты химического процесса могут обладать молекулярной асимметрией в не меньшей степени, чем продукты живой материи.

К этому выводу пришел Пастер [5] на основании своих прежних работ с винными кислотами. В 1860 г. он впервые констатировал связь между оп-

тической деятельностью и асимметрией молекул и обратил внимание на тот поразительный факт, что вся флора и фауна являются односторонне асимметричными. Его гипотеза о существовании зависимости между оптической активностью растворов винных кислот и гемиздричностью форм кристаллов явилась мощным орудием в руках естествоиспытателей-материалистов и нанесла еще один удар витализму. Сторонники витализма усиленно подчеркивали, что только в живой природе могут действовать асимметрические силы, ведущие к воспроизведению асимметрической материи. С этой точки зрения очень поучительна история одной естественно-научной философской дискуссии, возникшей в Англии в конце XIX в.

В 1897 г. Джепп [6] в своем докладе Британской Ассоциации, озаглавленном «Стереохимия и витализм», заявил, что «получение в чистом виде асимметрических молекул или их изолирование из смеси по методу Пастера является прерогативой «Жизни». Джепп утверждал, что только живой орган с его асимметрической тканью или асимметрический продукт живого организма может дать этот результат. Только асимметрия может породить асимметрию. Процесс воспроизведения асимметрии не может быть свободным от вторжения «Жизни». Ибо предоставленная самой себе асимметрическая жизненная сила без воздействия жизни извне действовала бы беспристрастно в обоих противоположных направлениях, образуя рацемат».

Выступление Джеппа вызвало необычайно оживленную полемику [7], в которой приняли участие химики — Франкланд, Поп, Киппинг и другие. В большинстве возражений причина образования асимметрических молекул объяснялась случайностью. Так, Эррера [8] предполагал, что при кристаллизации рацемата случайно могло произойти расщепление (разделение) энантиоморфных кристаллов, и один из кристаллов, будучи занесен космическим вихрем, попал на Землю. Однако насколько шатки были в то время позиции виталистов, видно из того, что даже идеалист-философ Спенсер привел в качестве возражения Джеппу действие поляризованного света, могущего привести к образованию асимметрических молекул.

В этой полемике, странным образом, не упоминалось ни о работах Пастера, ни о том, что еще за 4 года до этой дискуссии Вант-Гофф [9] указал на циркулярно-поляризованный свет как на возможный источник асимметрии в природе. Кроме того, незадолго до этого, в 1896 г., была опубликована работа Коттона по циркулярному дихроизму растворов медноаммиачных солей винных кислот.

Утверждения Джеппа носят явно фидеистический характер, так как имеют в виду наличие некоего мистического начала, привнесшего асимметрию в природу. Однако тезис: «без асимметрии не возникает асимметрия в живой природе», следует считать правильным, так как эту асимметрию, безусловно, могут создать асимметрические физические факторы.

Понятие о *vis vitalis* именно в учении об асимметрическом синтезе удерживалось дольше всего, и лишь в 1929—1934 гг. была окончательно экспериментально установлена правильность гипотезы о роли асимметрического физического агента—циркулярно-поляризованного света—в создании асимметрии в живой природе.

Следует отметить, что еще в 1896 г. была выдвинута [10] точка зрения, основанная на статистическом толковании процессов, ведущих к получению асимметрических молекул.

В 1932 г. Миллс [11] сформулировал это новое объяснение происхождения и сохранения асимметрической материи в живой природе и поставил под сомнение необходимость циркулярно-поляризованного света: «опти-

ческая активность живой природы есть неизбежное следствие ее развития; есть функция ее роста». Изложим кратко метод рассуждения Миллса.

Стереоспецифичные реакции гораздо более «энергичны», чем реакции, компонентами которых являются рацематы. Применение закона действующих масс к энзиматическим процессам сразу покажет, что «инактивация живой природы мгновенной перегруппировкой половины каждой из ее оптических компонентов в свой оптический антипод внезапно уменьшила бы скорости всех стереоспецифических реакций, протекающих в ней, до скоростей, приближающихся более или менее, в случае бимолекулярных реакций, к половине их прежней величины». Если растущая ткань не полностью инактивна, то малейшее отклонение от точного равенства антиподов с непрерывным ростом ткани, «стало бы увеличиваться согласно сложному закону до тех пор, пока первоначально неактивная система не была бы полностью подавлена преобладающим количеством одного энантиомера».

Общепринято, что наиболее вероятно такое распределение молекул правой и левой формы, когда количества обоих видов абсолютно равны между собой. Однако в том случае, когда эти количества велики, возможность наличия такого точного распределения весьма мала и имеется значительно большая вероятность для иного рода распределения. Абсолютно равное распределение фактически никогда не будет иметь места. Для относительно малого числа молекул, например 10^5 , теория дает возможность рассчитать избыток молекул того или другого антипода. На каждую группу в 50 000 молекул будет существовать избыток в 212 (+) или (—) молекул. Эта величина, равная 0,21 %, выражает степень статистической асимметрии. Отсюда автор выводит «статистическую асимметрическую константу», или среднюю степень асимметрии K , определяемую из равенства

$$K = 0,6743 / \sqrt{n},$$

где n — число реагирующих молекул.

Константа K характеризует количество (в процентах) преобладающей оптически активной формы в рацемической смеси. Так, для $n = 10^7$ молекул $K = 0,021\%$, а выражая эту величину в градусах угла вращения, принимая $[\alpha]_D^{20} = 100^\circ$ и $l = 1$, получим $\pm 0,02^\circ$.

Если предположить, что первые возникшие на нашей планете частицы «живой» природы были микроскопических размеров, то к ним применимы изложенные выше соображения, что и должно привести к полной активации всей живой природы.

Таким образом, по мнению Миллса, оптическая активность живой материи является «необходимым следствием закона действующих масс и стереоспецифичности взаимодействия между асимметрическими соединениями». Концепция Миллса в целом весьма интересна и заслуживает внимательного рассмотрения, однако она носит спекулятивный характер, и говорить об ее экспериментальной проверке пока не приходится. Кроме того, согласно Ритчи [12], возникшая на основании закона случая асимметрия одного знака должна неминуемо компенсироваться асимметрией другого знака, возникающей с равной вероятностью, как и первая. Представляется более вероятным приписать образование асимметрических форм действию физических факторов, рассмотрение которых будет дано ниже.

ПРОБЛЕМА АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Имеются два вида асимметрического синтеза:

а) Частичный асимметрический синтез — образование антипода какого-либо активного химического соединения в чистом виде или в некотором избытке по отношению к другому стереоизомеру, осуществляемое при помощи направленного воздействия другого органического асимметрического соединения в оптически активной форме.

б) Полный, абсолютный, или общий асимметрический синтез, т. е. получение оптически активного соединения в условиях отсутствия воздействия живой материи или продуктов жизнедеятельности организмов. В более узкой формулировке абсолютный асимметрический синтез есть получение оптического антипода при помощи асимметрического физического агента: циркулярно-поляризованного света или асимметрической решетки кристаллов. В результате этого синтеза симметричное соединение, не обладающее до реакции асимметрическим центром, под воздействием асимметрического физического фактора приобретает таковой вместе с оптической активностью.

Абсолютный асимметрический синтез может быть в свою очередь подразделен на деструктивный и синтетический [13]:

1. Деструктивный абсолютный асимметрический синтез — это получение одного оптического антипода в преобладающем количестве под влиянием или при участии физических асимметрических факторов; их действие сводится при этом к выделению из рацемата антипода посредством изоляции или разрушения другого. К этой группе относятся рассматриваемые ниже «асимметрические синтезы» Куна с сотр., Митчелла, Шваба с сотр. и Станкевича.

2. Синтетический абсолютный асимметрический синтез — получение из неактивного материала оптически деятельного соединения под влиянием физических агентов. Сюда относятся работы Карагуниса, Тенни с сотр., Бетти и Люкки.

Мы ограничимся рассмотрением вопросов только абсолютного асимметрического синтеза.

Теоретические основы абсолютного асимметрического синтеза

Ряд авторов видит существенную разницу между разделением рацематов (деструктивный абсолютный асимметрический синтез) и асимметрическим абсолютным синтезом (синтетическим) [14].

Асимметрическим синтезом в полном смысле этого слова можно назвать только такую реакцию, когда можно быть уверенным, что она не является разделением рацематов.

Асимметрический синтез имеет место лишь тогда, когда из одного моля вещества *A* и одного моля вещества *B* получается один моль вещества *C* (количественный выход), обладающего, пусть слабой, оптической активностью



но в действительности выход не бывает количественный, т. е. получают ρ молей вещества *C* (где $\rho < 1$).

Если обозначить через *d* число правовращающих молекул, а через *g* — левовращающих, то сумма их составит выход полученного вещества *C*

$$d + g = \rho. \quad (1)$$

Тогда условием асимметрического синтеза будет неравенство

$$d > g + (1 - \rho),$$

или

$$d - g > 1 - \rho \quad (2)$$

(предполагая, что в нашем случае образуется правовращающее вещество).

А так как:

$$\alpha = [\alpha]_D^t \cdot \frac{d - g}{d + g}, \quad (3)$$

то

$$\frac{\alpha}{[\alpha]_D^t} > \frac{1 - \rho}{\rho}, \quad (4)$$

или

$$\alpha > [\alpha]_D^t \frac{1 - \rho}{\rho}. \quad (5)$$

Последнее неравенство является условием действительного асимметрического синтеза. Очевидно, что оно справедливо лишь для выходов ρ , больших 50%. Если выход вещества С при реакции ниже 50%, то полученная оптическая активность не может служить бесспорным доказательством осуществления асимметрического синтеза. Следующий пример пояснит сказанное:

α , β -Дифенилпропионовая кислота [α] _D ²⁰ = 94°		Пинан (из α -пинена) [α] _D ²⁸ = 22°	
ρ	α°	ρ	α°
0,60	59,4	0,60	13,2
0,995	0,45	0,99	0,2
0,999	0,09	0,999	0,02

Получение величины вращения $\alpha > 0,09^\circ$ в первом случае и $\alpha > 0,02^\circ$ во втором, при почти 100%-ной гидрогенизации, означает, что осуществлен асимметрический синтез.

Синтетический абсолютный асимметрический синтез

В общем случае при получении активного вещества при помощи асимметрического синтеза следует различать два возможных процесса:

1. Синтез рацемата, а затем асимметрическое разложение этого рацемата. В этом случае не удовлетворяется неравенство (5), ($\rho < 0,5$), и асимметрический синтез не имеет места; разлагая рацемат, нельзя получить из 100 молекул по 50 молекул каждого знака. В этом общем случае теоретически мыслимы два механизма: а) физический агент способен только разлагать получившийся рацемат и сообщать дисимметрию; б) физический асимметрический агент способен переводить (—) молекулы в (+) или наоборот.

Рассмотрим оба случая подробнее.

а) Система в начальном состоянии симметрична: асимметричный физический агент не действует на нее; в результате реакции появляются в равных количествах два сорта молекул: (+) и (—), тогда обнаруживается асимметризирующее действие агента. Если он разрушает один из антиподов в большей степени, происходит разделение рацемата.

Положим, что выход $\rho = 80\%$, тогда при $[\alpha]_D^t = 100^\circ$

	$d + g = \rho$
до реакции	40 + 40 = 80
после действия асимметрического агента	40 + 30 = 70

Даже если положим, что физический асимметрический агент разлагает только (—) молекулы, не затрагивая (+), условие асимметричности реакции не будет удовлетворяться

$$[40 > 30 + (100 - 70)].$$

б) Синтез оптически активного антипода, получающегося из асимметричных исходных продуктов в преобладающем над другим антиподом количестве. Асимметрический синтез будет иметь место тогда, когда физический фактор будет в процессе реакции или после образования рацемата переводить (—) молекулы в (+).

Тогда при $\rho = 80\%$ и $[\alpha]_D^t = 100^\circ$

	$d + g = \rho$
до реакции	40 + 40 = 80
после действия асимметрического агента	60 + 20 = 80

условие действительного асимметрического синтеза выполняется:

$$[60 > 20 + (100 - 80)],$$

и имеет место настоящий асимметрический синтез.

В последнем случае можно предположить также наличие промежуточного комплекса «квази-рацемата», на который воздействует физический агент. Разлагая одну из компонент, он осуществляет разделение рацемата; превращая одну из компонент в другую, он проводит асимметрический синтез.

Опыты по осуществлению абсолютного асимметрического синтеза (исторический обзор)

Синтезы с участием механического воздействия и магнитных полей.

Пастер [5] склонен был искать происхождение оптической активности живых организмов в космических процессах. «Вселенная представляет собой асимметрическое целое, — говорит он, — и жизнь в том виде, в каком она проявляется, должна быть функцией асимметрии вселенной или вытекающих отсюда следствий. Вселенная асимметрична, асимметрично даже движение солнечного света». «Земной магнетизм, противоположность, существующая между северным и южным полюсами в магните, все это не что иное, как результаты асимметрических действий и движений».

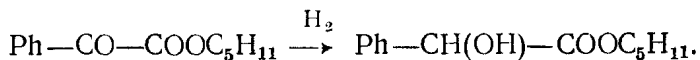
Открытие самим Пастером возможности получения продуктов жизнедеятельности организмов значительно поколебало его взгляд на различие между живой и мертвой природой, высказанный им в 1860 г. Для проверки своих предположений, с целью ввести асимметрические факторы в процесс образования кристаллов, им были сконструированы в Страсбурге мощные магниты. В 1854 г. в Лилле он пользовался прибором с часовым механизмом, надеясь при помощи гелиостата и рефлектора добиться развития и роста растений в таких условиях, в которых движение солнца было бы обратным естественному видимому движению. Пастер пытался также осуществить условия, зависящие от вращения Земли; для этого им были изготовлены приборы, позволяющие исследовать образование асимметрического вещества в быстро вращающихся цилиндрах.

Аналогичную работу выполнил в 1896 г. Бойд [15], пытаясь получить оптически деятельные соединения, поместив реагирующие вещества в быстро вращающуюся трубу.

Много опытов подобного рода было описано в литературе, начиная с первой попытки Пастера и до 1894 г., когда П. Кюри [16] точно сформулировал условия, которым должен удовлетворять асимметрический физический агент. Оказывается, что все вышеуказанные опыты были основаны на ложном понимании асимметричности движения и магнитного поля.

Пастер пытался проводить оптически селективную кристаллизацию в мощном магнитном поле. Бойд [15] бромировал стильбен в сильном магнитном поле и восстанавливал бензоилмуравьиную кислоту в миндальную, надеясь получить оптически активные продукты.

Мейер [17] восстанавливал (—)амилбензоилформиат амальгамой натрия в магнитном поле и получил только (—)амиловый эфир миндальной кислоты:



В идентичных условиях Гюи и Дружинин [18] бромировали метилфумарат и метиловый эфир коричной кислоты, но также с отрицательным результатом.

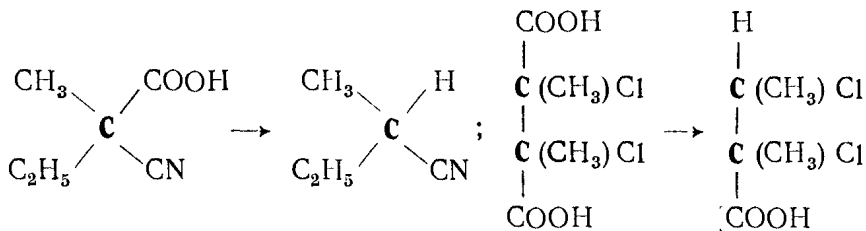
Егер [19] безуспешно пытался проводить в магнитном поле электролиз железных солей замещенных малоновых кислот. Однако в случае парамагнитной природы иона металла Батнагар и Форестье [20] констатировали определенное влияние магнитного поля на некоторые реакции.

Попытка Розенталера [13] провести асимметрический гидролиз некоторых сложных углеводов в переменном электромагнитном поле не была подтверждена впоследствии. Еще раньше Розенталера была предпринята И. И. Остромысленским и Н. И. Курсановым [21] попытка провести асимметрический синтез в электромагнитном поле. Авторы хотели показать, что скорость кристаллизации оптических антиподов из растворов в упомянутых условиях будет различна.

Мейер [17], применяя кроме магнитного поля также и плоско-поляризованный свет, повторил опыты Бойда. Он восстанавливал бензоилформиат (—)амилового спирта в присутствии плоско-поляризованного света, проходящего через магнитное поле. Однако оказалось, что эта реакция не фотохимическая.

Фройндлер [22] в 1907 г. пытался использовать циркулярно-поляризованный свет для разложения амилового ацетата *o*-нитробензальдегида с образованием *o*-нитробензоата. При этом фотохимическая реакция не затрагивала самого центра асимметрии.

Иногда отрицательные результаты получались и в том случае, когда реакция происходила под влиянием асимметрического агента и затрагивала центр асимметрии. Так, в 1908 г. Генле и Гаак [23] выделяли углекислоту из рацемических карбоновых кислот в присутствии урановых солей в качестве катализаторов под воздействием поляризованного света. Были исследованы реакции:



Однако получены только рацемические продукты.

Этот опыт был подвергнут основательной критике в работе Бика [24] в 1909 г. «Авторы, — пишет Бик, — не учли того обстоятельства, что следует выбирать только такие реакции, которые вообще могут быть инициированы действием световых волн».

К этой же группе опытов должны быть отнесены и неудачные опыты Семенцова [13] по фотохимическому окислению глицерина в присутствии солей урана.

Как было отмечено выше, Кюри [16] в дискуссии об асимметрии, еще в 1894 г., сформулировал условия асимметричности физических агентов.

Асимметричными будут следующие комбинации: а) световое излучение, распространяющееся параллельно силовым линиям магнитного поля; поляризованный по кругу (или эллипсу) свет.

Таковы те воздействия, по мнению Кюри, подвергая которым изучаемые реакции, можно ожидать асимметрический эффект.

Несколькими годами позже Мейер [17] также пришел к выводу о бесплезности попыток использовать в качестве асимметризирующего фактора магнитные и электрические поля, которые, как он выяснил, не являются сами по себе асимметричными, но просто полярными, имеющими плоскость симметрии, перпендикулярную к силовым линиям.

«Необходимые условия должны быть такими, — резюмировал Егер [19] в 1930 г., — чтобы примененные извне силы являлись условием, без которых вообще невозможна реакция. Кроме того, эти внешние силы должны обладать достаточно низкой степенью симметрии, чтобы образовать систему направленных сил».

Этим подчеркивается, что асимметрический агент должен помимо асимметрического влияния на протекающую реакцию оказывать инициирующее действие, без которого невозможна реакция. Этот момент был использован в работах, посвященных фотохимическому разложению, когда в одном факторе (циркулярно-поляризованном свете) удачно соединились оба требуемых условия.

Ц и р к у л я р н о - п о л я р и з о в а н н ы й с в е т в к а ч е с т в е а с и м м е т р и ч е с к о г о ф а к т о р а .

Неудачи большого числа опытов, выполненных с применением циркулярно-поляризованного света, могут во многих случаях быть объяснены различными недостатками опыта: отсутствием кругового дихроизма или фотохимического разложения, и поэтому нет никаких оснований искать общую причину невозможности получения оптически активных соединений

при помощи физических факторов, как это делает Маццелли [25]. Он предполагает, что при воздействии асимметрического физического фактора необходима соответствующая ориентировка молекулы, для которой требуется время порядка 10^{-9} сек., тогда как столкновения молекул, вызывающие дезориентацию, происходят через 10^{-14} сек. Поэтому, по его мнению, невозможно получение оптического антипода в преобладающем количестве. Опыты Куна и других авторов показали позднее ошибочность этой точки зрения.

Однако единственно правильный путь для решений поставленной задачи был найден не сразу, хотя еще в 1896 г. Коттон [26] указал на принципиальную возможность разрешения этой проблемы. Коттон нашел, что щелочной раствор виннокислой меди обладает циркулярным дихроизмом, т. е. в разной степени поглощает правые и левые компоненты циркулярно-поляризованного света. Он же пытался подвергнуть асимметрическому разложению щелочной раствор тартрата меди, действуя одной из компонент света круговой поляризации. Однако поляриметрическое изучение проводилось в видимой части спектра, а циркулярный дихроизм значителен лишь для области поглощения в красной части спектра. Кроме того, по Биксу [27], активная радиация, ответственная за фотохимическое разложение, находится в ультрафиолетовой части спектра, а в этой области, согласно Митчеллу [28], циркулярный дихроизм очень мал или равен нулю. Наконец, Бенрат и Обербах [20] доказали, что щелочной раствор тартрата меди не диссоциирован полностью на оптические антиподы.

Из немногочисленных попыток осуществить синтетический абсолютный асимметрический синтез следует указать на неудачные опыты Шербулье [20] — бромирование замещенной коричной кислоты при воздействии циркулярно-поляризованного света; однако действие радиации заключалось только в активировании молекул брома, что не могло, конечно, повлечь за собой асимметрической реакции. Ошибка была допущена и в работе Падоя [29], бромировавшего ангеликовую кислоту при воздействии циркулярно-поляризованного света. В 1922 г. Пирак [30] в тех же условиях безуспешно пытался получить оптически активный продукт присоединения синильной кислоты к ацетальдегиду.

Гораздо большее число работ было посвящено деструктивному методу. Бик [24] облучал компонентами циркулярно-поляризованного света фотохимические материалы, приготовленные на основе тартрата серебра и сенсibilизированные хлорофиллом. Однако отпечатки получались равной интенсивности.

Интересной попыткой применения циркулярно-поляризованного света явился опыт создания модели одноосного кристалла (Сохер и Купер [31]). После облучения тонкого слоя хлористого серебра выделившийся слой серебра вращал плоскость поляризации с образованием эллиптической поляризации проходящего луча, т. е. вел себя как одноосный кристалл.

Бредиг [32] исследовал разложение диазокамфоры и молочной кислоты; оба опыта привели к отрицательным результатам. Кроме того, он изучал комплексы, содержащие этилендиамин, обладавшие сильной полосой поглощения, для длин волн которой значительно фотохимическое действие.

В 1935 г. Тсухида с сотрудниками [33] нашел, что при облучении водного раствора триоксалаткобальтата калия правым циркулярно-поляризованным светом появляется левое вращение, проходящее во времени через максимум.

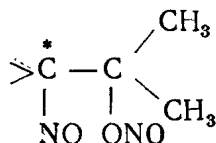
Таким образом, для успешного осуществления абсолютного асимметрического синтеза нужно было найти вещество, достаточно светочувстви-

тельное и обладающее циркулярным дихроизмом в области химически действующих волн. При этом, если максимум интенсивности фотохимического разложения совпадает с длиной волны, при которой наблюдается циркулярный дихроизм, то происходит абсорбция одной из компонент циркулярно-поляризованного света в преобладающей степени. Это и может привести к асимметрическому синтезу, если реакция протекает с затрагиванием центра асимметрии. Лишь при соблюдении этих условий удалось осуществить абсолютный деструктивный асимметрический синтез и абсолютный синтетический асимметрический синтез.

В 1929 г. Кун и Браун [34] подвергли разложению α -бромэтилпропионат, воздействуя циркулярно-поляризованным светом с длиной волны в 2 800 Å. Максимальная величина вращения плоскости поляризации продукта достигала $\pm 0,05^\circ$ [(+) и (—) в зависимости от знака облучающей компоненты].

Позднее, в 1930 г., Кун и Кнопф [35] на примере диметиламида α -азидпропионовой кислоты показали, что максимум абсорбции ультрафиолетового света лежит при 2 900 Å и принадлежит группе N_3 . Поглощение правой и левой компонент химически действующей частоты отличалось на 2—3%. Общая глубина превращения достигала 40%. Вблизи этой длины волны был обнаружен и циркулярный дихроизм. При облучении правым циркулярно-поляризованным светом с $\lambda = 2\ 800\text{—}3\ 100$ Å неактивный азид разлагался с выделением азота. Продукт реакции вращал плоскость поляризации на $-1,04^\circ$. Величина с положительным знаком $+0,78^\circ$ была получена в случае облучения левой компонентой.

Этот же метод был применен и Митчеллом [36] при разложении голубого гумуленнитрозита — неактивного сесквитерпена масла хмеля, дающего с N_2O_3 окрашенный рацемический продукт, содержащий группировку:



Освещение велось левой и правой компонентами циркулярно-поляризованного света в 7%-ном растворе в этилбутирате параллельно в двух сосудах с контролем при помощи поляриметра. В обоих случаях наблюдалось противоположное вращение, проходящее через максимум. Максимальное вращение составляло $\pm 0,30^\circ$, и исчезало через 60 час.

Опыты Митчелла не так интересны, так как автор имел дело с веществом неизвестного строения и неизвестными оптическими свойствами.

В 1939 г. Гош [37] описал асимметрическое фотокаталитическое разложение комплекса виннокислого ванадия, получающегося смешением растворов метаванадата натрия и правой винной кислоты. После облучения раствор обладал циркулярным дихроизмом и оптической активностью. Это явление было использовано для получения тонких пленок серебра, платины и палладия с такой ориентировкой кристаллов, что они получали способность вращать плоскость поляризации. Пленки металла имели толщину порядка 3 000 Å, а величина вращения (пересчитанная на 1 см слоя) составила огромную величину 10 000°.

В этом случае налицо взаимодействие частицы хлористого серебра с асимметрическими молекулами комплекса, вследствие чего и наблюдается асим-

метрия получающихся пленок. Этот факт наряду с примером, данным Цохером [31] в 1928 г., является случаем «квази-асимметрического синтеза», когда под влиянием физических факторов неактивный материал приобретает способность вращать плоскость поляризации, не обладая асимметрическим центром. Эту работу следует отнести к группе «деструктивного асимметрического синтеза», если рассматривать только превращение правой *d*-винной кислоты, или к «асимметрической индукции», если рассматривать образование асимметрически ориентированных кристаллов металла, вызванное своеобразной «индукцией» *d*-винной кислоты в соединении с физической асимметрией циркулярно-поляризованного света.

Приведенные работы являются примерами деструктивного абсолютного асимметрического синтеза, когда под воздействием физического асимметрического фактора происходило асимметрическое разложение рацемата.

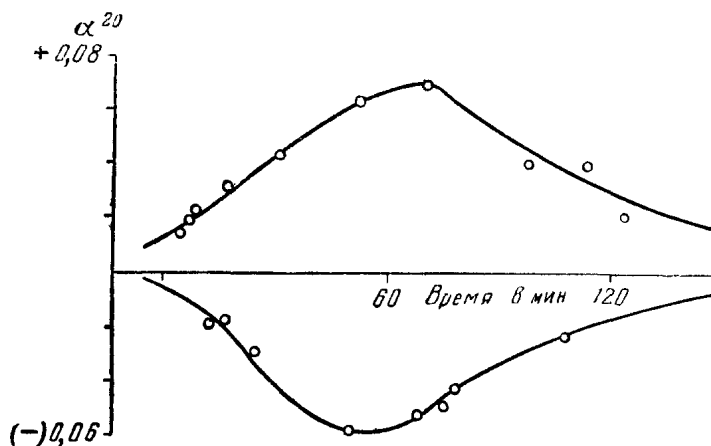


Рис. 1

Первый абсолютный синтетический асимметрический синтез выполнили в 1934 г. Карагунис и Дрикос [38]. Они нашли, что когда свободный триарилметильный радикал присоединяет атом галоида при одновременном облучении циркулярно-поляризованным светом, то наблюдается появление оптической активности в продуктах реакции. Получение асимметрической молекулы было основано на следующих соображениях. Если в раствор, содержащий свободный радикал триарилметил, вводить атом галоида при одновременном облучении циркулярно-поляризованным светом с длиной волны, максимально поглощаемой реагентами, то следует ожидать, что присоединение четвертого заместителя будет происходить с различной скоростью. Один антипод образуется в преобладающем количестве вследствие того, что компоненты циркулярно-поляризованного света поглощаются антиподами в неравной степени. Величины вращения плоскости поляризации достигали максимальной величины $\pm 0,08^\circ$. Если облучать правой компонентой, то обнаруживается левое вращение, и наоборот. Кривые проходят во времени через максимум и полностью симметричны (рис. 1).

Полученные результаты могли быть объяснены только осуществлением абсолютного синтетического асимметрического синтеза.

В 1935 г. в работах Тэнни, Дэвиса и Хегги [39] описан второй случай синтетического абсолютного асимметрического синтеза фотохимическим путем. Исследовалось присоединение хлора к тринитrostильбену в растворе нитробензола при облучении циркулярно-поляризованным светом натрие-

вой лампы, и было обнаружено вращение плоскости поляризации, достигающее максимальной величины $+0,034^\circ$ при точности измерений $\pm 0,004—0,007^\circ$. Наблюдалось изменение величины вращения в зависимости от длины волны света, применяемого при поляриметрическом измерении. Так, для 5890 \AA $\alpha = 0,034^\circ$; для $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ $\alpha = 0,050^\circ$ (реакция велась в сосуде кубической формы с размерами $1,5 \times 1,5 \times 2,5 \text{ см}$). Результат четырех опытов представлен на рис. 2. На оси ординат отложены величины вращения; на оси абсцисс — время экспозиции в минутах; заштрихованная полоса — область средней ошибки измерений. Как видно из рисунка, величина вращения проходит через максимум и стремится к нулю вследствие рацемизации.

То, что вращение получено за счет фотохимической асимметрической реакции, а не за счет асимметрического разложения первоначально образовавшегося рацемата, было доказано фактом отсутствия абсорбирующей способности у рацемического продукта в отношении применяемых длин волн.

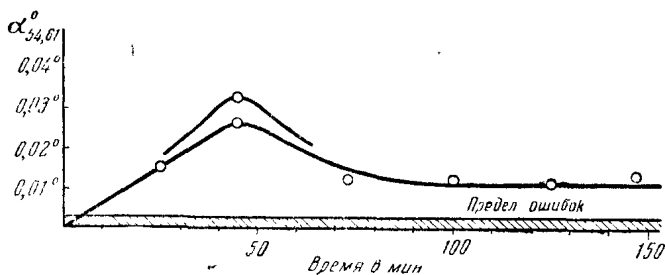


Рис. 2

Значимость этой работы определяется тем, что здесь уже на другом объекте подтверждается возможность осуществления синтетического абсолютного асимметрического синтеза фотохимическим путем.

Об аналогичной работе доложили в 1939 г. на 10-м Международном химическом конгрессе Бетти и Люкки [40]. Они проводили хлорирование пропилена и бутадиена и гидрохлорирование бутена-2 при облучении циркулярно-поляризованным светом. При этом облучение правой компонентой давало правовращающие, а левой — левовращающие продукты. Величины вращения были малы и не превышали $0,04—0,05^\circ$ в трубке длиной 1 дм.

Наконец, в 1945 г. Тэнни и Аккерманы [41] выполнили первый абсолютный синтетический асимметрический синтез природного вещества — винной кислоты: из совершенно неактивного материала только при помощи физического асимметрического агента — циркулярно-поляризованного света (одного или другого направления); было получено вещество в оптически активном состоянии и как раз в том виде, в каком оно широко распространено в живой природе.

Синтез заключался в гидроксилировании перекисью водорода диэтилфумарата при облучении правым циркулярно-поляризованным светом с длиной волны $2535—2539 \text{ \AA}$. В двух отдельных опытах было получено вращение, достигающее $+0,073$ и $+0,030^\circ$ (в трубке длиной 2 дм). Эти величины являются средними из 7—11 отсчетов, отличавшихся от этой средней величины на $\pm 0,003^\circ$. Точности отсчетов при поляриметрических измерениях было уделено большое внимание. Максимальное отклонение составляло $\pm 0,02^\circ$. Облучение левым циркулярно-поляризованным светом не производилось по техническим причинам. Как видно из результатов, фотохимический асим-

метрический синтез достигал в этих случаях довольно высокой степени эффективности.

Чтобы убедиться, что полученное вращение не обязано асимметрическому разложению первоначально образовавшегося рацемата, была сделана попытка разложить неактивный диэтиловый эфир винной кислоты в тех же условиях и найдено, что неактивный продукт не обладает абсорбцией в указанном интервале ультрафиолетового спектра.

Ниже приводится сводная таблица этих работ по абсолютному синтетическому асимметрическому синтезу:

№ п/п.	Реакция	Максимальное вращение:		Авторы, год
		циркулярно-поляриз. свет		
		правая компонента	левая компонента	
1	Свободный радикал: Фенил- <i>p</i> -толил- <i>p</i> -этилфениленметил + Cl ₂ . . .	-0,06° -0,08°	+0,07° +0,08°	Карагунис и Дрикос, 1934
2	Тринитростильбен + Cl ₂ . .	+0,034°	—	Тенни с сотр., 1935
3	Бутен-2, бутадиев, пропилен + Cl ₂ , HCl	+0,04°	-0,04°	Бетти и Люкки, 1939
4	Диэтилфумарат + 2ОН' . .	+0,073°	—	Тенни и Аккерманы, 1945

Данные таблицы показывают, что величины полученных вращений малы и превышают ошибку измерения лишь в 2—4 раза. Очевидно, трудно ожидать в условиях фотокаталитического синтетического асимметрического синтеза величин вращения, превышающих 0,100°, тогда как при фотокаталитическом разложении рацемата в получены вращения в -1,04 и +0,78°. Как будет видно в дальнейшем, и в случае другого асимметрического фактора — решетки кристаллов — также трудно ожидать больших величин вращения в продуктах синтетического асимметрического синтеза.

ПОВЕРХНОСТЬ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АДсорбЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ФАКТОРА

Кроме циркулярно-поляризованного света фактором оптической активности в живой природе следует считать асимметрическую решетку кристаллов (кварц, киноварь и др.). Случаи деструктивного абсолютного асимметрического синтеза говорят в пользу этого предположения: асимметрическое разложение рацематов посредством адсорбции и катализа на поверхности оптически активных адсорбентов. Эти адсорбенты могут быть разделены на две группы: молекулярно-асимметрические вещества и молекулярно-симметрические вещества, но имеющие асимметрическую решетку кристаллов.

Соединения асимметрического строения в качестве адсорбентов

На возможность избирательной адсорбции оптически активным адсорбентом одного из антиподов рацемической смеси указывали еще в 1904 г. Вильштеттер [42] и Мажини [43]. Они нашли, что оптические изомеры

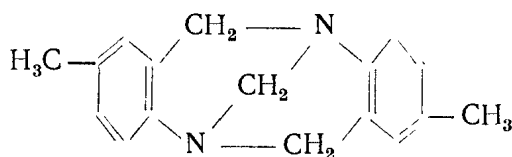
некоторых красителей адсорбируются в различной степени на волокнах шерсти. Этот факт позже отметили Портер [44], Адамс [45], Ингерсолл и Адамс [46].

Мартин и Кун [47] использовали шерсть в качестве адсорбента, обладающего оптически активной избирательной способностью, и в 1941 г. описали интересное приспособление, позволяющее теоретически нацело разделить рацематы на оптические антиподы.

Принцип действия основан на наличии градиента температур в противоположных частях системы, содержащей оптически активный адсорбент и раствор рацемического соединения, и на попеременной адсорбции и десорбции компонентов рацемической смеси. Прибор устроен таким образом, что в холодной части системы происходит десорбция рацемата, а в нагретой части, вследствие неравенства теплот адсорбции правого и левого антипода, десорбируется в большей степени антипод, обладающий большей теплотой адсорбции. Прибор был сконструирован в виде непрерывно-движущейся шерстяной ленты, помещенной в замкнутый резервуар, наполненный раствором миндальной кислоты, в котором в одной части происходит подогрев, а в другой — охлаждение. Тогда вследствие неравенства теплот адсорбции, на адсорбенте будет задерживаться больше правых молекул (или левых), а в нагретой части они будут десорбироваться в большем количестве, чем левая форма. После 50-часовой работы в приборе было получено вращение, достигающее $-0,25-0,35^\circ$.

Используя оптически активную лактозу, Гендерсон и Рул [48] провели хроматографическое разделение рацемической *n*-фениленбисиминокамфоры, причем было отмечено, что правая форма сильнее адсорбируется на лактозе. Избыток одной из форм доходил до 1,7% (чистый оптически активный продукт в виде одного из антиподов имеет $[\alpha]_D^{20} \pm 1500^\circ$), и полученная величина вращения достигала $50-99^\circ$.

Лактоза была использована в качестве оптически активного адсорбента и для разделения основания Трегера на оптические антиподы [49]. Основание Трегера является продуктом конденсации *n*-толуидина с формальдегидом:



Было получено оптически активное основание с удельным вращением α 287—318°.

Очевидно, что перечисленные работы основаны на образовании временного промежуточного «истинного» диастереомерного комплекса.

Пока были приведены случаи воздействия адсорбентов с молекулярно-асимметрической структурой. Но, как будет показано ниже, для обнаружения оптически селективной адсорбции достаточно и диссиметрии решетки кристалла; тогда нужно говорить об образовании «псевдо-диастереомерного» адсорбционного комплекса.

В свете такого объяснения становится понятным успех устройства, примененного Марином и Куном для адсорбции на шерсти. На поверхности волокон шерсти образовывались диастереомерные адсорбционные комплексы, обладающие различной адсорбционной и десорбционной способностью. Различие в адсорбционной способности диастереомеров настолько велико,

что, как сообщают Джемисон и Тернер [50], можно провести частичное разделение *l*-ментилового эфира *d,l*-миндальной кислоты на окиси алюминия.

Этот факт подтверждается работой Фишгольда и Аммона [51] по адсорбции диастереомеров. Хроматографическая адсорбция применялась также для разделения эпимеров (Штолль [52]); инулин был использован для разделения хлорофилла (Вильямс [53]).

Селективная адсорбция оптических антиподов происходит не только на поверхности твердых тел, но и на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей; здесь, правда, следует говорить не об адсорбции, а о селективной абсорбции объемом вследствие различного поверхностного натяжения антиподов.

Карагунис и Николаидис [54] в 1944 г. доказали, что оптически и поверхностно активные жидкости в различной степени абсорбируются на границе раздела с оптически активными растворителями. Так, если *l*-растворитель сильнее «втягивает» *d*-форму поверхностно активного вещества, то поверхность раздела будет обогащена *l*-формой, и, следовательно, можно провести и разделение антиподов. Это предположение было подтверждено сравнением скоростей расслаивания двух эмульгированных несмешивающихся друг с другом жидкостей (*d*- и *l*-пинен в воде, *d*- и *l*-пинен в растворе желатины). Скорости расслаивания в первом случае равны, а во втором — смесь, содержащая *d*-пинен, расслаивается скорее, чем содержащая *l*-пинен. Аналогично ведут себя и смеси, содержащие *d*- и *l*-гистидин в *l*-пинене, и другие. Наблюденные факты послужили основой для создания прибора по разделению рацематов посредством пропускания их паров через растворы, содержащие оптически активные соединения (никотин, таннин, сахар, желатин). Максимальная достигнутая величина вращения в случае пинена равнялась $0,20^\circ$. Путем концентрирования растворов была достигнута величина $-2,0^\circ$.

Эта работа интересна с точки зрения создания модели процессов, происходящих в живых клетках.

ОПТИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ НА КРИСТАЛЛАХ, ОБЛАДАЮЩИХ ДИССИММЕТРИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

(физическая асимметрия)

Некоторые факты, относящиеся к воздействию асимметрической решетки кристаллов на рацемические смеси, указывают на внутреннюю связь между химической и физической асимметрией. Воздействие кристаллической структуры, обладающей оптически селективным характером, может быть причиной возникновения (наряду с циркулярно-поляризованным светом) первичной асимметрии.

Опыты И. И. Остромысленского [21], выполненные в 1908 г., доказали, что для возникновения первичной асимметрии совсем не нужно, как это принималось ранее, выделение одного антипода. Физически асимметрические кристаллы находятся в природе уже в разделенном состоянии. В среднем, количество энантиоморфных модификаций, находящихся в природе, как по весу, так и по общей поверхности большей частью не одинаково. К такому важному выводу приходит автор.

В 1896 г. Иклем [55] было показано, что водные растворы периодата натрия в присутствии кристаллов натриевой селитры выделяют в большом количестве левовращающую модификацию. Подобный же факт был замечен,

спустя два года, Г. Вырубовым [56] на примере натриевой соли комплексной кремневольфрамовой кислоты; в присутствии кристаллов натриевой соли селитры выделялись правовращающие кристаллы комплексного соединения.

В 1901 г. Сорэ [57] подтвердил это сообщение, показав, что ряд веществ в обычных условиях выделяет при кристаллизации одну модификацию. Так, растворы углекислого гуанидина выделяют избыток *l*-соли, а калиевая соль кремневольфрамовой кислоты выделяет всегда *d*-модификацию. На эту внутреннюю связь физической и молекулярной асимметрии указывали также Киппинг и Поп [38] в 1898 г.; определенная энантиоморфная модификация хлората натрия при кристаллизации из оптически активной среды, например, из 20%-ного водного раствора декстрозы, всегда преобладает как по весу, так и по числу кристаллов, составляя около 68%. В следующем году эти авторы доказали, что при кристаллизациях в обычных условиях из оптически неактивного растворителя хотя и выделяется один или другой энантиоморф в преобладающем количестве, но при очень большом числе опытов вес и число кристаллов обеих модификаций в среднем оказались одинаковыми.

Сорэ [57] проверил эти данные и нашел, что при кристаллизации хлората натрия в обычных условиях в открытых сосудах действительно наблюдается при большом числе опытов равенство обеих выкристаллизовывающихся модификаций. Но если проводить опыты в запаянных трубках, то из 938 опытов в 433 случаях получалась (+) модификация, в 411 случаях (—) модификация и 94 раза выделялась смесь обеих форм.

Следует указать, что эти факты можно поставить в связь с теорией происхождения первичной асимметрии в природе, развитой Миллсом, о которой говорилось ранее. Действительно, оказалось, что при кристаллизации энантиоморфных соединений происходит самопроизвольное выделение одного энантиоморфа в избытке; следовательно, осуществляется спонтанный абсолютный асимметрический синтез. Так, по сообщению Хавинга [59] (1941 г.) из 17,5%-ного раствора иодистого метилэтилаллилфениламмония, оставленного на два месяца в запаянной трубке, выделились кристаллы, которые в водном растворе (4%) имели вращение $+15,0^\circ$, а маточный раствор имел $-0,15^\circ$.

Возвращаясь к работе И. И. Остромысленского, следует подчеркнуть, что она имела целью проследить внутреннюю связь кристаллической и молекулярной асимметрии. Автор показал, что имеет место оптически активное разделение при внесении в пересыщенный раствор рацемата кристалла вещества, не обладающего центром асимметрии. Так, при внесении кристаллика гликокола в пересыщенный раствор *d, l*-аспарагина происходит кристаллизация, и осадок содержит избыток одного энантиоморфа. То же наблюдалось при кристаллизации раствора *d, l* Na · N H₄-тартрата, если степень перенасыщения последнего не слишком мала.

На основании этих опытов были сделаны следующие выводы:

1) гликокол кристаллизуется в ромбических призмах гемиздрического класса, т. е. относится к системе, включающей и аспарагин;

2) одна из энантиоморфных модификаций гликокола вызывает при соприкосновении с пересыщенным раствором *l*-аспарагина кристаллизацию последнего; другая модификация ведет себя в этом растворе индифферентно;

3) при внесении разделенных кристаллов гликокола в пересыщенный раствор *d, l*-аспарагина выкристаллизовывается только один антипод — или право- или левовращающий.

При внесении зародыша кристалла гликокола в раствор аспарагина нужно остерегаться употреблять двойники кристаллов. Предусмотреть,

который из обоих антиподов будет выделяться, оказалось невозможным ввиду того, что гемизерия гликокола проявляется только на довольно больших образцах, которые очень редко встречаются. Также невозможно разделить по виду и кристаллы аспарагина, хотя знак вращения раствора и вкус убеждают в действительности происходящего разделения.

Это исследование может пролить свет на связь между физической и молекулярной асимметрией, так как рассматривается взаимодействие оптически активной среды (раствор аспарагина) и физической асимметрии энантиомерного гликокола.

Адсорбция на оптически активных кристаллах кварца

«Оптически селективной» адсорбции на оптически активных кристаллах кварца уделялось мало внимания. Базируясь на данных Шваба об оптически-селективном действии кварца в катализе, Тсухида с сотрудниками [60] в 1936 г. выполнил разделение комплекса хлорбисдиметилглиоксимаминокобальтиата, а также и других комплексов кобальта на оптические антиподы путем адсорбции на оптически активном кварце. Указанный комплекс был впервые получен авторами, причем пространственная конфигурация его была неизвестна. На основании теоретических соображений можно было считать, что оптической активностью обладает цис-форма. Следовательно, достаточно было разделить этот комплекс на оптические антиподы, чтобы доказать его строение. Комплекс не образует диастереомеров, и единственным способом, позволяющим разделить рацемат, была адсорбция на поверхности, обладающей оптически селективным характером в отношении адсорбций антиподов. Для разделения антиподов были использованы активные кристаллы японского и бразильского кварца. Они были превращены в порошок и помещены в сосуд, содержащий раствор исследуемого комплекса. Смесь энергично встряхивалась, после чего отфильтрованный раствор исследовался в поляриметре. Максимальная величина достигала $\pm 0,05^\circ$ (в трубке длиной 4 см).

Бразильский кварц вследствие наличия большого количества двойников оказался непригодным для указанных целей. Таким образом, была доказана возможность расщепления комплекса, что и позволило сделать вывод, что комплекс обладает цис-конфигурацией. Авторы не выделяли чистый кварц одного знака без двойников; возможно,

этим и объясняется их неудачная попытка воспроизвести опыты Шваба по кварцевому катализу.

В 1938 г. Карагунис и Кумулос [61] применили кристаллы кварца в качестве хроматографического адсорбента для разделения на оптические антиподы некоторых комплексов хромовых солей и показали, что кварцевый порошок обладает оптически селективной адсорбционной способностью. Максимальная величина вращения, полученная в их опытах, достигала $0,05^\circ$.

Кварц в качестве катализатора

Кварц не является специфическим катализатором, но, адсорбируя на поверхности реагирующие вещества, он может ускорять реакцию. Первый

Знак кристалла	α_D^{20} (набл.) $l = 0,4$	α_D^{20} (исправл.) $l = 2,0$
r —	$-0,03^\circ$	$-0,075^\circ$
l —	$+0,00$	$0,00$
r —	$-0,05^\circ$	$-0,13^\circ$
l —	$+0,02^\circ$	$+0,05^\circ$
r —	$-0,02^\circ$	$-0,05^\circ$
l —	$+0,03^\circ$	$+0,075^\circ$

факт катализирующей способности кварца установлен Сендереном [62] в 1910 г.; при получении этилена из этанола для облегчения выделения газа требовалось прибавить немного кварцевого песку.

В настоящее время продолжают исследования каталитических свойств кварца, но все они базируются на его адсорбционной способности.

В 1946 г. А. Б. Налбандян и С. М. Шубина [63] показали, что коэффициент рекомбинации атомов водорода на поверхности кварца значительно отличается от такового для металлов и стекла. Окисление окиси углерода кислородом на поверхности кварца, платины, серебра изучалось М. М. Павлюченко [64]: на платине адсорбированные атомы кислорода реагируют с окисью углерода при комнатной температуре, а на кварце даже при температуре — 183°.

Кристаллический кварц был применен Хэдвеллом [65] в качестве катализатора реакции окисления ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$) в температурном интервале 545—605°: было отмечено, что активность α -кварца, устойчивого ниже точки превращения (575°), выше активности высокотемпературного β -кварца, а активность кварца в точке превращения 570—580° оказалась выше активности обеих форм.

Эберт [66] проводил разложение активного амилового спирта в кварцевом сосуде и установил, что, несмотря на повышение температуры до 360°, рацемизация не наступила.

Применение оптически активного кварца в качестве носителя для катализаторов

В 1932—1934 гг. Шваб с сотрудниками применили кварц [67] в качестве асимметрического носителя для металлических катализаторов при каталитическом асимметрическом разложении рацемического бутанола-2.

Для этого кристаллы дофинейского двойникового кварца измельчались, и на порошок наносилось определенное количество нитрата меди, нитрата никеля или хлорной платины из расчета создания на поверхности моноатомарного слоя. Соли подвергались разложению, и катализаторы восстанавливались в токе водорода при 400—500°. Помещенные в установку, действующую по циклическому принципу, катализаторы проводили оптически селективное разложение бутанола-2, пары которого подавались из испарителя в реактор при помощи транспортирующего газа (воздух, N_2). В катализаторе наблюдалось вращение плоскости поляризации 0,10—0,13° при длине слоя 2 дм. Вследствие высокой температуры сильно возрастала скорость рацемизации, и величина вращения проходила во времени через максимум. Зависимость вращения от температуры опыта не была изучена.

Точность измерения величины вращения составила $\pm 0,01^\circ$, и полученные величины считались достоверными, если они выходили за пределы $\pm 0,03^\circ$. Для катализатора никель на кварце максимальная величина равнялась $+0,13^\circ$. При увеличении слоя металла на носителе в два-три раза величина вращения уменьшалась.

Попытка провести асимметрический синтез была неудачна: над никель-кварц-катализатором гидрировалась тиглиновая кислота. Гидрирование не наступало при толщине слоя металла, близкой к моноатомарному, а при увеличении слоя пропадала оптическая селективность катализатора—образовывался рацемат.

В 1938 г. Станкевич [68] воспроизвел опыты Шваба по каталитическому расщеплению рацематов, расширил круг исследуемых веществ другими рацемическими спиртами (метилэтилбутилкарбинол, ментол) и попытался

увеличить, насколько возможно, степень оптически-селективного разложения. Были получены величины вращения, достигающие $0,25^\circ$ при длине слоя 2 дм. Катализаторы (Cu, Ni, Pt) содержали 100—200-атомарные слои металла на кварце и проявляли большую селективность, чем моноатомарные, что противоречит данным Шваба.

В обеих работах наблюдались вращения следующего знака для катализатора на основе левого кварца (для правого кварца обратные значения):

Реакция	Cu	Ni	Pt
Дегидратация	Правое (в токе воздуха)	Левое	Левое
—	Левое (в токе азота)		
Дегидрогенизация	Правое (в токе воздуха)	»	»
—	Левое (в токе азота)		

С результатами асимметрического «кварцевого» катализа тесно связан вопрос об определении абсолютной конфигурации молекул оптически активных соединений. Ниже дана постановка вопроса и указаны известные пока пути подхода к решению задачи определения абсолютной конфигурации теоретическими и экспериментальными методами.

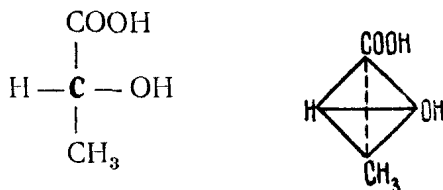
К вопросу об определении абсолютной конфигурации молекул оптически активных соединений

Вопрос об определении абсолютной конфигурации молекул оптически активных соединений является кардинальным для стереохимии. Однако до последнего времени отсутствовала возможность подойти сколько-нибудь обоснованно к решению этой проблемы и экспериментальным путем определить абсолютную конфигурацию какого-либо простейшего исходного соединения. До сих пор опыт давал возможность устанавливать относительную конфигурацию молекул, т. е. по отношению к определенной конфигурации, принятой условно за исходную.

Фишер [69] в 1894 г. указал, что нужно различать конфигурацию соединения и его оптическое вращение и в связи с этим предложил определять относительную конфигурацию молекул ряда соединений, связанных химическими переходами. В качестве исходного «ключа» для вывода относительной конфигурации он предложил конфигурацию правовращающей глюкозы, обозначив ее *d*-глюкозой. В 1906 г. М. А. Розанов [70], а позднее Фрейденберг и Воль [71] предложили принять за исходную конфигурацию строение (+) глицеринового альдегида, условно считая правовращающую форму началом *d*-ряда.

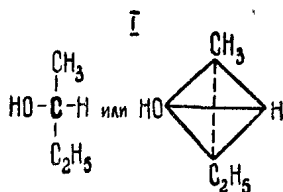
Вопрос о возможности определения абсолютной конфигурации молекул оптически активных соединений был поставлен в 1932 г. Куном [72]. На основании многочисленных работ [73] по изучению эффекта Коттона он пришел к выводу, что изучение поведения электронных облаков позволяет связать данную конфигурацию с определенным знаком вращения, а в отдельных случаях и предсказать его. Кун и Бейн [74] в 1934 г. теоретическим путем показали, что, задаваясь определенной моделью молекулы, изображенной в проекции, можно определить знак вращения и рассчитать величину вращения. Были установлены схематически пространственные модели двух соединений: пентаэритрит дипировиноградной кислоты и комплекс $K_3 [Co (C_2O_4)_3]$, и вычислена их оптическая активность, удовлетворительно совпадающая с экспериментальной величиной.

Аналогичным путем Кун [75] рассчитал абсолютную конфигурацию молочной кислоты, а на основании этой пространственной модели определяется и конфигурация бутанола-2, стерическое отношение которого к кислоте установлено химическим путем. Молекула *d* (—)-молочной кислоты, по Фишеру, имеет следующую проекционную формулу:

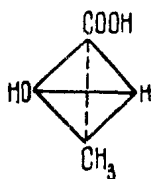


и представляется в виде тетраэдра.

Конфигурация (—) бутанола-2 изображается, по Куну, как



что соответствует конфигурации (+)-молочной кислоты



Следовательно, установление абсолютной конфигурации бутанола-2 однозначно определит и конфигурацию молочной кислоты, а вместе с ней конфигурации ряда соединений, генетически с ней связанных.

До 1937 г. было известно два метода, позволяющих теоретическим путем установить абсолютную конфигурацию.

1. По Куну, (—)бутанолу-2 отвечает конфигурация, при которой расположение групп по углам тетраэдра соответствует правой спирали, если движение вести в последовательности групп, расположенных по убывающим эффективным радиусам: C_2H_5 , CH_3 , OH , H . Конфигурация бутанола-2 не меняется, если получить метиловый эфир его, обладающий тем же знаком вращения [76].

2. Бойс [77] дает противоположное решение вопроса и считает, что (—)бутанол-2 обладает конфигурацией левой спирали при той же последовательности групп. Кроме того, разработанная им теория позволяет на основании показателя преломления n , общих рефракций $R_A, R_B, R_C, R_D \dots$ каждой из присоединенных групп и их эффективных радиусов a, b, c, d определить для заданной модели знак и величину вращения по формуле:

$$\alpha = \frac{c(n^2 + 2)(n^2 + 5)R_A \cdot R_B \cdot R_C \cdot R_D(1 + F)(a - b)(a - c)}{14\lambda^2 M(a + b + c + d)}$$

Если группа *A* расположена ближе к наблюдателю, а группы *B*, *C*, *D* располагаются по часовой стрелке при $a > b > c > d$, то соединение, отвечающее такой конфигурации, является правовращающим. Так, согласно этой теории, активный (—)амиловый спирт будет иметь конфигурацию левой спирали.

Из изложенного видно, что теоретический метод определения абсолютной конфигурации приводит к противоположным выводам, поэтому необходимо было наметить экспериментальный путь решения этой проблемы.

В 1937 г. Кондон, Алтар и Эйринг [78], имея в виду определение конфигурации бутанола-2 при помощи асимметрической решетки кварца, дали интерпретацию приведенной выше работы Шваба [67]. Решение вопроса об определении абсолютной конфигурации бутанола-2 могло быть направлено по трем путям:

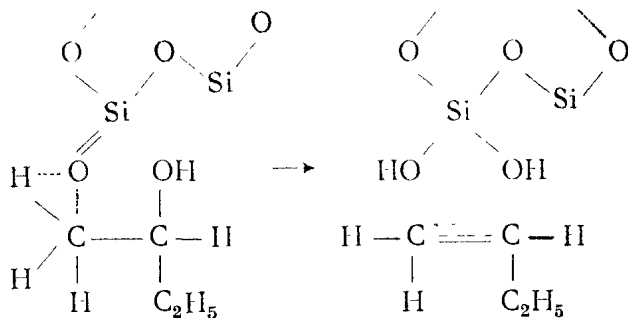
1) Если «правовинтовая» конфигурация бутанола-2 определяется структурной формулой I, тогда правило Бойса [77], примененное к этой конфигурации, дает для нее (+)вращение. К этому же приводит и теория Кирквуда [79].

2) Из теории Куна [78], однако, следует, что эта конфигурация должна обладать (—)вращением.

3) Наконец, используя данные работ Шваба, авторы намечают третий путь решения проблемы. Шваб [67] установил, что правый кварц, частично покрытый *Cu*, *Ni* или *Pt*, является катализатором, который дегидратирует (—)бутанол-2 в большей степени, чем правовращающую форму. А учитывая, что структура кварца состоит из бесконечной сетки молекул SiO_2 , образующих правые или левые спирали [79], авторы делают вывод, что абсолютная конфигурация бутанола-2 может быть определена, если точно известна структура применяемого кварца.

Для механизма дегидратации бутанола-2 при «кварцевом катализе» возможны два следующих случая:

1. При дегидратации образуется бутен-1; тогда механизм реакции может быть представлен следующей схемой:



(Шваб с сотрудниками принимали, что образуется «бутилен», не определяя положения двойной связи.)

Реагирующий по этой схеме бутанол-2 обладает правовинтовой конфигурацией I, являющейся левовращающей по Куну и правовращающей по Бойсу—Кирквуду; тогда в направлении, перпендикулярном к плоскости, проходящей через реагирующие *H* и *OH* и через два *C*, с которыми эти атомы связаны, молекула будет обладать конфигурацией левого винта. Если далее учесть, что существует повышенная энергия активации, обусловленная стерическими препятствиями нереагирующих групп, то станет ясно, что левовинтовая «реакционноспособная» конфигурация спирта войдет в более

тесное соприкосновение с правовинтовой структурой кварца, чем с левовинтовой.

Однако механизм дегидратации, принимаемый Швабом, не может помочь установить абсолютную конфигурацию бутанола-2, так как конфигурация, рассматриваемая в теории Куна как правовинтовая, оказывается при рассмотрении ее в реакционноспособном состоянии левовинтовой.

2. При дегидратации образуется бутен-2.

а) В первом случае образуется цис-бутен-2. При этом четыре С-атома расположены в одной плоскости так, что такая молекула будет одинаково легко реагировать как с *d*-, так и с *l*-кварцем, что не может объяснить различные скорости разложения антиподов, наблюдаемые в опытах Шваба. Кроме того, возможно, что стерические препятствия будут способствовать уменьшению роли этого механизма.

б) Во втором случае продуктом является транс-бутен-2. Если будем исходить из конфигурации I, то более быстрая реакция будет протекать на левовинтовом кварце, обладающем левым вращением, что и подтверждается экспериментом. Этим подтверждается также теория Бойса — Кирквуда, и, следовательно, правовращающий бутанол-2 обладает конфигурацией I.

Из изложенного видно, что возможность определения абсолютной конфигурации лимитируется неполнотой сведений о соответствии оптического знака кристалла его строению (А. В. Шубников [81]). Однако применение оптической теории к кристаллам может помочь установить их абсолютную конфигурацию. Так, Гиллераас [80], применив теорию Борна, нашел, что правовинтовой β -кварц является правовращающим. Предполагая, что это соотношение правильно и для мало отличающейся от β -кварца его низкотемпературной модификации, Кондон и Эйринг приходят к заключению, имеющему пока предварительный характер, что конфигурация *l*-бутанола-2 является правовращающей, если при реакции образуется транс-бутен-2, и левовращающей, если при реакции образуется бутен-1.

Этот результат представляет большой интерес для дальнейшего развития проблемы определения абсолютной конфигурации соединений оптически активных молекул.

Из приведенного обзора видно, что до сих пор известно два рода физических асимметрических агентов, при помощи которых может быть создана первичная асимметрическая материя: циркулярно-поляризованный свет и асимметрическая решетка кристаллов.

При помощи первого фактора в лабораторных условиях удалось выполнить как деструктивный, так и синтетический абсолютные асимметрические синтезы, а при помощи асимметрической решетки кристаллов кварца был выполнен пока только деструктивный абсолютный асимметрический синтез (асимметрическое разложение рацемических алкоголей). Поэтому представляло значительный интерес продолжить работы в этом направлении и попытаться осуществить при помощи «кварц-катализаторов» синтетический абсолютный асимметрический синтез, а также воспроизвести и расширить имеющиеся факты по деструктивному абсолютному асимметрическому синтезу.

Ниже излагаются в сжатом виде наши опыты по асимметрическому катализу:

1) Деструктивный асимметрический синтез (изомеризация окиси пропилена; реакция дисмутации 1-метилциклогексана-2).

2) Синтетический асимметрический синтез (гидрогенизация этилового эфира α -фенилкоричной кислоты и α -пинена).

3) Расширение опытов Шваба по деструкции вторичного алкоголя (бутанол-2).

4) Низкотемпературный асимметрический синтез (конденсация масляного альдегида; цианэтилирование 1-метилциклогексанона-2).

Экспериментальная часть

Каталитические реакции проводились нами в паровой и жидкой фазах в проточной и «циркуляционной» системах. Принцип действия последней ясен из прилагаемого чертежа (рис. 3).

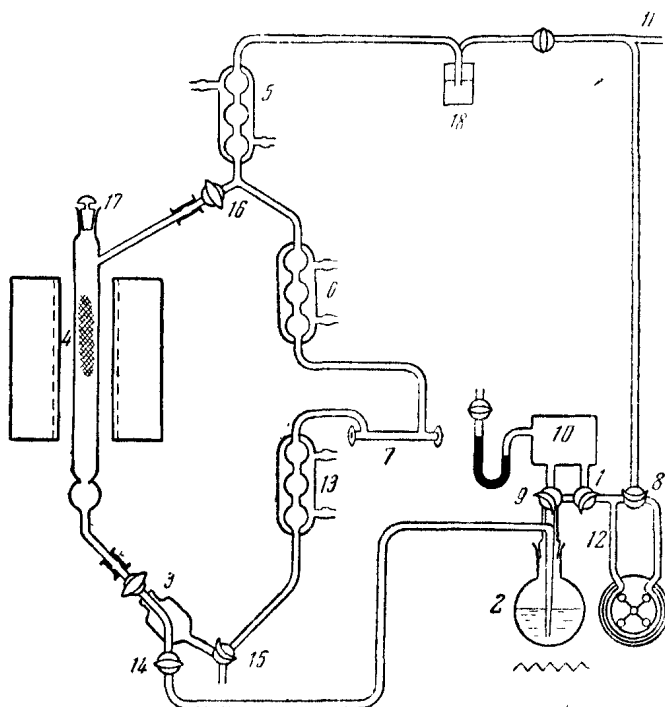


Рис. 3. Схема циркуляционной установки

Пары вещества из испарителя 2 подаются при помощи тока газа (CO_2 , N_2) в реактор 4, где помещен катализатор, обогреваемый печью. В холодильниках 5 и 6 конденсируются непрореагировавшая часть исходного вещества и продукты реакции, а затем собираются в поляриметрической трубке 7.

Эта установка была использована и для жидкофазного гидрирования. Для этого вся система заполнялась до уровня 16 раствором гидрируемого соединения. Двигателем всей массы и гидрирующим агентом являлся водород, поступающий из 15.

Поляриметрические измерения производились на полутеновом поляриметре Шмидт—Генч, в поляриметрических трубках длиной 1, 1,901 и 2 дм.

Перед поляриметрическим исследованием во всех случаях катализатор фракционировался: удаление недействительных продуктов реакции из смеси рацемата с оптически активным соединением повышало величину вращения.

Увеличение длины трубки также повышало величину вращения. Обычно производилось по n (10—25) измерений величин вращения m в обоих направлениях трубки и бралось среднее арифметическое M . Средняя ошибка общего результата $[\pm F]$, определяемая по формуле

$$F = \sqrt{\frac{\sum |f_m|^2}{n(n-1)}},$$

(где $f_m = m - M$), не превышала $\pm 0,007^\circ$. Нулевая точка прибора определялась как до, так и после измерения.

Процент одной оптически активной формы определялся по формуле

$$p = \frac{\alpha_{\text{наблюд.}}}{[\alpha_D^t] \cdot l \cdot d} \cdot 100.$$

Ниже рассматривается специфичность (Sp%) — способность катализатора разлагать (или синтезировать) в преобладающей степени одну из компонент рацемата. Специфичность определяется отношением процента активного соединения p в катализате к проценту общего превращения P . Степень заполнения N поверхности носителя металлом определялась числом атомов катализатора в слое (см. таблицы).

Приготовление катализаторов

Катализаторы состояли из оптически активного носителя—кристаллов дофинеяского двойника или пьезо-кварца—и слоя металла (Cu, Ni, Ag, Pt, Pd, Al₂O₃) на нем. Приготовление катализаторов заключалось: 1) в отборе с помощью полярископа и измельчения кристаллов кварца одного оптического знака; 2) в нанесении слоя металла на порошок кварца (с удельной поверхностью 190 см²) двумя методами: приливанием определенного количества раствора соли металла или путем катодного распыления металлов; 3) в восстановлении катализаторов в токе водорода при 180—450°.

Ниже проводится краткое изложение результатов работ по осуществлению асимметрических реакций при помощи этих катализаторов.

1) Деструктивный асимметрический синтез

Изомеризация окиси пропилена.

В. Ипатьев [82] и Неф [83] показали, что окись пропилена претерпевает изомеризацию в ацетон и пропионовый альдегид при пропускании ее паров над Al₂O₃ при 250° или просто через трубку, нагретую до 500°.

В нашей работе было показано, что изомеризация протекает также и над металлическими катализаторами Cu, Ag, Pd при сравнительно низких температурах: 150—300°.

Асимметрическая изомеризация рацемической окиси пропилена проводилась в циркуляционной системе в токе азота. Применявшаяся окись пропилена обладала константами:

т. кип. 36,5 при 752 мм; $n_D^{1,5}$ 1,3760; $d_4^{1,5}$ 0,8540; MR_D 15,58.

В качестве катализаторов применялись Cu, Ag, Pd на правом и левом кварце. Результаты опытов представлены в табл. 1.

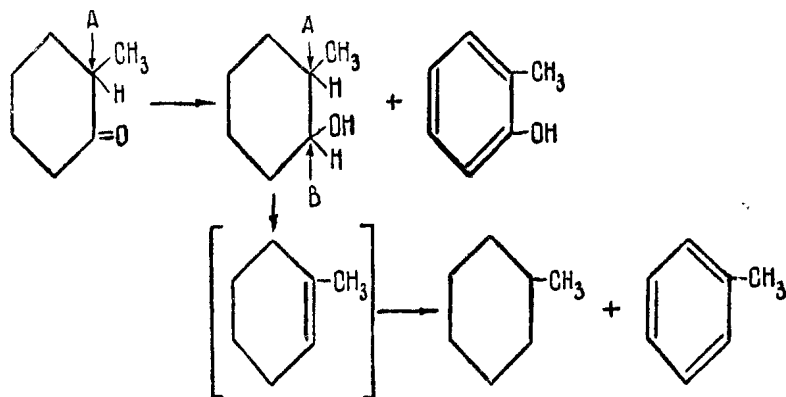
Таким образом, показано, что возможна асимметрическая изомеризация окиси пропилена над Cu, Ag, Pd-кварц-катализаторами. Максимальная величина вращения равнялась — 0,055° ($l=2$ дм) при специфичности (Sp%) до 8,5%.

Таблица 1

Изомеризация окиси пропилена

№ опыта	Катализатор			Величина вращения			Температура опыта в °С	% превращения P	% активного соединения P	Специфичность $Sp \% = \frac{P}{F} \cdot 100$
	носитель; вес в г	металл	N (степень заполнения)	α_D^{22} $l = 1,901$	F	α_D^{22} $l = 2$				
71	Левый кварц; 10	Cu	15	-0,01	0,003	-0,01	260	6,0	0,07	1,2
72	Правый кварц; 20	Cu*	50	+0,03	0,001	+0,031	230	10,7	0,15	1,4
73	То же	Cu*	20	+0,02	0,002	+0,021	210	7,7	0,10	1,8
75	Левый кварц; 10	Ag*	0,8	-0,02	0,006	-0,021	300	14,0	0,15	1,0
76	То же	Ag*	0,8	-0,05	0,002	-0,052	150	4,3	0,37	8,5
77	Левый кварц; 15	Cu*	0,5	-0,053	0,0018	-0,055	180	6,5	0,39	6,0
80	Левый кварц; 10	Pd*	5,0	-0,03	0,002	-0,031	186	4,6	0,22	4,8

Дисмутация 1-метилциклогексанола-2. В 1946 г. А. П. Терентьев и А. Н. Гусева [84] описали новый вид реакции перераспределения водорода в гексагидроароматических кетонах, происходящей в присутствии Pt- и Pd-катализаторов при 180—220°. В случае 1-метилциклогексанола-2 реакция следует уравнению



В результате реакции образуются соответствующие гидроароматический спирт и крезол. Можно видеть, что если исходить из рацемата в этой реакции, то асимметрический эффект может возникнуть как за счет различной скорости превращения исходных (+) и (-)метилциклогексанолов (асимметрическое исчезновение центра А), так и вследствие образования метилциклогексанола (асимметрическое возникновение нового центра асимметрии В).

Асимметрическая реакция над Pt- и Pd-кварц-катализаторами осуществлялась в проточной системе в условиях, близких к описанным Терентьевым и Гусевой. 1-Метилциклогексанон-2 обладал константами: т. кип. 166,0°; n_D^{24} 1,4465; d_4^{24} 0,9235; т. пл. семикарбазона 190,5°. Результаты опытов приведены в табл. 2.

* Получены катодным распылением.

Дисмутация 1-метилциклогексана-2

№ опыта	Катализаторы		Величина вращения			Температура опыта в °С
	носитель; вес в г	N степень заполнения	α_D^{26} ($l=1,901$)	$\pm F$	α_D^{21} ($l=2$)	
1	2	3	4	5	6	
61	Левый кварц; 15	5Pt*	-0,040	0,003	-0,042	244
66	То же	8,5 Pd*	-0,023	0,0015	-0,025	320
68	Правый кварц; 10	100 Pt	+0,026	0,0016	+0,028	320
69	То же	3,5 Pd*	+0,038	0,0019	+0,039	305

Таким образом показано, что возможна асимметрическая дисмутация 1,2-метилциклогексана при помощи Pt- и Pd-кварц-катализаторов при 244—320°. Максимальная величина вращения равнялась $-0,042^\circ$ ($l=2$).

2) Синтетический абсолютный асимметрический синтез

Выше указывалось, что Шваб пытался безуспешно осуществить асимметрический синтез при помощи Ni-кварцевых катализаторов. Причину неудачи он видел в наличии в исходном соединении (тиглиновой кислоте) каталитических ядов. Кроме того, вероятны следующие причины неудачи:

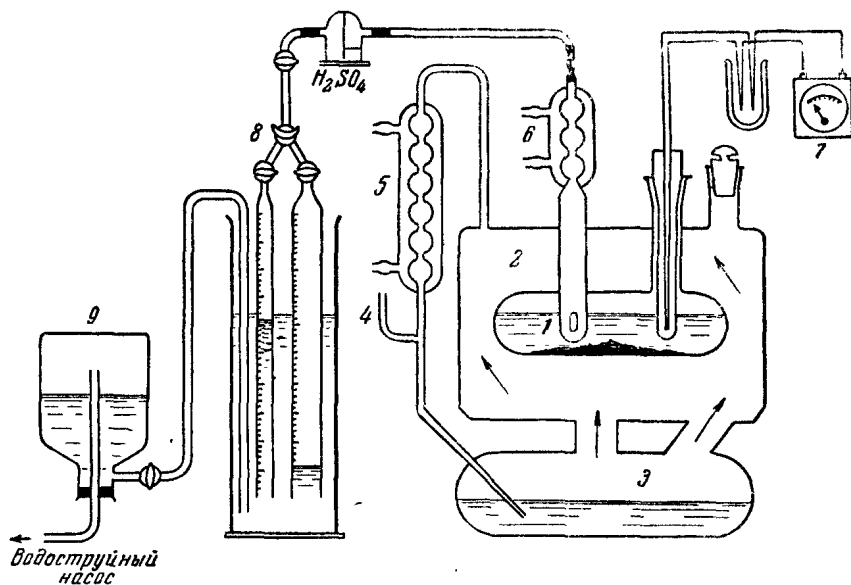


Рис. 4. Схема термостатической каталитической утки

1) применялся дофинеийский кварц, т. е. «оптически чистые», но электрически двойниковые кристаллы; 2) продукт гидрирования тиглиновой кислоты (метилэтилуксусная кислота) обладал сравнительно малым вращением ($[\alpha]_D^{20}$ 17,6°), что не позволило бы заметить слабый асимметрический эффект, 3) для уменьшения скорости рацемизации нужно было снизить температуру реакции.

*Получены катодным распылением.

Эти недостатки были устранены в нашей работе. Исходные вещества были синтезированы с тщательной очисткой всех промежуточных продуктов. Наряду с дофинеиным двойником применялся и пьезо-кварц. Реакции гидрогенизации проводились в термостатированной каталитической «утке» особой конструкции в среде декалина при 135° (рис. 4). Применяемые катализаторы готовились разложением нитрата никеля. После окончания реакции катализат профильтровывался и исследовался на поляриметре.

Гидрогенизация этилового эфира α -фенилкоричной кислоты. Для реакции применялся (раствор в декалине 1,07%) этиловый эфир α -фенилкоричной кислоты, обладавший константами: т. кип. 192—193° (13 мм); $n_D^{21,5}$ 1,5938; $d_4^{21,5}$ 1,0646.

Очищенный декалин, используемый в качестве растворителя, имел константы: т. кип. 188—189° (749 мм); n_D^{24} 1,4715; d_4^{24} 0,8765.

Гидрогенизация проводилась до прекращения поглощения водорода. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Гидрогенизация этилового эфира α -фенилкоричной кислоты (температура опыта 135°)

№ опыта	Катализатор			Вращение				% превращения Р
	носитель; вес в г	N степ. запл.	Ni в мг	α_D^{20} (l=2,13)	$\pm F$	α_D^{20} (l=2)	мл H ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
29	Правый кварц; 6	2,8	12	-0,035	0,006	-0,032	8,6	96,2
36	То же	2,0	12	-0,03	0,004	-0,028	10,5	87,4
40	Правый пьезо-кварц; 6	—	4,5	-0,09	0,007	-0,084	6,5	99,3
42	(После регенерации)	1,5	11	-0,04	0,003	-0,037	12,9	87,4
49	Левый пьезо-кварц; 6	—	12	+0,02	0,003	+0,018	7,6	85,6
50	(После регенерации)	2,3	—	+0,044	0,002	+0,041	11,5	89,5

Гидрогенизация α -пинена. Для реакции применялся раствор пинена в декалине (2,7%).

Константы пинена, выделенного через нитрозохлорид, были следующие: т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,4651; d_4^{20} 0,8579.

Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Гидрогенизация α -пинена (температура опыта 135°)

№ опыта	Катализатор			Вращение			мл H ₂	% превращения Р	% активного соединения Р	Sp специфичность в % ($\frac{P}{P_0} \cdot 100$)
	носитель; вес в г	N степ. запл.	Ni в мг	α_D^{21} (l=2,13)	$\pm F$	α_D^{21} (l=2,0)				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
51	Левый кварц; 9	—	20	+0,025	0,002	+0,023	7,8	75	0,005	0,07
52	То же	2,5	—	+0,05	0,004	+0,046	15,5	96	0,11	0,11
54	» »	5,0	20	+0,033	0,002	+0,030	8,1	86	0,07	0,08
56	Правый пьезо-кварц; 10	4,0	20	-0,3	0,002	-0,028	9,6	95	0,08	0,08

Таким образом показано: 1) при гидрогенизации α -фенилкоричноэтилового эфира и α -пинена над Ni-кварц-катализаторами получающийся катализат обладает оптической активностью.

2) Максимальные величины вращения в случае эфира достигают $-0,084$ и $+0,041^\circ$, а в случае α -пинена $+0,046$ и $-0,028^\circ$.

3) Было доказано, что в условиях опыта обратная реакция (дегидрогенизация дигидросоединений) не имеет места.

3) Деструктивный асимметрический катализ

Бутанол-2 (дегидрогенизация, дегидратация). Помимо осуществления при помощи «кварцевых» катализаторов асимметрических реакций нового типа представляло интерес воспроизвести и расширить опыты Шваба и Станкевича по асимметрической деструкции рацемического бутанола-2.

Исследование производилось на Cu-, Ni-, Ag-, Pt-, Pd-, Al_2O_3 -кварц-катализаторах (полученных двумя способами) в паровой фазе в проточной и циркуляционной системах при $200-550^\circ$. Применявшийся рацемический бутанол-2 обладал константами: т. кип. $90,3-99,8$ (752 мм); n_D^{20} 1,3968; d_4^{20} 0,8068.

На каждом катализаторе, полученном разложением соли и «катодным» распылением, были выполнены две серии опытов, имеющие целью изучение

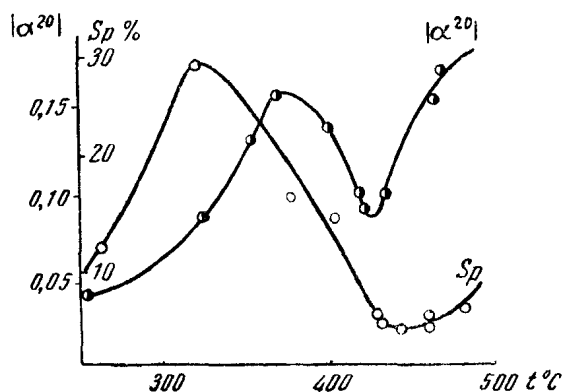


Рис. 5. Cu-кварц-катализаторы
Кривые: специфичность — температура и величина вращения — температура

В работе основное внимание было уделено изучению зависимости специфичности от температуры. На рис. 5 дан график: специфичность — температура и величина вращения (взятая по абсолютной величине) — температура для тех же катализаторов.

Из чертежа видно, что кривые проходят через два максимума, обязанных протеканию двух асимметрических реакций: дегидрогенизации ($280-350^\circ$) и дегидратации ($380-450^\circ$). Правда, второй максимум на данной кривой проявляется не отчетливо: он был обнаружен более ярко при изучении других катализаторов. Из зависимости специфичности от температуры могли быть определены кажущиеся энергия активации симметрической и рацемической реакций. Совпадение полученных значений энергий активации рацемизации с рассчитанным из данных работ Барвелла [85], Шваба [67], Станкевича [68] оказалось удовлетворительным. Величины энергий активации для асимметрических реакций были получены впервые. Кроме того, была отмечена зависимость специфичности, а также и времени реакции,

кинетики разложения бутанола-2 и оптической селективности кварц-катализаторов. Был обнаружен ряд интересных закономерностей.

Ограничимся рассмотрением данных Cu-кварц-катализаторов, полученных катодным распылением (табл. 5). В графе 3 табл. 5 приводится время распыления медного катода; в графе 6 — степень заполнения N ; остальные обозначения понятны.

Максимальная величина вращения, достигнутая на этом катализаторе, составляет $+0,180^\circ$ ($l=2$) при наибольшей специфичности до 30%.

Бутанол-2 (дегидрогенизация и дегидратация)

№ опыта	Катализатор: Си (катодно-распыленный)					Вращение			Температура опыта	Скорость подачи в мл/мин.	Транспортирующий газ	Время реакции в мин.	Скорость реакции, мл газа в 3 мин.	% превращения P	% активного соединения P	Специфичность Sp % P · 100	Состав газа		
	носитель; вес в г	время в мин.	% вес. · 100	вес в мг	N степень заполнения	α_D^{20} (l=1,0)	$\pm F$	α_D^{20} (l=2)									H ₂	бутилен	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
107	Правый кварц; 20	30	3	1,5	0,78	+0,04	0,003	+0,08	320	0,2	—	45	1,5	1,2	0,358	29,8	99	1,0	
108	»	»	»	»	»	+0,046	0,002	+0,092	423	0,2	—	65	11,35	7,6	0,41	5,4	22	75	
109	»	»	»	»	»	+0,09	0,002	+0,18	459	0,2	—	50	21,07	14,5	0,805	5,5	6,5	92	
111	»	»	»	»	»	+0,02	0,003	+0,04	260	0,2	—	48	2,37	1,6	0,18	11,2	98	2	
112	»	»	»	»	»	+0,08	0,005	+0,16	370	0,2	—	65	2,8	1,9	0,34	17,9	77	21	
113	»	»	25	1,5	0,8	0,88	+0,08	0,002	+0,16	458	0,2	N ₂	100	20,0	13,6	0,72	5,2	10	90
114	»	»	»	»	»	-0,05	0,002	-0,10	430	0,2	N ₂ ; O ₂	120	17,0	11,6	0,447	3,8	25	75	
115	»	»	»	»	»	+0,07	0,003	+0,14	400	0,2	N ₂	105	7,0	4,35	0,63	14,3	50	50	
117	»	»	»	»	»	+0,05	0,004	+0,10	420	0,2	N ₂	240	15,0	10,3	0,45	4,3	19	81	

необходимого для обнаружения максимальной специфичности, от степени заполнения поверхности кварца металлом. Максимальная специфичность должна обнаружиться при очень слабом заполнении поверхности ($N < 0,001$), однако при этом сильно возрастает время реакции.

4) Низкотемпературный абсолютный асимметрический синтез

Описанные выше опыты по асимметрическому катализу проводились при повышенных температурах; в качестве катализаторов использовались металлы. Очевидно, что подобные условия реакции далеки от тех условий и реакций, которые имеют место в живой природе. Поэтому представлялось очень интересным проверить возможность асимметрического катализа в первую очередь на тех же правом и левом кварце, но при обычной температуре. Известно множество реакций конденсации, которые совершаются в присутствии следов щелочи, например конденсации типа альдольной, ацилоиновой, бутлеровского синтеза «метиленитана» и др.

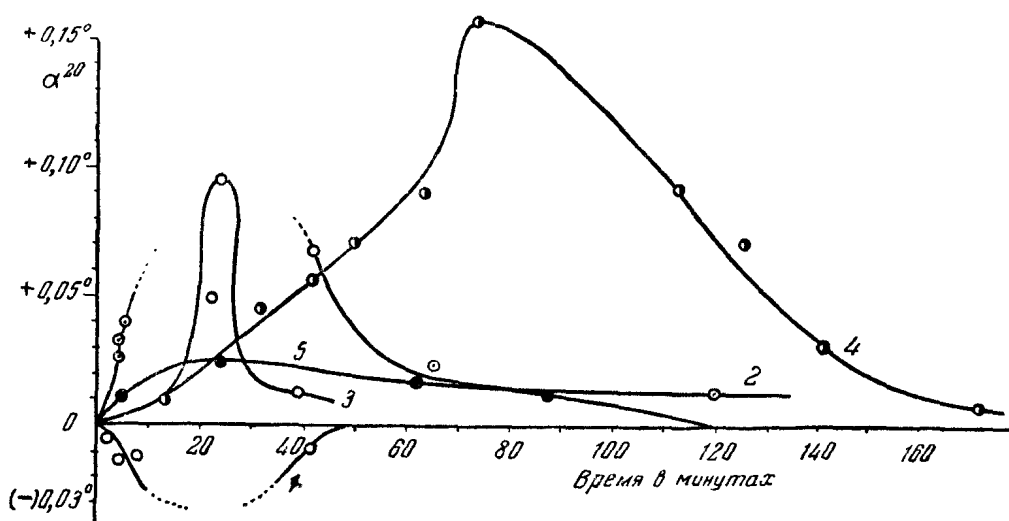


Рис. 6. Асимметрическая конденсация.

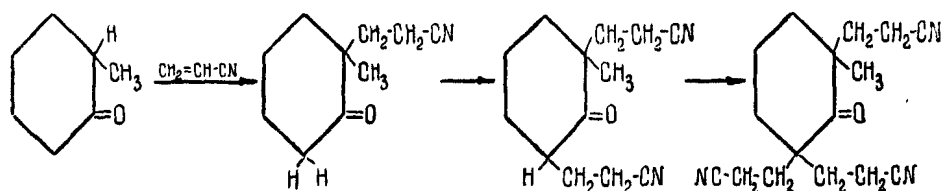
Кривые: вращение — время реакции

В качестве катализатора был взят порошок правого и левого кварца и на него нанесено небольшое количество едкого натра. Для этой цели порошок кварца был обработан раствором едкого натра и высушен. Для более равномерного покрытия порошок был вновь смочен водой и снова высушен.

Альдольная конденсация. Первые опыты с этим порошком в реакции альдольной конденсации масляного альдегида при комнатной температуре дали величины вращения катализата, едва выходявшие за пределы точности измерений (кривая 5 на рис. 6). Максимальная величина при катализаторе — щелочь на левом кварце достигала лишь $+0,025^\circ (\pm 0,007)$ (надо иметь в виду, что соответствующие альдоли вообще имеют очень небольшое удельное вращение).

Цианэтилирование 1-метилциклогексанола-2

Вполне убедительные результаты были получены нами для реакции цианэтилирования 1-метилциклогексанола-2, который в присутствии следов щелочи дает моно-, ди- и трицианэтилированные производные:



В табл. 6 и на рис. 6 (кривые 1, 2, 3 и 4) приведены результаты поляриметрических измерений продуктов реакции взаимодействия акрилонитрила и метилциклогексанола в молярных отношениях 1 : 1. Количество щелочи изменялось в каждом опыте.

Таблица 6

Цианэтилирование 1-метилциклогексанола-2 (температура опыта 20—24°, $l=1,901$)

Носитель	Левый кварц; 5 г		Правый кварц; 30 г		Левый пьезо-кварц; 10 г		Правый пьезо-кварц; 7 г	
	20		20		10		10	
Na OH в мг	20		20		10		10	
№ п/п.	время в часах	α_{20-24}	время в часах	α_{20-24}	время в часах	α_{20-24}	время в часах	α_{20-24}
1	2	$-0,004^\circ$ $\pm 0,0024^\circ$	4	$+0,027^\circ$ $\pm 0,004$	4	$+0,02^\circ$ $\pm 0,001^\circ$	13	$+0,014^\circ$ $\pm 0,0029^\circ$
2	5	$-0,012^\circ$ $\pm 0,0015^\circ$	5,5	$+0,04^\circ$ $\pm 0,002$	20	$+0,015^\circ$ $\pm 0,002^\circ$	32	$+0,043^\circ$ $\pm 0,0018^\circ$
3	8	$-0,012^\circ$ $\pm 0,0018^\circ$	41,5	$+0,065^\circ$ $\pm 0,003^\circ$	24	$+0,098^\circ$ $\pm 0,003^\circ$	42	$+0,055^\circ$ $\pm 0,002^\circ$
4	46	0,00 $\pm 0,001^\circ$	50	$+0,15^\circ$ $\pm 0,002^\circ$	28	$+0,02^\circ$ $\pm 0,002^\circ$	50	$+0,074^\circ$ $\pm 0,006^\circ$
5	75	0,00 $\pm 0,002^\circ$	66	$+0,024^\circ$ $\pm 0,0018^\circ$	39	$+0,015^\circ$ $\pm 0,0015^\circ$	64	$+0,09^\circ$ $\pm 0,009^\circ$
6	—	—	120	$+0,012^\circ$ $\pm 0,0015^\circ$	—	—	74	$+0,157^\circ$ $\pm 0,005^\circ$
7	—	—	—	—	—	—	87	$+0,05^\circ$ $\pm 0,003^\circ$
8	—	—	—	—	—	—	98	$+0,025^\circ$ $\pm 0,002^\circ$
9	—	—	—	—	—	—	113	$+0,09^\circ$ $\pm 0,004^\circ$
10	—	—	—	—	—	—	126	$+0,07^\circ$ $\pm 0,004^\circ$
11	—	—	—	—	—	—	141	$+0,03^\circ$ $\pm 0,002^\circ$
12	—	—	—	—	—	—	171	$+0,008^\circ$ $\pm 0,001^\circ$

Из графиков видно, что во всех случаях кривые оптической деятельности по знаку зависят от знака взятого кварца, имеют максимум и асимптотически стремятся к нулю. Максимально наблюдаемая в этих опытах величина вращения (кривая 4) равнялась $+0,16^\circ$, что выходит далеко за пределы ошибки отсчетов ($\pm 0,005-7$) поляриметра.

Заключение

В нашем очерке мы дали краткий обзор двух типов абсолютного асимметрического синтеза:

1) при помощи фотохимического действия циркулярно-поляризованного света;

2) катализом с участием диссимметрической кристаллической решетки.

Первый случай получил экспериментальное подтверждение уже в 1929 г. в опытах Куна и неоднократно использовался рядом других авторов.

Второй метод исследован крайне недостаточно и односторонне, только в работах Шваба и Станкевича. В наших недавно начатых работах по изучению этого второго метода нам удалось значительно и принципиально расширить возможности «асимметрического катализа». Нами показано, что этим путем можно не только производить асимметрическую деструкцию рацематов, но и осуществлять разнообразные синтетические асимметрические реакции. Особенно мы хотим подчеркнуть значение асимметрических синтезов, которые протекают при обыкновенной температуре (альдольная конденсация, цианэтилирование кетона). Условия этих опытов уже близки к тем, которые имеют место в живой природе. Конечно, приходится отметить, что величины оптической деятельности получаемых продуктов реакции еще очень малы: процент асимметризации не превосходит 1. Однако эти только еще первоначальные опыты имеют принципиальное значение, даже если они не приведут к практическим результатам. Существенно отметить, что в случае синтетического асимметрического синтеза при помощи циркулярно-поляризованного света, как было ранее указано в обзоре, были получены также очень незначительные величины оптического вращения ($\pm 0,08^\circ$).

Изумительные достижения советских биологов (например, О. Б. Лепешинской — по зарождению клеток из неоформленной белковой массы) открывают совершенно новые проблемы науки о жизни. Хотелось бы обратить внимание как химиков, так и биологов, что проблема возникновения жизни на Земле тесно связана с вопросом абсолютного асимметрического синтеза. Образование асимметрической первичной протоплазмы могло обусловить появление тех процессов, которые осуществляют жизнь.

Русский микробиолог С. Н. Виноградский высказал мысль, что первичное зарождение жизни, вероятно, осуществилось (и осуществляется?) в виде микробов, которые живут не на органическом, а на минеральном субстрате, которые усваивают углекислоту и черпают энергию, окисляя азот воздуха. И теперь мы вправе поставить вопрос, только ли частично циркулярно-поляризованный солнечный свет явился причиной возникновения асимметрической протоплазмы? Мы полагаем, что и кристаллическая диссимметрия природных минералов, на которых возникала (и возникает?) первичная живая материя, должна быть учтена как возможный асимметризирующий фактор.

Литература

1. L. Pasteur. C. r., **78**, 155 (1874).
2. W. H. Perkin u. B. F. Durr. Ann., **117**, 130 (1860).
3. E. Jungfleisch. C. r., **76**, 286 (1860).
4. L. Pasteur. Bull. Soc. Chim., **41**, 219 (1884).
5. L. Pasteur. Rev. Scient., **7**, 3 (1884).
6. F. R. Japp. Nature, **58**, 452 (1898).
7. F. R. Japp. Nature, **58**, 545—592 (1898).
8. G. Errera. Nature, **58**, 616 (1898).
9. J. H. Van't Hoff. Die Lagerung der Atome im Raume (1908).
10. Г. Ф. Гаузе. Асимметрия протоплазмы, 1940.
11. W. H. Mills. J. Soc. chem. Ind., **51**, 750 (1932).
12. P. Ritchie. Asymmetric Synthesis and Asymmetric Induction, London (1933).
13. См. А. Семенов. Усп. хим., **2**, 225 (1933).
14. R. Bousset. Bull. Soc. Chim. (5), **5**, 479 (1938).
15. Boyd. Diss., Heidelberg (1896).
16. P. Curie. J. Phys. **3** (3), 403 (1894).
17. J. Meyer. Ch. Ztg., **28**, 41 (1904).
18. R. A. Guye, Drouguine. J. Chim. Phys., **7**, 97 (1909).
19. F. M. Jaeger. Optical Activity, New York (1930).
20. По J. P. Mathieu. Synthese asymmetrique, 1935, стр. 21.
21. И. И. Остромысленский. Ber., **41**, 3035 (1908).
22. J. Freundler. Ber., **42**, 233 (1909).
23. F. Henle, H. Haack. Ber., **41**, 4261 (1908).
24. A. Byk. Ber., **42**, 141 (1909).
25. A. Mazzucchelli. Gazz., **44**, 410 (1914).
26. A. Cotton. Ann. Chim., **8**, (7), 347 (1896).
27. A. Byk. Z. phys. Ch., **49**, 641 (1904).
28. S. Mitchell. J. Chem. Soc., 3258 (1928).
29. M. Padoa. Atti R. Accad. Lincei, **18**, 390 (1909).
30. J. Pirak. Bioch. Z., **130**, 76 (1922).
31. H. Zocher, R. Saper. Z. phys. Ch., **132**, 313 (1928).
32. R. Bredig. Z. angew. Ch., **36**, 456 (1923).
33. R. Tsuchida. J. Chem. Soc. Jap., **56**, 1339 (1935).
34. W. Kuhn u. E. Braun. Naturwiss., **17**, 227 (1929).
35. W. Kuhn u. E. Knopf. Naturwiss., **18**, 183 (1930); Z. phys. Ch., 7 B 232 (1930).
36. S. Mitchell. J. Chem. Soc., 1930, 1829.
37. P. N. Ghosh. J. Ind. Chem. Soc., **16**, 51 (1939).
38. G. Karagunis u. G. Drikos. Z. phys. Ch., **26**, 428 (1934).
39. T. L. Tenney, Davis a. R. Heggie. J. Am. Soc. **57**, 1622 (1935).
40. M. Betti, E. Lucchi. C. A., 7273 (1939).
41. T. L. Tenney, D. J. Ackermann a. J. Ackermann. J. Am. Soc., **67**, 486 (1945).
42. R. Willstätter. Ber., **37**, 3758 (1904).
43. A. Magini. J. Chim. Phys., **2**, 403 (1904).
44. W. C. Porter a. H. K. Ihring. J. Am. Soc., **45**, 1990 (1923).
45. R. Adams. J. Am. Soc., **46**, 2032 (1924).
46. W. Ingersoll a. R. Adams. J. Am. Soc., **44**, 2930 (1922).
47. H. Martin u. W. Kuhf. Z. Elektroch., **47**, 216 (1941); J. Am. Soc., **64**, 1075 (1942).
48. G. M. Henderson a. H. G. Rule. Nature, **141**, 917 (1938); J. Chem. Soc., 1939, 1568.
49. V. Prelog u. P. Wieland. Helv. Chim. Acta, **27**, 1127 (1944).
50. M. M. Jamison u. E. E. Turner. J. Chem. Soc., 1942, 611.
51. H. Fischgold u. R. Ammon. Bioch. Z., **234**, 39 (1931).
52. A. Stoll. Bioch. J., **33**, 1000 (1939).
53. R. Williams. Introduction to the Chromatography (1946).
54. G. Karagunis u. P. Nikolaidis. Koll. Z., **106**, 112 (1944).
55. A. S. Eakle. Z. f. Krist., **26**, 562 (1896).
56. Г. Вырубов. Ch. Z., **2**, 90 (1898).
57. C. Soret. Ch. Z., **2**, 905 (1901).
58. F. Kipping a. W. Pope. Z. f. Krist., **30**, 472 (1898).
59. E. Havinga. Ch. Weekbl., **38**, 642 (1941).
60. R. Tsuchida, M. Kobayashi, A. Nakomura. Bull. Chem. Soc. Jap., **56**, 342 (1936).

61. G. Karagunis a. C. Comullos. *Nature*, **142**, 162 (1938).
 62. P. Senderens. *C. r.*, **151**, 392 (1910).
 63. А. Б. Налбандян и С. М. Шубина. *Ж. Физ. X.*, **20**, 1249 (1946).
 64. М. М. Павлюченко. *Ж. Физ. X.*, **14**, 605 (1940).
 65. J. A. Hedvall u. L. Wikdahl. *Z. El.*, **46**, 455 (1940).
 66. L. Ebert. *Z. phys. Ch.*, **49**, 29 (1936).
 67. G. M. Schwab, F. Rost u. L. Rudolph. *Koll. Z.*, **68**, 157 (1934); *Naturwiss.*, **20**, 363 (1932).
 68. A. Stankjewicz. *Diss.*, Königsberg (1939).
 69. E. Fischer. *Ber.*, **27**, 3189 (1894).
 70. М. А. Розанов. *J. Chem. Soc.*, **28**, 114 (1906).
 71. K. Freudenberg u. A. Wohl. *Ber.*, **56**, 309 (1923).
 72. W. Kuhn. *Ber.*, **66**, 1661 (1933).
 73. W. Kuhn u. H. Lehmann. *Z. phys. Ch.*, (B) **18**, 32 (1932).
 74. W. Kuhn u. E. Bein. *Z. phys. Ch.*, **24**, 325 (1934).
 75. W. Kuhn. *Z. phys. Ch.*, (B) **12**, 23 (1935).
 76. R. Rometsch u. W. Kuhn. *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1483 (1946).
 77. S. F. Boys. *Proc. R. Soc.*, (A) **144**, 655 (1934).
 78. E. Condon, W. Altar, H. Eyring. *J. Chim. Phys.*, **5** (7), 783 (1937); см. также М. В. Волькенштейн. *Усп. хим.*, **9**, 1089 (1940).
 79. J. G. Kirkwood. *J. Chim. Phys.*, **5**, 479 (1937).
 80. E. Hyllegaas. *Z. f. Phys.*, **44**, 871 (1927).
 81. А. В. Шубников. *Кварц и его применение*, 1938.
 82. В. Ипатьев. *Ber.*, **36**, 2017 (1903).
 83. J. U. Nef. *Ann.*, **235**, 201 (1904).
 84. А. П. Терентьев и А. Н. Гусева. *ДАН*, **52**, 135 (1946).
 85. R. L. Burwell и соотр. *J. Am. Soc.*, **59**, 1609 (1937); **70**, 2865 (1948).
-

Н. И. ШУЙКИН и Н. А. ПОЗДНЯК

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ МЕТИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА АЦЕТАЛЯМИ

1. Контактное-каталитическое метилирование бензола метилалем

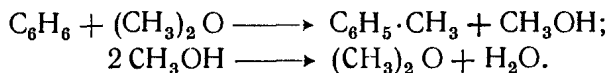
Непосредственное введение метильной группы в бензольное ядро, как известно, представляет значительные трудности. Так, если алкилирование бензола высшими спиртами в присутствии BF_3 проходит с выходом до 73%, то метиловый и этиловый спирты в этом случае совсем не реагируют с бензолом [1].

Цукерваник [2] при метилировании бензола метиловым спиртом в присутствии AlCl_3 не получил положительных результатов. Лишь совсем недавно был осуществлен каталитический синтез толуола из бензола в газообразной фазе в контакте с алюмосиликатным катализатором [3].

В журнальной и патентной литературе описаны примеры метилирования бензола в толуол при нормальном и повышенном давлениях с выходом не выше 15% от теоретического.

Обычно для метилирования бензола применяются метиловый спирт, метиловый эфир и галоидные метилы.

Гивен и Хаммик [3] описали взаимодействие бензола с метиловым эфиром при атмосферном давлении в контакте с алюмосиликатным катализатором. При этом выход толуола не превышал 15% (молярных). Авторы считают, что при метилировании бензола метиловым спиртом реакция проходит через стадию образования метилового эфира по следующей схеме:



Нами изучалась новая реакция метилирования бензола метилалем. Метилаль легко получается с выходом до 85% от теоретического из метилового спирта и формальдегида [4]. Наш препарат кипел в интервале 41,3—41,8° (750 мм), имел $d_4^{18,5}$ 0,8622 и $n_D^{8,5}$ 1,3540 [5].

Предварительное изучение превращений самого метиляля в контакте с алюмосиликатным катализатором показало, что этот ацеталь начинает заметно изменяться уже при 150°. При 185° главным продуктом реакции является метиловый эфир; кроме того, обнаружены метиловый спирт, формаль-

дегид, муравьиная кислота, метиловый эфир муравьиной кислоты и вода. При повышении температуры количество метилового эфира уменьшается: при 500°, т. е. при температуре метилирования, эфир в продуктах реакции почти полностью отсутствует.

В проведенных опытах нами показано, что метилирование бензола метилалем при температурах 400—500° в присутствии алюмосиликатного катализатора дает около 14% толуола, 4% ксилола и 1% полиметилбензолов за один проход. Изучено алкилирующее действие силикагеля, окиси алюминия, природных глин и синтетических алюмосиликатных катализаторов; из последних наиболее активными оказались образцы с соотношением Al_2O_3 : $SiO_2 = 1:2$ и $1:4$.

Положительные результаты были получены также при метилировании в присутствии крымской (курцовской) глины. Реакция изучалась при различных температурах, времени контакта и с различными молярными соотношениями бензола и метилала. Установлено, что реакция метилирования бензола метилалем начинается при 350°; наилучший выход толуола (ок. 14%) получается при 525°.

Объемная скорость пропускания исходной смеси бензола и метилала не влияет на выход продуктов метилирования. Молярное соотношение бензол-метилаль = 4:1 оказалось оптимальным.

Кроме толуола в продуктах реакции найдены: ксилол (главным образом мета-изомер) и полиметилбензолы (в том числе гексаметилбензол), муравьиная кислота, формальдегид и вода.

Нами проведены также сравнительные опыты метилирования бензола метиловым спиртом, которые показали, что выход толуола в этом случае на два процента ниже по сравнению с выходом толуола в опытах с метилалем.

В настоящее время работа в этой области нами продолжается в направлении изучения механизма реакции и изыскания условий получения толуола с более высокими выходами.

Экспериментальная часть

1. Превращения метилала в контакте с алюмосиликатным катализатором

Для выяснения характера и глубины распада метилала под влиянием алюмосиликатного катализатора при различных температурах мы пропустили его с объемной скоростью 0,2 в слабом токе азота через стеклянную трубку, наполненную катализатором и помещенную в электропечь, снабженную терморегулятором. Опыты проводились при температурах от 150 до 500°. Температура катализатора измерялась термопарой. Катализат собирался в приемник, охлаждаемый льдом с солью. Выходящие газы пропускались через надежно охлаждаемый змеевик, затем через склянку с 80%-ной серной кислотой для улавливания метилового эфира. В опытах, проведенных при 185 и 500°, они собирались в газометр и анализировались (табл. 1).

По отделении от водного слоя полученные жидкие катализаты сушились хлористым кальцием, после чего подвергались разгонке с высоким дефлегматором. Результаты этой серии опытов представлены в табл. 2.

Газ, выделенный из 80%-ной серной кислоты при ее разбавлении водой, перегонялся при — 23° (757 мм). При пропускании его вместе с воздухом над медной проволокой, помещенной в стеклянную трубку, нагретую до 350°, был получен водный раствор формальдегида [6]. Повидимому, этот газ представлял собой диметиловый эфир.

Из первой фракции (28—38°) был выделен метиловый эфир муравьиной кислоты со следующими свойствами: т. кип. 32—33° (755 мм), d_4^{20} 0,9719

Таблица 1

Анализ газа

Состав газа в %	Температура опыта в °С	
	185	500
(CH ₃) ₂ O	4,0	4,0
CO ₂	1,0	0,5
Непредельные	—	4,5
C _n H _{2n+2}	54,0	78,0
Азот	41,0	13,0

и n_D^{20} 1,3400. Гидролизом его были получены метиловый спирт и муравьиная кислота.

Вторая фракция (38—42°) соответствует неизменившемуся метилалу. В состав третьей фракции входит главным образом водный метиловый спирт;

Таблица 2

Превращения метилала в контакте с алюмосиликатным катализатором

№ опыта	Температура, °С	Взято метилала, в г	Получено катализата, в г	Фракции жидкого катализата				Примечание
				28—38°	38—42°	60—80°	Остаток выше 80°	
1а	150	20	15	—	13	—	1,5	
5—6	185	40	10	3,5	2	1,6	0,8	24 г поглотились 80%-ной H ₂ SO ₄
2а	200	20	7	2,5	1,5	1,3	2,0	
3	250	20	3	—	—	2,5	0,5	
2	350	20	5,3	—	—	—	5,3	Водный слой дает положительную реакцию на НСООН и НСНО
1	450	20	5,2	—	—	—	5,2	
8	500	20	5,0	—	—	—	5,0	

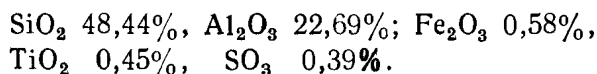
при соприкосновении с медной раскаленной сеткой он давал формальдегид. В водных остатках констатировано наличие муравьиной кислоты (сильно кислая реакция на лакмус и характерная реакция с AgNO_3) и формальдегида (образование уротропина, а из него дибромида с т. пл. 198—199°).

2. Контактно-каталитическое метилирование бензола метилалем

Смесь чистого бензола и метилала пропусклась с определенной скоростью через стеклянную трубку, содержащую катализатор и помещенную в электропечь, снабженную терморегулятором. Температура катализатора измерялась термопарой. Получающиеся катализаты отделялись от водного слоя и после просушивания хлористым кальцием перегонялись из колбочки с высоким дефлегматором.

В качестве алкилирующих контактов нами изучались окись алюминия, силикагель, различные образцы синтетических алюмосиликатов, сибирская (трошковская) и крымская (курцовская) природные глины.

Окись алюминия была получена осаждением гидрата окиси алюминия из раствора азотнокислого алюминия водным аммиаком. Выпавший гидрат окиси алюминия промывался водой до отрицательной реакции на NO_3^- , после чего отфильтровывался, сушился при 105—110° и формовался в виде шариков диаметром 4—5 мм. Алюмосиликатные катализаторы были приготовлены тщательным смешением отдельно свежесаженных, чистых гидрата окиси алюминия и кремневой кислоты (из четыреххлористого кремния). Трошковская глина активировалась обработкой ее 20%-ной серной кислотой при 100° в течение 6 час., после чего она промывалась водой до нейтральной реакции на лакмус. Эта природная глина имеет следующий состав:



Результаты опытов по выяснению влияния природы катализатора на выход продуктов метилирования представлены в табл. 3. В каждый опыт этой серии было взято 22 г бензола и 6 г метилала. Однородная смесь этих двух веществ пропусклась через катализационную трубку при 525° с объемной скоростью 0,6.

Как видно из табл. 3, наиболее эффективными катализаторами для проведения реакции метилирования бензола метилалем являются алюмосиликатные катализаторы с соотношением Al_2O_3 и SiO_2 1 : 2 и 1 : 4, а также катализатор № 4.

Последующие опыты метилирования бензола метилалем проводились в присутствии синтетического алюмосиликатного катализатора № 4. В этих опытах изучалось влияние на реакцию метилирования: а) температуры, б) скорости проведения исходных веществ через контакт, в) количества метилала и г) природы метилирующего вещества. Полученные результаты приведены в табл. 4, 5, 6 и 7.

Из катализата, полученного в опыте 35 (табл. 6), при повторной разгонке его над натрием с хорошим дефлегматором выделено 8,2 г толуола (т. кип. 109—110°; n_D^{20} 1,4962), что дает выход 13,9% от теории. Полученный толуол при окислении щелочным раствором перманганата по Ульману дал бензойную кислоту (т. пл. 121°).

Таблица 3

Метилирование бензола метилалем в присутствии различных катализаторов

№ опыта	Катализатор	Получено катализата в г	Результаты разгонки катализата на фракции при 755 мм				
			79—85°	85—103°	103—115°	115—150°	остаток
13а	Al ₂ O ₃	20,0	17,0	1,5	—	—	0,6
14	Силикагель заводского приготовления	19,0	18,0	—	—	—	0,5
43	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ 1 : 1 (№ 1) . . .	19,5	13,5	1,5	3,0	—	0,7
51	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ 1 : 2 (№ 2) . . .	20,2	12,5	1,5	3,0	1,5	0,8
54	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ 1 ; 4 (№ 3) . . .	21,0	12,5	2,0	3,5	1,0	0,8
20	Алюмосиликатный синтетический * (№ 4) . . .	21,5	14,0	1,0	3,5	1,0	1,0
40	Трошковская глина	19,6	14,5	1,5	1,2	—	0,6
74	Крымская бентонитовая глина Курцовского месторождения	20,0	13,5	2,0	2,0	0,5	1,0

Из соединенной фракции 115—150° при повторной разгонке над натрием была выделена ксилольная фракция, выкипающая в пределах 135—147°.

Из 9 г этого ксилольного концентрата было получено в сыром виде 13 г фталевых кислот, которые разделялись по методике Б. Л. Молдавского с сотрудниками [7]. Из 10 г смеси этих кислот было изолировано 1,5 г *о*-фталевой кислоты (т. пл. в запаянном капилляре 189°), 5,2 г изофталевой кислоты (т. пл. 343°) и 2 г терефталевой кислоты (в запаянной трубке возгоняется, начиная с 300°, и при температуре около 400° обугливается).

Образующийся в результате реакции водный слой во всех случаях содержал небольшое количество муравьиной кислоты и формальдегида. Остатки, получившиеся при разгонке катализаторов от всех опытов, были соединены и подвергнуты двухкратной последовательной перегонке при 756 мм из колбочки с дефлегматором; при этом были получены следующие фракции:

* Применяется для проведения каталитического крекинга нефтяных погонов.

Фракция	Температура кипения в °С	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}
1	145—160	10,2	1,5030	0,8735
2	160—168	5,3	1,5037	0,8750
3	168—171	4,0	1,5056	0,8798
4	171—180	2,5	1,5076	0,8817
5	180—210	4,2	1,5150	—
6	210—229	1,5	—	—
7	229—235	1,2	—	—
8	235—270	1,5	—	—

Таблица 4

Влияние температуры на выход продуктов метилирования*

№ опыта	Температура опыта в °С	Получено катализата в г		Результаты разгонки катализата на фракции				
		углеводороды	H ₂ O	79—85°	85—103°	103—115°	115—150°	остаток
33	250	22,0	1,6	20,0	—	—	—	0,8
30	350	20,5	1,5	16,3	1,0	1,0	—	1,1
8	450	20,3	1,6	15,0	0,7	1,5	—	1,5
16	500	21,0	2,0	15,5	0,5	3,0	—	1,0
20	525	22,0	2,0	14,5	1,0	3,6	0,5	1,0

* В каждый опыт этой серии было взято 22 г бензола и 6 г метилаля. Смесь этих веществ проводилась над катализатором с объемной скоростью 0,6.

Таблица 5

Влияние времени контактирования на выход продуктов метилирования

№ опыта	Взято		Объемная скорость	Температура в °С	Получено		Результаты разгонки катализата на фракции				
	бензола	метилала			углеводородов	Н ₂ O	79—85°	85—103°	103—115°	115—150°	остаток
	в г										
22	22,0	6,0	0,25	510	21,2	2,2	15,3	1,3	3,1	—	0,8
20	22,0	11,0	0,3	525	22,0	2,1	14,5	1,0	3,6	0,5	1,0
7	22,0	6,0	0,6	525	20,6	2,0	14,2	0,8	3,3	—	1,2

Таблица 6

Влияние количества метилала на выход продуктов метилирования

№ опыта	Взято		Объемная скорость	Температура в °С	Получено		Результаты разгонки катализата на фракции				
	бензола	метилала			углеводородов	Н ₂ O	79—85°	85—103°	103—115°	115—150°	остаток
	в г										
23	22,0	1,5	0,25	500	17,2	0,2	13,0	2,0	1,0	0,2	0,3
28	22,0	3,0	0,25	500	22,5	0,5	18,0	1,0	1,2	—	0,7
21	22,0	6,0	0,25	500	21,3	2,2	15,3	1,3	3,1	—	0,8
16	22,0	11,0	0,3	500	21,0	4,0	15,5	0,5	3,0	—	1,0
35	50,0	12,0	0,3	525	48,5	4,5	34,0	2,3	8,5	1,3	1,2

Свойства фракций 2,3 и 4 близки к таковым трех изомерных триметилбензолов [8]. Из фракции 180—210° при стоянии и охлаждении выделились бесцветные кристаллы, которые были отжаты, промыты этиловым спиртом и возогнаны; они плавилась при 79—79,5°, что дает основание считать их за 1,2, 4, 5-тетраметилбензол [9].

Из фракции 229—235° при вымораживании выпали кристаллы с т. пл. 140°; после перекристаллизации из спирта температура плавления их повысилась до 160°; она близко подходит к температуре плавления гексаметилбензола [10].

Влияние природы алкилирующего вещества на выход продуктов метилирования бензола*

№ опыта	Взято		Объемная скорость	Температура в °С	Получено		Результаты разгонки катализата на фракции				
	метилала	метанола			углеводородов	Н ₂ O	79—85°	85—103°	103—115°	115—150°	остаток
	в г										
47	6,0	—	0,4	450	19,5	2,2	13,5	1,2	2,0	—	1,2
48	—	12,0	0,4	450	19,0	7,5	14,0	1,0	1,5	—	1,0
49	6,0	—	0,4	500	19,2	2,2	11,0	2,0	2,5	1,0	1,0
50	—	12,0	0,4	500	19,0	7,3	13,0	1,6	2,0	—	1,0

Фракция 235—270° быстро застыла уже при комнатной температуре; после перекристаллизации ее из этилового спирта были получены бесцветные кристаллы гексаметилбензола с т. пл. 163—163,5°.

Таким образом, при парофазном каталитическом метилировании бензола метилалем, кроме толуола и ксилолов, образуются в небольшом количестве также триметилбензолы и, повидимому, прочие полиметилбензолы до гексаметилбензола включительно.

Найденные оптимальные условия контактно-каталитического метилирования бензола были использованы нами в опыте с четырехкратным проведением над контактом последовательно уменьшающихся порций бензола в смеси с метилалем. С этой целью 100 г бензола сначала подвергались алкилированию метилалем (30 г) проведением смеси этих веществ над алюмосиликатным катализатором № 4 при 525° с объемной скоростью 0,6. Не вошедший в реакцию бензол (70 г) вновь пропускался над катализатором в смеси с новой порцией метилала (21 г) в тех же условиях. Такая операция была повторена еще два раза. Всего в этом опыте было израсходовано 72,5 г метилала; 16,3 г бензола осталось без изменения. Из 83,7 г затраченного бензола было получено 36,0 г толуола с т. кип. 108—111° и n_D^{20} 1,4971 (выход 36,5% от теории), 7,9 г ксилолов, кипевших в интервале 135—145° с n_D^{20} 1,4955 (выход 7,8% от теоретического) и 10,0 г полиметилбензолов, выкипавших в пределах 145—270°.

Основываясь на результатах этого опыта, мы разработали один из возможных вариантов непрерывного контактно-каталитического метилирования бензола метилалем и метанолом под обыкновенным давлением. Этот метод позволяет получать толуол с выходом до 40% от теоретического. Эта часть исследования будет описана в последующем сообщении.

* В каждый опыт этой серии было взято 22 г бензола.

Выводы

1. Впервые установлена возможность эффективного контактно-каталитического метилирования бензола метилалем в парообразной фазе под обыкновенным давлением.

2. Найден оптимальные условия метилирования бензола, при соблюдении которых выход толуола составляет 13,9% от теоретического за один проход и 36,5% за четыре прохода.

*Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

Литература

1. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин. Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, Гостехиздат, М. — Л., 1949, стр. 55.
 2. И. П. Цукерваник и Г. Вихрова. ЖОХ, **7**, 632 (1937).
 3. P. H. Given a. D. Ll. Hamrick. J. Chem. Soc., 1947, 928.
 4. E. Fischer u. G. Giebe. Ber., **30**, 3054 (1897).
 5. J. W. Grühl. Ber., **30**, 159 (1897).
 6. Герм. пат. 413448; Zbl., 1925, II, 429.
 7. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская. ЖОХ, **7**, 169—178 (1937).
 8. G. Eglöf. Physical constants of Hydrocarbons, v. III, №-J., 1940, стр. 85, 86, 88.
 9. G. Eglöf. Physical constants of Hydrocarbons, v. III, №-J., 1940, стр. 107.
 10. G. Eglöf. Physical constants of Hydrocarbons, v. III, №-J., 1940, стр. 139.
-

Н. И. ШУЙКИН, Ю. Н. УСОВ и Г. М. МАРУКЯН

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СТИРОЛА ИЗ НЕФТИ

За последние годы стирол приобрел большое техническое значение как исходный продукт для приготовления многих искусственных смол, применение которых весьма разнообразно. Кроме того, стирол широко используется в промышленности синтетического каучука. Так, путем сополимеризации стирола и дивинила получают в большом количестве синтетический каучук буна-S.

Растущий спрос на стирол вызвал многочисленные исследования, имеющие целью разработку дешевого способа получения стирола.

В числе методов, имеющих промышленное значение, особого внимания заслуживает каталитическая дегидрогенизация этилбензола в стирол. Этому вопросу посвящены исследования Ю. С. Залькинда и А. Г. Булавского [1], С. Р. Сергиенко [2], Н. Д. Зелинского, Г. М. Марукян и О. К. Богдановой [3]; кроме того, опубликован ряд патентных данных [4].

Описанные в патентах катализаторы для дегидрогенизации этилбензола в стирол состоят преимущественно из окисей различных металлов, а также из активированного угля, флоридина, силикагеля, фосфорной кислоты. Реакция проводится при температурах, лежащих в интервале 500—800°. В некоторых случаях применяется разбавление паров этилбензола азотом, угольным ангидридом, метаном или водяным паром. Содержание стирола в продукте реакции составляет от 30 до 98 %, но вследствие применения высокой температуры для проведения реакции имеет место значительное разложение вещества, которое ведет к его потерям и снижает активность катализатора.

Ю. С. Залькинд и А. Г. Булавский [1] получили наиболее удовлетворительные результаты при использовании в качестве катализаторов окисей магния и хрома или окисей цинка и алюминия. Реакция проводилась при атмосферном и пониженном давлении (25—45 мм) в токе водяного пара или азота при 625—650°. Концентрация стирола в катализате достигала 66 %, однако при этом наблюдались большие потери вещества (до 55 %), связанные главным образом с деструкцией исходного материала.

С. Р. Сергиенко [2] применял в качестве катализатора для дегидрогенизации этилбензола окись хрома. Этилбензол пропускался над катализатором в токе азота или в токе водорода при 500—525°. Содержание стирола в катализате при однократном контактировании достигало 25—28 %; потери при этом не превышали 6 %.

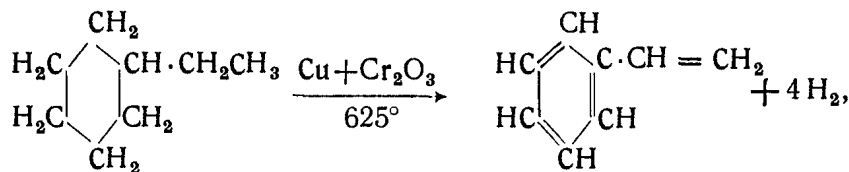
Наиболее детально процесс каталитической дегидрогенизации этилбензола был изучен Н. Д. Зелинским, Г. М. Марукян и О. К. Богдановой [3].

Для выяснения более выгодных условий реакции и изучения свойств катализатора, а также условий его утомляемости и регенерации авторы провели испытание нескольких металлических и окисных катализаторов. Опыты проводились по проточному методу при 575—650°, некоторые из них с разбавлением паров этилбензола углекислым газом или азотом. При этом авторами была установлена высокая эффективность медно-хромового катализатора, который при 650° обеспечивает выход до 40% стирола в конденсате. В присутствии разбавителей (CO₂ или N₂) при 650° и однократном пропускании этилбензола выход стирола составлял 50—55%.

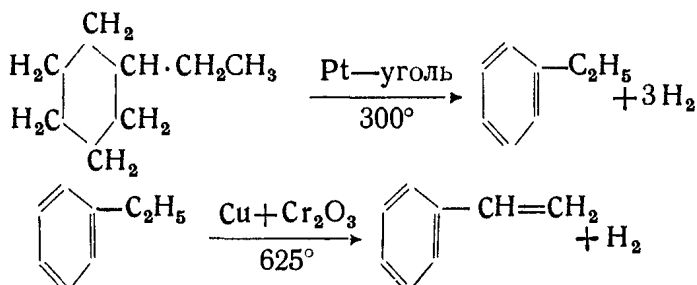
В последнее время в связи с возросшим народнохозяйственным значением стирола разработка новых путей получения больших масс этого углеводорода составляет одну из актуальных задач тяжелого органического синтеза.

Современное технологическое оформление процесса получения стирола основывается на сырьевой базе чистого этилбензола, синтез которого представляет собой, в свою очередь, довольно сложную самостоятельную задачу.

Учитывая это обстоятельство, мы предприняли попытку иного решения проблемы стирола, имея в виду возможности получения его или непосредственно из нефтяного этилциклогексана контактной дегидрогенизацией в присутствии медно-хромового катализатора—или по другому варианту,—



переходя через промежуточную стадию получения этилбензола каталитической ароматизацией этилциклогексана в контакте с Pt-углем при 300° с последующей дегидрогенизацией его до стирола в присутствии медно-хромового катализатора при 625°:



С этой целью мы изучили химическую природу фракции 127—134° майкопского бензина прямой гонки и убедились, что она содержит до 30% (весовых) шестичленных цикланов, представленных в основной массе этилциклогексаном. Кроме того, эта фракция содержит 17% (весовых) естественной ароматики, состоящей преимущественно из этилбензола. Эта фракция, названная нами этилциклогексановой, в результате исчерпывающей ароматизации в контакте с Pt-углем при 300° дает катализат, содержащий 48,5% этилбензола с примесью *m*- и *o*-ксилолов.

В серии опытов нам удалось показать, что дегидрогенизация такого этилбензольного концентрата в контакте с медно-хромовым катализатором при

625° дает катализаты, содержащие в среднем 23% стирола. Выход последнего при дегидрогенизации исходной этилциклогексановой фракции (127—134°) в тех же условиях еще выше и составляет в среднем 27—28%; однако в этом случае наблюдается повышенная деструкция исходного материала с образованием газообразных углеводородов.

В дальнейшем, подбором исходного материала и детальным изучением условий катализа, мы надеемся значительно повысить выходы стирола.

В исследованной нами фракции 127—134° содержится 14% пятичленных цикланов, которые мы контактным расширением цикла в присутствии $AlCl_3$ превратили в шестичленные цикланы, а затем дегидрогенизационным катализом — в соответствующие ароматические углеводороды. Однако, судя по их свойствам, образовавшиеся углеводороды не содержат этилбензола и состоят, по видимому, из *o*-ксилола и следующих высших гомологов бензола. Исследовать их более подробно методом комбинационного рассеяния света пока не удалось из-за отсутствия подходящих эталонов. Тем не менее, мы не теряем надежды использовать нефтяные *n*-пропилциклопентан и метилэтилциклопентаны в качестве дополнительного материала для получения этилциклогексана, а затем — этилбензола и стирола. Однако данный вопрос требует специального исследования.

В настоящее время наряду с продолжением настоящей работы мы заняты выявлением ресурсов этилциклогексана и этилбензола в прямогонных бензинах крупных нефтяных месторождений СССР и разработкой эффективного метода выделения этилбензола из его концентратов (катализатов) в чистом виде для последующего превращения в стирол.

Экспериментальная часть

1. Исследование состава этилциклогексановой фракции майкопского бензина прямой гонки

Майкопский бензин прямой гонки, выкипающий в пределах 35—158° с n_D^{20} 1,4125 и d_4^{20} 0,7300, дважды последовательно фракционировался над натрием на ректификационной колонке, эквивалентной по своей погоноразделительной способности восьми теоретическим тарелкам. При этом была выделена фракция с т. кип. 127—134°, n_D^{20} 1,4263 и d_4^{20} 0,7630, составляющая 7,5% (вес.) от разогнанного бензина. Поглощением концентрированной серной кислотой (3% SO_3) во фракции было определено 15% (объемных) ароматических углеводородов; исходный бензин содержал 8% (объемных) ароматических углеводородов.

а) Дегидрогенизация фракции 127—134° в присутствии платинированного угля (20% Pt). Дегидрогенизация велась в слабом токе водорода по проточному методу при 300° с объемной скоростью 0,3. Исходная фракция поступала из автоматической бюретки в катализационную трубку, находящуюся в наклонной электропечи, снабженной терморегулятором. Активность катализатора проверялась дегидрированием циклогексана. При однократном пропуске его над катализатором при 300° с объемной скоростью 0,3 он нацело превращался в бензол.

В контакте с этим катализатором было дегидрировано 400 г фракции 127—134°. Полученный катализат выкипал в пределах 123—142°, имел n_D^{20} 1,4437, d_4^{20} 0,7846 и содержал 48,5% (весовых) ароматических углеводородов.

При последующем проведении полученного катализатора над тем же катализатором в тех же условиях коэффициент преломления оставался неизменным; поэтому катализат, полученный после первого пропускания, мы считали за продукт полной дегидрогенизации исходной фракции.

Ароматические углеводороды были извлечены из продукта катализа концентрированной серной кислотой (3% SO_3). Раствор сульфокислот разбавлен четырехкратным количеством воды и подвергнут гидролизу медленной перегонкой из колбы Вюрца на масляной бане. Отгонка образующихся в результате гидролиза ароматических углеводородов начиналась при 130° и заканчивалась при 190° . Они отделялись от воды, промывались раствором соды и сушились хлористым кальцием. При перегонке над натрием с хорошим дефлегматором они перешли в пределах $135\text{--}146^\circ$ (756 мм) и имели n_D^{20} 1,4980 и d_4^{20} 0,8665.

Таким же путем были извлечены естественные ароматические углеводороды, содержащиеся в исходной фракции $127\text{--}134^\circ$ майкопского бензина. Они выкипали в пределах $135\text{--}138^\circ$ (750 мм) и имели n_D^{20} 1,4975 и d_4^{20} 0,8663.

Полученные образцы ароматических углеводородов были подвергнуты анализу методом комбинационного рассеяния света*.

Было установлено, что естественные ароматические углеводороды, выделенные из фракции $127\text{--}134^\circ$ майкопского бензина, а также и ароматические углеводороды, извлеченные из катализата, полученного в результате дегидрогенизации этой фракции в контакте с платиновым катализатором, состоят преимущественно из этилбензола с примесью *m*-ксилола. Установлено также наличие в небольшом количестве в исследованных образцах *o*-ксилола; среди ароматических углеводородов, выделенных из катализата, полученного дегидрогенизацией фракции $127\text{--}134^\circ$, он присутствует в несколько большем количестве.

Деароматизат от исходной фракции $127\text{--}134^\circ$ при перегонке над натрием с елочным дефлегматором выкипал в пределах $123\text{--}134^\circ$ (751 мм) и имел n_D^{20} 1,4155 и d_4^{20} 0,7470.

Деароматизат от катализата, полученного дегидрогенизацией фракции $127\text{--}134^\circ$, также перегонялся над натрием с тем же дефлегматором; он также выкипал в интервале $123\text{--}134^\circ$ (748 мм), имел n_D^{20} 1,4070 и d_4^{20} 0,7260.

б) Дегидрогенизация в присутствии платинированного угля (20% Pt) деароматизата фракции $127\text{--}134^\circ$. При пропускании деароматизата через трубку с катализатором в слабом токе водорода при 300° с объемной скоростью 0,3 был получен катализат с коэффициентом преломления n_D^{20} 1,4350. Содержание ароматических углеводородов в нем определено поглощением серной кислотой (с 3% SO_3) и оказалось равным 35% (объемных).

Ароматические углеводороды, образовавшиеся за счет дегидрогенизации шестичленных цикланов, были выделены из катализата по описанной выше методике и имели следующие свойства: т. кип. $136\text{--}145^\circ$ (762 мм), n_D^{20} 1,4980 и d_4^{20} 0,8674.

Анализ полученного образца ароматических углеводородов методом комбинационного рассеяния света показал, что в основной массе он состоит из этилбензола, образовавшегося в результате дегидрогенизации этилциклогек-

* Эти анализы выполнены старшим научным сотрудником ИОХ АН СССР М. И. Батуевым, которому выражаем искреннюю благодарность.

сана, а также из некоторого количества *m*-ксилола — продукта дегидрогенизации, повидимому, попавшего во фракцию 127—134° 1,3-диметилциклогексана. Кроме того, в исследуемом образце в небольшом количестве был обнаружен *o*-ксилол, образовавшийся из 1,2-диметилциклогексана.

Остаток после удаления ароматических углеводородов промывался водой, раствором соды и сушился хлористым кальцием. При перегонке над натрием при 755 мм он перешел нацело в пределах 121—134° и имел n_D^{20} 1,4072 и d_4^{20} 0,7270. Ввиду почти полной идентичности физических констант этого остатка с константами деароматизата от катализата, полученного в результате дегидрогенизации исходной фракции 127—134°, они были соединены. Соединенный деароматизат выкипал в интервале 121—134° (750 мм) и имел n_D^{20} 1,4071 и d_4^{20} 0,7264.

в) Превращение пятичленных цикланов в фракции 127—134° в шестичленные. Представлялось интересным выяснить, какие дополнительные ресурсы шестичленных цикланов (этилциклогексан) можно получить за счет пятичленных, содержащихся в исследуемой этилциклогексановой фракции 127—134° майкопского бензина.

С этой целью соединенный деароматизат, выкипавший в пределах 121—134° (см. выше), имеющий анилиновую точку 67° и состоящий из смеси пятичленных цикланов и алканов, был подвергнут нами контактной изомеризации. Реакция проводилась при интенсивном механическом перемешивании при 60° в течение 10 час. в присутствии безводного хлористого алюминия, взятого в количестве 10% от веса изомеризуемой фракции деароматизированного бензина.

Выделения газообразных продуктов во время реакции не наблюдалось. Бензин оставался неокрашенным. По окончании реакции углеводородный слой отделялся от хлористого алюминия, отмывался водой, раствором соды, сушился над хлористым кальцием и перегонялся над натрием.

Изомеризат выкипал в пределах 59—160° и имел n_D^{20} 1,4060 и d_4^{20} 0,7190.

Далее он был подвергнут дегидрогенизации над платинированным углем в описанных выше условиях. При этом был получен катализат с n_D^{20} 1,4205 и d_4^{20} 0,7420.

Для определения количества ароматических углеводородов, которые возникли за счет шестичленных цикланов, образовавшихся в результате изомеризации углеводородов пентаметиленового ряда, полученный катализат обрабатывался концентрированной серной кислотой (с 3% SO₃). При этом было найдено 26% (по объему) ароматических углеводородов. После переведения в соответствующие сульфокислоты, гидролиза последних и выделения в чистом виде эти ароматические углеводороды выкипали в пределах 144—168° и имели n_D^{20} 1,4992 и d_4^{20} 0,8712.

Остаток после сульфирования катализата выкипал в интервале 122—135° и имел n_D^{20} 1,4010 и d_4^{20} 0,7116.

На основании полученных данных мы считаем, что взятая нами для исследования этилциклогексановая фракция майкопского бензина содержит следующие количества углеводородов различных классов (в вес. %):

Фракция	Ароматические углеводороды	Цикланы		Алканы
		шестичленные	пятичленные	
127—134°	17	30	14	39

2. Каталитический синтез стирола.

а) Дегидрогенизация над смешанным медно-хромовым катализатором фракции 127—134° майкопского бензина и катализата, полученного дегидрогенизацией ее над платинированным углем. Опыты по контактно-каталитической дегидрогенизации для получения стирола проводились по проточному методу. В качестве контактного материала был взят смешанный медно-хромовый катализатор, описанный ранее в литературе [3], в количестве 32 г. Исходная жидкость поступала из автоматической бюретки в кварцевую реакционную трубку (внутренний диаметр 15 мм), находящуюся в наклонной электропечи с терморегулятором. Температура измерялась термопарой. Все опыты проводились при 625° в токе углекислого газа. Для проверки активности катализатора мы брали чистый этилбензол.

Содержание стирола в жидких катализатах определялось титрованием бромом по Розенмунду [5]. В некоторых опытах отходящие газы анализировались в аппарате Орса-Лунге.

Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2. В табл. 3 приведены результаты анализов образующегося газа.

Таблица 1

Дегидрогенизация фракции 127—134° майкопского бензина над медно-хромовым катализатором

№ опыта	Продолжительность опыта в минутах	Объемная скорость	Пропущено	Получено	Содержание стирола в конденсате в вес. %	Примечание
			исходного продукта	конденсата		
			в г			
1	60	0,5	8,5	5,5	53,3	Пропущен чистый этилбензол
3	75	0,49	10,7	2,5	21,0	
9	150	0,45	19,8	6,9	28,7	
10	150	0,41	17,5	7,0	31,3	Пропущен чистый этилбензол
12	30	0,46	4,1	—	54,8	
13	60	0,42	7,4	2,0	24,2	

Таблица 2

Дегидрогенизация катализата, содержащего 48,5% ароматических углеводородов, в контакте с медно-хромовым катализатором

№ опыта	Продолжительность опыта в минутах	Объемная скорость	Пропущено	Получено	Содержание стирола в конденсате в вес. %	Примечание
			исходного продукта	конденсата		
			в г			
4	240	0,46	33,0	17,0	24,2	Пропущен чистый этилбензол
5	270	0,44	35,4	19,0	22,8	
6	240	0,40	29,0	16,5	22,9	
7	165	0,43	20,4	11,0	19,7	
8	210	0,44	27,4	14,0	25,0	
14	50	0,40	6,2	3,5	23,0	
15	30	0,38	4,6	3,0	53,0	

Таблица 3

Состав образующегося газа в %

№ опыта	CO ₂	Непредельные углеводороды	O ₂	H ₂	CO	Предельные углеводороды
14	0,2	20,4	0,4	26,6	13,5	36,1
13	0,2	29,6	—	17,4	7,2	44,4

Из рассмотрения приведенных в табл. 1—3 данных видно, что содержание стирола в конденсате, полученном при дегидрогенизации фракции 127—134° над медно-хромовым катализатором, достигает в среднем 27—28%, но деструкция в этом случае весьма значительна. Концентрация стирола в конденсате, полученном в результате дегидрогенизации над медно-хромовым катализатором катализата, содержащего 48,5% ароматики (главным образом этилбензола) в среднем составляет 23%. Разложение в этом случае протекает почти в такой же степени, как при дегидрогенизации чистого этилбензола. Разгонкой конденсата стирол был сконцентрирован в более узкой фракции, которая при нагревании с небольшим количеством перекиси бензоила полностью заполимеризовалась.

Выводы

1. Изучена химическая природа этилциклогексановой фракции (127—134°) майкопского бензина прямой гонки.

2. Показано, что входящие в ее состав шестичленные цикланы (30%) в основной массе состоят из этилциклогексана. Ароматические углеводороды этой фракции (17%) представлены этилбензолом и *m*-ксилолом.

3. Дегидрогенизация исследованной фракции 127—134° в контакте с платинированным углем при 300° дает катализат, содержащий 48% ароматики, состоящей преимущественно из этилбензола с примесью *m*- и *o*-ксилола.

4. В результате дегидрогенизации такого этилбензольного концентрата в присутствии медно-хромового катализатора при 625° в токе CO₂ с объемной скоростью 0,38—0,46 образуются катализаты с содержанием от 19,7 до 25,0% стирола.

5. Дегидрогенизация в аналогичных условиях и с х о д н о й этилциклогексановой фракции 127—134° майкопского бензина дает катализаты, содержащие от 21,0 до 31,3% стирола. Однако в данном случае имеет место более резко выраженная деструкция исходного продукта с образованием газообразных углеводородов.

Институт органической химии
Академии Наук СССР.
Лаборатория органического
катализа

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

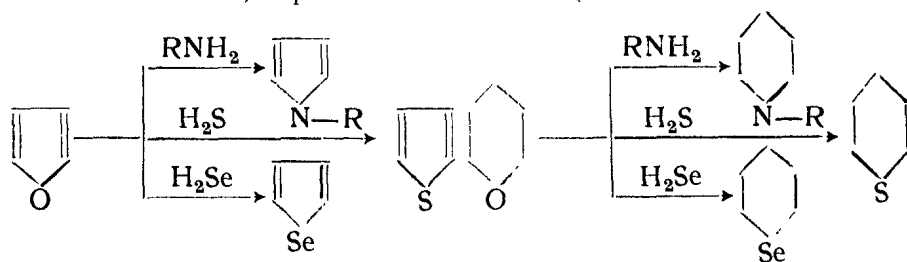
1. Ю. С. Залькинд и А. Г. Булавский. Ж. Пласт. массы № 3, 9 (1935).
2. С. Р. Сергеевко. ДАН, 26, № 1, 68 (1940).
3. Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян и О. К. Богданова. Ж. Пр. Х., 14, 161 (1941).
4. Н. Н. Орлов. Ароматические углеводороды как сырье для орг. синтеза. ГОНТИ. Ред. хим. лит., М., 1938, стр. 207—215.
5. R. Rosenmund u. W. Kühnhen n. Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel, 46, 154 (1923).

Ю. К. ЮРЬЕВ и К. Ю. НОВИЦКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИ ЭТИЛЕНА И ДИОЛОВ В ПЯТИ-И ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Настоящая работа представляет собой продолжение и дальнейшее развитие работ по каталитическому превращению кислородсодержащих гетероциклов в циклы с иными гетероатомами. Эта реакция, открытая одним из нас [1] в лаборатории органической химии академика Н. Д. Зелинского, была всесторонне изучена на большом числе пяти- и шестичленных кислородсодержащих гетероциклических соединений с одним гетероатомом.

Соединения ряда фуранидина, тетрагидропирана, Δ^2 -дигидропирана и фурана при взаимодействии их с аммиаком и аминами, сероводородом и селеноводородом в присутствии окиси алюминия при повышенной температуре с хорошими выходами превращаются в соответствующие им изологи с азотом, серой или селеном в цикле:



В табл. 1 приводятся данные по каталитическому превращению кислородсодержащих гетероциклов в циклы с иными гетероатомами и в углеродороды, а также по взаимным превращениям простейших гетероциклов.

Установлено также, что азот- и серусодержащие гетероциклы можно получать непосредственно из диолов: бутандиол-1,4 при взаимодействии с аммиаком и с сероводородом в тех же условиях давал пирролидин и соответственно тиофан [26a]:

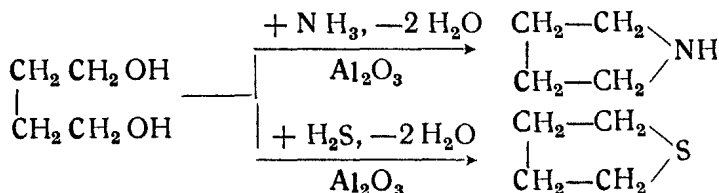


Таблица 1

№ п/п.	Компоненты реакции	Темп. реак- ция в °С	Продукты реакции	Выход в % от теорети- ческого	Лит. ссылка
А. Превращение в азотсодержащие гетероциклы					
1	Фуран	Аммиак	550 Пиррол	40	[2]
2	»	Метиламин	480 N-Метилпиррол	24,5	[3]
3	»	Этиламин	480 N-Этилпиррол	27	[3]
4	»	n.-Амиламин	470 N-n.-Амилпиррол	14	[4]
5	»	Бензиламин	460 N-Бензилпиррол	3	[5]
6	»	Диэтиламин	450 N-Этилпиррол	Небольшое количество	[6]
7	»	Анилин	465 N-Фенилпиррол	24	[7]
8	»	o-Толуидин	465 N-o-Толлилпиррол	40,5	[7]
9	»	p-Толуидин	465 N-p-Толлилпиррол	21	[7]
10	»	Фенилгидразин	450 N-Фенилпиррол и пиррол	10	[8]
11	»	Аммиак + Ани- лин	450 N-Фенилпиррол и пиррол	Следы 18	[9]
12	α-Метилфуран	Аммиак	450 α-Метилпиррол	24	[9]
13	»	Анилин	475 N-Фенил-α-метил- пиррол	12	[10]
14	»	o-Толуидин	475 N-o-Толлил-α-ме- тилпиррол	10	[10]
15	»	p-Толуидин	475 N-p-Толлил-α-ме- тилпиррол	10	[10]
16	α-Этилфуран	Аммиак	450 α-Этилпиррол	5	[4]
17	α, α'-Диметилфу- ран	»	450 α, α'-Диметилпир- рол	16	[5]
18	α, β'-Диметилфу- ран	»	330 α, β'-Диметилпир- рол	25	[11]
19	α, β-Бензофуран	»	510 Индол	Следы	[1] (стр. 144)
20	Дигидрофуран	»	400 Пиррол и пирро- лидин	Небольшое количество	[12]
21	Фуранидин (тет- рагидрофуран)	»	400 Пирролидин	46,5	[13]
22	То же	Метиламин	400 N-Метилпирроли- дин	35,5	[3]
23	» »	Этиламин	400 N-Этилпирроли- дин	56,5	[3]
24	» »	n.-Пропиламин	400 N-n.-Пропилпир- ролидин	41	[5]
25	» »	n.-Бутиламин	390 N-n.-Бутилпир- ролидин	52	[5]
26	» »	n.-Амиламин	390 N-n.-Амилпирро- лидин	55,5	[4]
27	» »	Циклопентил- амин	400 N-Циклопентил- пирролидин	40	[4]
28	» »	Циклогексил- амин	400 N-Циклогексил- пирролидин	70	[14]
29	» »	Аллиламин	400 N-Аллилпирроли- дин	Незначит. количество	[4]
30	» »	Бензиламин	395 N-Бензилпирро- лидин	30	[5]
31	» »	Диэтиламин	400 N-Этилпирроли- дин	29	[6]
32	» »	Триэтиламин	400 N-Этилпирроли- дин	9,3	[6]
33	» »	Анилин	400 N-Фенилпирроли- дин	45,5	[14]
34	» »	o-Толуидин	400 N-o-Толлилпирро- лидин	43,5	[14]

Продолжение						
№ п. п.	Компоненты реакции		Темп. реак-ции в °С	Продукты реакции	Выход в % от теорети-ческого	Лит. ссылка
35	Фуранидин (тетрагидрофуран)	<i>n</i> -Толуидин	400	<i>N-n</i> -Толлилпирролидин	52,5	[14]
36	То же	α -Аминопиридин	390	<i>N</i> -(α -пиридил)-пирролидин	17	[15]
37	» »	β -Аминопиридин	400	<i>N</i> -(β -пиридил)-пирролидин	18	[15]
38	» »	<i>o</i> -Аминохинолин	400	<i>N</i> -(<i>o</i> -хинолил)-пирролидин	9,5	[15]
39	» »	Этилендиамин	400	Ди- <i>NN'</i> -пирролидилэтан	3	[4]
40	» »	<i>m</i> -Фенилендиамин	400	<i>m</i> -Фенилен-ди- <i>N, N'</i> -пирролидил	9	[4]
41	» »	Фенилгидразин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин, пирролидин и карбазол	23 Следы	[8]
42	» »	Аммиак + анилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	22,5	[8]
43	» »	Этиламин + анилин	400	<i>N</i> -Этилпирролидин и <i>N</i> -фенилпирролидин	Следы 16,5 (73,5)*	[6]
44	» »	Этиланилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	11 (25)*	[6]
45	» »	Пропиламин + анилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	10 (23,5)*	[6]
46	» »	Пропиланилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	9,5 (18,5)*	[6]
47	» »	Бутиламин + анилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	4 (9)*	[6]
48	» »	Бутиланилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	13 (30)*	[6]
49	» »	Циклогексил-амин + анилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	6 (14,5)*	[6]
50	» »	Циклогексил-анилин	400	<i>N</i> -Фенилпирролидин	6 (13,5)*	[6]
51	α -Метилфуранидин	Аммиак	400	α -Метилпирролидин	27	[3]
52	» »	Метиламин	400	<i>N, \alpha</i> -Диметилпирролидин	34,5	[3]
53	» »	Этиламин	400	<i>N</i> -Этил- α -метилпирролидин	28	[3]
54	» »	Анилин	395	<i>N</i> -Фенил- α -метилпирролидин	34	[5]
55	» »	<i>o</i> -Толуидин	400	<i>N-o</i> -Толлил- α -метилпирролидин	8	[5]
56	» »	<i>n</i> -Толуидин	400	<i>N-n</i> -Толлил- α -метилпирролидин	26	[5]
57	» »	α -Аминопиридин	395	<i>N</i> -(α -пиридил)- α -метилпирролидин	14	[15]
58	» »	β -Аминопиридин	400	<i>N</i> -(β -пиридил)- α -метилпирролидин	17	[15]

* В скобках указан выход на использованный анилин.

Продолжение

№ п/п.	Компоненты реакции		Темп. реак-ции в °С	Продукты реакции	Выход в % от теоретического	Лит. ссылка
59	β-Метилфураиндин	Аммнак	350	β-Метилпирролидин	30	[16]
60	α-Этилфураиндин	»	400	α-Этилпирролидин	9	[4]
61	β-Этилфураиндин	»	350	β-Этилпирролидин	19	[16]
62	α-Пропилфураиндин	»	350	α-Пропилпирролидин	10	[16]
63	β-Пропилфураиндин	»	350	β-Пропилпирролидин	15	[16]
64	α-Бутилфураиндин	»	350	α-Бутилпирролидин	10	[16]
65	β-Бутилфураиндин	»	350	β-Бутилпирролидин	12	[16]
66	α, α'-Диметилфураиниди	»	400	α, α'-Диметилпирролидин	17,5	[5]
67	То же	Циклогексил-амин	400	N-Циклогексил-α, α'-диметилпирролидин	10,5	[5]
68	» »	Аиилин	400	N-Феил-α, α'-диметилпирролидин	19	[5]
69	α, β'-Диметилфураиниди	Аммнак	300	α, β'-Диметилпирролидин	41	[11]
70	Тетрагидропираи	»	430	Пиперидин	20	[17]
71	Тетрагидропираи	Этиламин	425	N-Этилпиперидин	17	[17]
72	Бутиролактон	Аммиак	350	α-Пирролидон	15,5	[18]
73	Бутролактон	Аиилин	350	N-Феил-α-пирролидон	32	[18]

Б. Превращение в серусодержащие гетероциклы

74	Фуран	Сероводород	400	Тиофеи	37	[2]
75	α-Метилфуран	»	350	α-Метилтиофеи	10	[9]
76	α, α'-Диметилфуран	»	350	α, α'-Диметилтиофеи	Следы	[5]
77	Дигидрофуран	»	325	Тиофеи и тиофаи	17,5	[12]
78	Фураиниди (тетрагидрофураи)	»	400	Тиофаи (тетрагидротиофеи)	Небольшое количество 90,5	[13]
79	α-Метилфураиндин	»	400	α-Метилтиофаи	69	[3]
80	β-Метилфураиндин	»	350	β-Метилтиофаи	81	[19]
81	α-Этилфураиндин	»	350	α-Этилтиофаи	71	[19, 20]
82	β-Этилфураиндин	»	350	β-Этилтиофаи	80	[19]
83	α-Пропилфураиндин	»	350	α-Пропилтиофаи	63	[19]
84	β-Пропилфураиндин	»	350	β-Пропилтиофаи	72	[19]
85	α-Бутилфураиндин	»	350	α-Бутилтиофаи	60	[19]
86	β-Бутилфураиндин	»	350	β-Бутилтиофаи	79	[19]
87	α, α'-Диметилфураиниди	»	400	α, α'-Диметилтиофаи	68	[5]
88	α, β'-Диметилфураиниди	»	330	α, β'-Диметилтиофаи	58,5	[11]
89	α, α'-Диэтилфураиниди	»	350	α, α'-Диэтилтиофаи	12	[21]

Продолжение

№ п/п.	Компоненты реакции		Темп. реакции в °С	Продукты реакции	Выход в % от теоретического	Лит. ссылка
90	β-Бромфураиниди	»	350	Тиофен и тиофан	Небольшое количество	[12]
91	Δ ² -Дигидропиран	»	400	Δ ² -Дигидротиопиран	60	[12]
92	Тетрагидропиран	»	415	Тетрагидротиопиран (пентиофан)	60	[17]
93	Бутиролактон	»	350	α-Тиофанон (бутиротиолактон)	72	[18]

В. Превращение в селенсодержащие гетероциклы

94	Фуран	Селеноводород	450	Селенофен	23	[22]
95	Фуранидин	»	400	Селенофан (тетрагидроселенофен)	54	[22]
96	Тетрагидропиран	»	400	Тетрагидроселенопиран (пенселенофан)	50	[22]

Г. Взаимные превращения гетероциклов

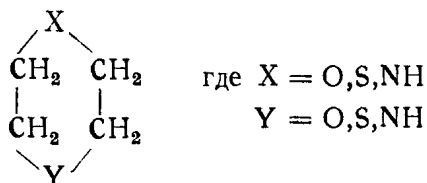
97	Пиррол	Водяной пар	450	Фуран	Качеств. реакция	[9]
98	Тиофен	»	450	»	То же	[9]
99	Пиррол	Сероводород	450	Тиофен	2	[9]
100	Тиофен	Аммиак	450	Пиррол	2,5	[9]
101	Пирролидин	Водяной пар	400	Фуранидин	4	[23]
102	Тиофан	»	400	»	3,5	[23]
103	Пирролидин	Сероводород	400	Тиофан	33	[23]
104	Тиофан	Аммиак	400	Пирролидин	4	[23]
105	Триметилсульфид	Сероводород	350	1,2-Дитиолан (триметилеидисульфид)	Небольшие количества	[24]

Д. Превращение в углеводороды

106	Фуран	Активированный уголь	425	Бутадиен-1, 3	20	[25]
107	Фуранидин	Ацетилен	385	Циклогексадиен и метилциклогексадиен	Небольшое количество	[25]
108	α, α, α', α'-тетраметилфураиниди	Сероводород	320	2,5-Диметилгексадиен 2,4	30	[21]
109	α, α, α', α'-тетраметилфураиниди	В атмосфере азота	350	2,5-Диметилгексадиен-2,4; 2,5-Диметилгексадиен-1,5; цис-и транс-2,5-диметилгексен-2	Небольшие количества	[26]
110	α, α, α', α'-тетраэтилфураиниди	Сероводород	275	3,6-Дизтилоктадиен-3,5	27,5	[21]

Приступая к изучению каталитических превращений окиси этилена, мы ожидали, что окись этилена при взаимодействии с аммиаком и сероводородом в присутствии окиси алюминия будет давать с одной стороны пяти- или шестичленные гетероциклы ароматической природы и с другой— шестичленные гетероциклы насыщенного характера с двумя гетероатомами в 1,4-положении. Последние рассматриваются обычно при родственных им диолах, из которых они получаются: 1,4-диоксан или морфолин приводятся, например, при этиленгликоле или этаноламинах соответственно.

Закономерности изменений свойств шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами в 1,4-положении общей формулы



выводились на основании данных о скорости присоединения к ним различных реагентов: галоидных алкилов — к замещенным пиперазинам; бромцетифенона — к циклическим сульфидам; кислот — к циклическим эфирам [27].

В качестве эталонов для сравнения служили шестичленные гетероциклы насыщенного характера с одним гетероатомом: пиперидин, тетрагидропиран (пентиофан) и тетрагидропиран (окись пентаметилена). Оказалось, что введение второго гетероатома в цикл влияет различным образом на реакционную способность получающегося соединения. Так, например, основные свойства у 1,4-диоксана выражены более ярко, чем у тетрагидропирана (или у диэтилового эфира); реакционная способность N-метилтиазана (тиоморфолина) и N-метилморфолина, содержащих два различных гетероатома, ниже, чем у N-метилпиперидина, хотя последний и содержит только один гетероатом.

Вывод — величина «остаточного сродства» гетероатомов, а следовательно, и реакционная способность молекулы увеличиваются у гетероциклических соединений, содержащих два одинаковых гетероатома.

Изучение спектров комбинационного рассеяния света таких гетероциклов показало, что их спектры весьма близки к спектрам соответствующих соединений с открытой цепью углеродных атомов (1,4-диоксан—диэтиловый эфир; 1,4-дистиан — диэтилсульфид [28]). Молекуле 1,4-тиоксана присуща большая характеристичная частота, чем полностью симметричным молекулам 1,4-диоксана или 1,4-дистиана.

В настоящей работе изучение реакций гетероциклов с двумя гетероатомами в 1,4-положении проводилось по двум направлениям: 1) изучалась возможность получения их каталитическим путем из диолов как простых (например, этиленгликоля), так и более сложных, содержащих в цепи атом кислорода, серы или иминогруппу, и 2) изучалось каталитическое превращение таких гетероциклов с заменой в них атома кислорода иным гетероатомом по реакции, описанной ранее одним из нас [1].

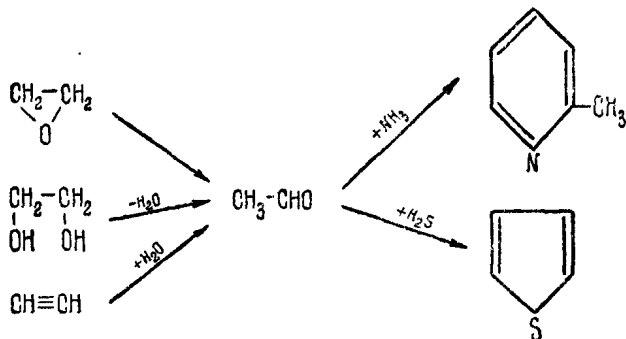
Диолы типа $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (где $\text{X} = \text{O, S, NH}$) образуются при взаимодействии окиси этилена с такими соединениями, содержащими подвижный водород, как вода [29], сероводород [30] и аммиак [31]. Окись этилена является «материнским веществом» таких диолов, а следовательно, и получающихся из них шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами в 1,4-положении. Поэтому мы изучали также возможность непосредственного

получения этих последних из самой окиси этилена при контакте ее с окисью алюминия, а также при взаимодействии с аммиаком и с сероводородом в присутствии этого катализатора.

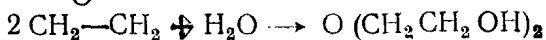
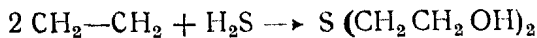
Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что окись этилена, а также этиленгликоль в зависимости от температурных условий реагируют с аммиаком и с сероводородом в присутствии окиси алюминия по двум направлениям: при 200—250° образуются «насыщенные» гетероциклы с двумя гетероатомами в 1,4-положении (диоксан, дитиан, тиоксан), тогда как повышение температуры до 400° приводит к образованию гетероциклических соединений ароматического характера (тиофен, пиридиновые основания). Присоединение к окиси этилена различных веществ — кислот, аммиака и аминов, магнийорганических соединений и др. — общеизвестно: присоединение происходит при обычной температуре, что обусловлено способностью окиси этилена к размыканию цикла по углеродокислородной связи. Известно также, что при повышенной температуре окись этилена способна изомеризоваться в ацетальдегид. Вполне естественно поэтому, что в наших опытах в зависимости от температурных условий окись этилена реагировала как по первому, так и по второму из присущих ей типов реакций.

Сравнение полученных в настоящей работе результатов с имеющимися в литературе данными о реакциях ацетилена и ацетальдегида с сероводородом [32] или с аммиаком [33] в присутствии окиси алюминия при 400° свидетельствует об общем для этих соединений (окись этилена, этиленгликоль, ацетальдегид и ацетилен) направлении реакции, приводящем при 400° к гетероциклическим соединениям ароматической природы.

Поскольку превращение этиленгликоля, окиси этилена и ацетилена в ацетальдегид протекает необратимо, то наиболее вероятным промежуточным веществом при получении из них гетероциклов ароматической природы является ацетальдегид:



При менее высоких температурах (200—250°) реакции окиси этилена с сероводородом и с аммиаком протекают по обычной схеме присоединения, т. е. с раскрытием цикла окиси и образованием диолов, претерпевающих тот-

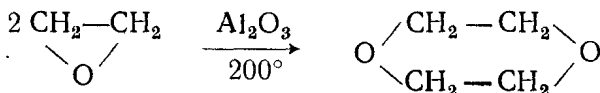


час же каталитическую дегидратацию (при контакте с окисью алюминия) с образованием насыщенных шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами в 1,4-положении.

I. Каталитические превращения окиси этилена в пяти- и шестичленные гетероциклы

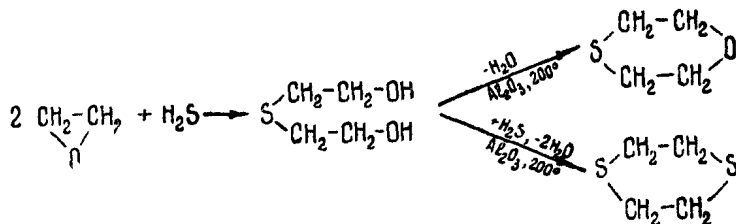
Контактная изомеризация окиси этилена была впервые изучена В. Леонтовичем [34]: в конденсате, полученном при проведении окиси этилена над окисью алюминия при 200—300°, автор обнаружил лишь ацетальдегид. Трудно допустить, однако, чтобы такое реакционноспособное соединение, как ацетальдегид, не претерпевало бы в этих условиях никаких дальнейших изменений. И действительно, позднее А. Е. Чичибабин [32] показал, что уксусный альдегид при контакте его с окисью алюминия при несколько более высокой температуре (400°) дает кротоновый альдегид, смесь углеводородов, а также фуран и его гомологи.

Мы установили, что окись этилена при контакте с окисью алюминия при 200° не только изомеризуется в ацетальдегид, но и димеризуется с образованием диоксана [35]:

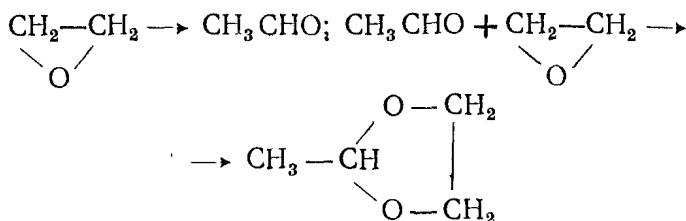


Превращение окиси этилена в диоксан при контакте с окисью алюминия, т. е. в отсутствие катализатора кислотного характера, описано нами впервые.

Взаимодействие окиси этилена с сероводородом при обычной или незначительно повышенной температуре (не выше 60°) приводит к тиодиэтиленгликолю [30]. Можно было ожидать, что при проведении окиси этилена с сероводородом над окисью алюминия при 200—250° образующийся тиодиэтиленгликоль при последующей внутримолекулярной дегидратации даст шестичленный гетероцикл — 1,4-тиоксан, а при совместной дегидратации с сероводородом — 1,4-дитиан:



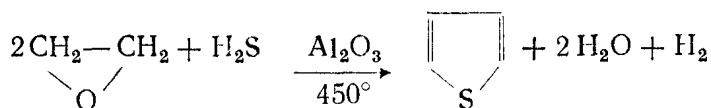
Предположение это оправдалось: из продукта взаимодействия окиси этилена с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 200° мы выделили 1,4-тиоксан и 1,4-дитиан, а также ацетальдегид, диоксан и ацетальдегидэтиленацеталь; образование последнего соединения можно представить следующей схемой [35]:



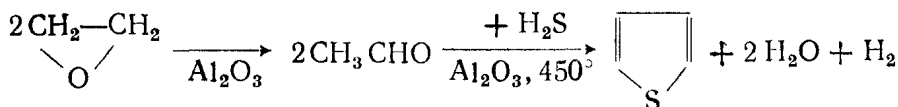
Приведенные выше схемы образования 1,4-тиоксана и 1,4-дитиана из окиси этилена были подтверждены нами получением этих веществ при каталитической дегидратации тиодизэтиленгликоля и при совместной каталитической дегидратации его с сероводородом (см. ниже).

При более высоких температурах окись этилена реагирует с сероводородом в присутствии окиси алюминия по совершенно иному направлению. Уже при 300° наблюдается образование тиофена; выход тиофена увеличивается с повышением температуры и при 450° составляет 5,3% от теоретического, считая на взятую в реакцию окись этилена. Из полученных конденсатов тиоксан и дитиан не могли быть выделены в совершенно чистом состоянии.

Опубликование данных о взаимодействии окиси этилена с сероводородом при 300—450° было задержано нами из-за того, что не было закончено исследование отдельных фракций на содержание в них 1,4-тиоксана и 1,4-дитиана. В это время М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов [36] сообщили о получении ими тиофена взаимодействием окиси этилена с сероводородом над окисью алюминия при 300—450°; оптимальный выход тиофена составлял 6,6%, считая на взятую окись этилена. По мнению авторов, тиофен образуется непосредственно из окиси этилена и сероводорода (т. е. без предварительной изомеризации окиси в ацетальдегид):

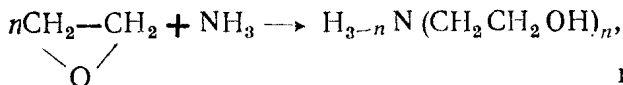


Однако, поскольку окись этилена при контакте ее с окисью алюминия изомеризуется в ацетальдегид, а последний, как это известно из работы А. Е. Чичибабина [32], при реакции с сероводородом в тех же условиях дает тиофен, нам представляется вполне естественным, что тиофен из окиси этилена получается в такой именно последовательности реакций:



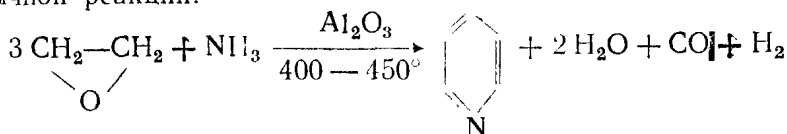
Подтверждение справедливости такой схемы механизма мы получили при изучении реакции окиси этилена с аммиаком.

Как известно [31], взаимодействие окиси этилена с аммиаком (в присутствии воды) при комнатной температуре приводит к смеси этаноламинов:

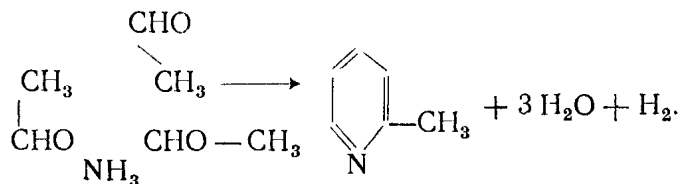


где $n = 1, 2, 3$.

В продукте взаимодействия окиси этилена с аммиаком в присутствии окиси алюминия при 300—350° М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов [37] обнаружили моно- и диэтанол амины; авторы считают, что при 400—450° главным продуктом реакции является пиридин, и представляют образование его схемой, которая отнюдь не разъясняет механизма этой не совсем обычной реакции:



Между тем А. Е. Чичибабин точно установил, что ацетальдегид при взаимодействии его с аммиаком в присутствии окиси алюминия при 300—425° дает смесь только таких гомологов пиридина, которые содержат четное число углеродных атомов (α - и γ -пиколины, альдегидколлиндин и β -коллиндин) и образование которых может быть представлено следующей схемой:



При образовании коллиндинов промежуточным веществом является кротоновый альдегид.

Следует подчеркнуть, что пиридин в продуктах этой реакции обнаружен не был, и фракция, соответствующая ему по температуре кипения, являлась смесью небольших количеств α - и γ -пиколина и вещества неустановленного строения. Образование пиридина происходит при взаимодействии с аммиаком смеси альдегидов — формальдегида и ацетальдегида или акролеина и ацетальдегида [38].

Основываясь на результатах наших работ, мы считали, что окись этилена, вводимая в реакцию с аммиаком в присутствии окиси алюминия при высокой температуре (400—450°), должна прежде всего изомеризоваться в ацетальдегид, а потому конечными продуктами реакции должны быть те же гомологи пиридина с четным числом углеродных атомов, т. е. α - и γ -пиколины и другие, которые получаются из ацетальдегида в аналогичных условиях. Образование пиридина можно представить лишь как результат вторичного процесса — дезалкилирования гомологов пиридина; однако для такого дезалкилирования требуется значительно более высокая температура. Мы поставили серию опытов [39] при 400°, взяв значительно большее количество окиси этилена и применив для разделения продуктов реакции двукратную фракционированную перегонку на колонке мощностью в 25 теоретических тарелок.

При такой разгонке мы не обнаружили пиридина, и попытки выделить его в виде пикрата или иодметилата из незначительной по количеству фракции с т. кип. 113—117° также не привели к положительному результату: после многих перекристаллизаций эти соединения плавильсь значительно ниже температуры плавления соответствующих производных пиридина. Исследование спектра комбинационного рассеяния света указанной фракции также не подтверждало наличия в ней пиридина.

Из продуктов реакции нами были выделены и идентифицированы α - и γ -пиколины, а также альдегидаммиак.

Полученные нами результаты служат наглядной иллюстрацией и подтверждением правильности нашего предположения об «альдегидном механизме» реакции окиси этилена при контакте с окисью алюминия при 400—450°.

Нами было изучено также взаимодействие окиси пропилена и сероводорода в присутствии окиси алюминия. Окись пропилена при контакте с различными катализаторами дегидратации дает большое число продуктов изомеризации и димеризации: ацетон [40], пропионовый альдегид [34], аллиловый спирт [41], диметилдиоксан [42] и другие соединения.

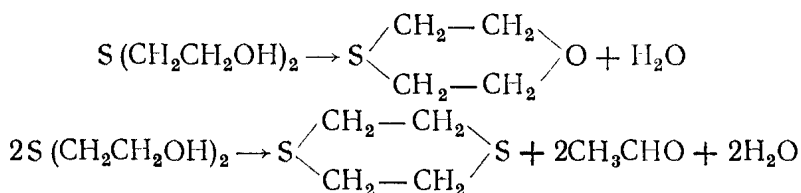
II. Дегидратация некоторых диолов в присутствии окиси алюминия и алюмосиликатного катализатора

В. В. Щекин [46] показал, что дегидратация 1,4-бутандиола протекает с почти количественным выходом фуранидина при простом кипячении диола с алюмосиликатом. Этот способ дегидратации был применен нами к таким диолам, как этиленгликоль, диэтиленгликоль, тиодиэтиленгликоль [47] и диэтаноламин, а также моноэтаноланилин (β -оксиэтиланилин), и в большинстве случаев с хорошими выходами мы получали соответствующие шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами в 1,4-положении.

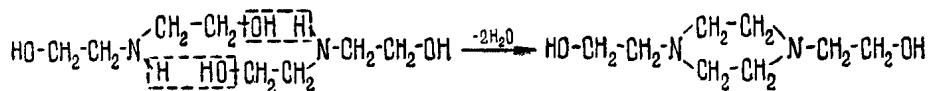
Этиленгликоль даже при длительном (18—24 час.) кипячении его с алюмосиликатным катализатором не претерпевал дегидратации и при повышении температуры отгонялся в неизменном виде.

Диэтиленгликоль при длительном кипячении с алюмосиликатом (20% от веса гликоля) превращался в 1,4-диоксан с очень хорошим выходом (88,5%): дегидратация 0,2 г-мол гликоля при 200° заканчивается в течение 10 час.

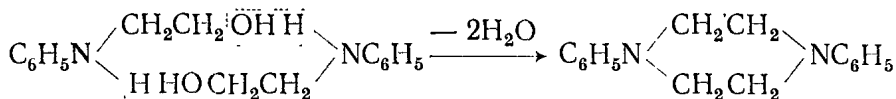
Тиодиэтиленгликоль при нагревании с алюмосиликатом давал 1,4-тиоксан (выход 67,5%), и наряду с ним получался 1,4-дитиан:



К аналогичным продуктам реакции, но с преобладанием 1,4-дитиана, приводит дегидратация тиодиэтиленгликоля над окисью алюминия при 225°. Такое же течение реакции наблюдалось ранее другими авторами при дегидратации тиодиэтиленгликоля бисульфатом калия [48] или серной кислотой [28, 49]. Попытка получить морфолин дегидратацией диэтанолamina в присутствии алюмосиликата привела к совершенно иному результату: вода отщеплялась от двух молекул аминокспирта, и мы получили диоксидиэтилпиперазин с выходом в 40% от теоретического:



Аналогичным путем из β -оксиэтиланилина (также с хорошим выходом) нами был получен N, N'-дифенилпиперазин:



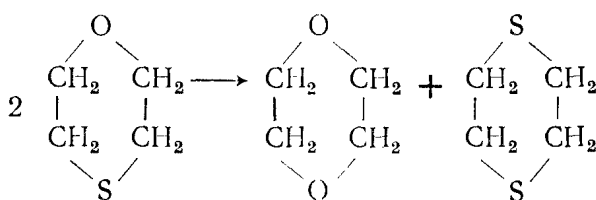
Несомненно, что эту реакцию можно применить для получения соответствующих диарилпиперазинов из замещенных в ядре арилмоноэтанолamines.

Таким образом, применение алюмосиликата в качестве катализатора дегидратации диолов, содержащих в цепи атом кислорода, серы или имино-группу, приводит к получению шестичленных гетероциклических соединений с двумя одинаковыми гетероатомами в 1,4-положении, в чем опреде-

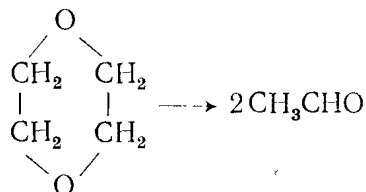
ленно проявляется тенденция к образованию симметрично построенной молекулы.

Мы установили далее, что при дегидратации тиодиэтиленгликоля над окисью алюминия при 225° [50] большая часть тиодиэтиленгликоля превращается в 1,4-дитиан, и образуется лишь небольшое количество 1,4-тиоксана, а также ацетальдегида.

Столь своеобразное поведение тиодиэтиленгликоля побудило нас изучить поведение 1,4-тиоксана при контакте его с Al_2O_3 . При проведении тщательно очищенного 1,4-тиоксана* над окисью алюминия при 200 и 250° в катализате наряду с неизменным тиоксаном был обнаружен также 1,4-дитиан, выход которого составлял 12%. Образование 1,4-дитиана из 1,4-тиоксана происходит, очевидно, за счет диспропорционирования с образованием из двух молекул тиоксана одной молекулы дитиана и одной молекулы диоксана:



Мы не обнаружили диоксана в продукте реакции, но констатировали присутствие ацетальдегида, который образуется из диоксана в этих усло-



виях [51]. Поэтому образование значительного количества 1,4-дитиана при дегидратации тиодиэтиленгликоля над окисью алюминия мы приписываем именно такому диспропорционированию образующегося 1,4-тиоксана, приводящему к симметрично построенным шестичленным гетероциклам с двумя одинаковыми гетероатомами в 1,4-положении.

III. Совместная каталитическая дегидратация этиленгликоля, диэтиленгликоля и тиодиэтиленгликоля с аммиаком и сероводородом

Этиленгликоль. Выше упоминалось, что при нагревании этиленгликоля с алюмосиликатным катализатором дегидратации не происходит и этиленгликоль перегоняется в неизменном виде. При совместной дегидратации этиленгликоля и сероводорода в присутствии Al_2O_3 , как это установлено в нашей работе, выполненной совместно с Э. В. Кухарской [47], этиленгликоль дает те же продукты реакции, что и окись этилена в соответственных условиях: так, из продукта реакции, полученного при 225°, были выделены ацетальдегид, ацетальдегидэтиленацеталь, диоксан, 1,4-тиоксан и 1,4-дитиан; из продукта реакции, полученного при 400°, был выделен тиофен, а в газообразных продуктах реакции обнаружен этилен.

* Спектр комбинационного рассеяния света 1,4-тиоксана указывал, что примеси 1,4-дитиана в нем не содержится.

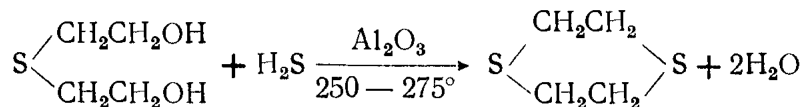
Реакция этиленгликоля с аммиаком при 400° в присутствии Al_2O_3 , как это установлено нами в работе, выполненной совместно с Э. И. Мингулиной [39], протекает совершенно так же, как и с окисью этилена, и приводит к образованию смеси гомологов пиридина, из которых нами выделены и идентифицированы α - и γ -пиколин, а также альдегидаммиак.

Все перечисленные выше соединения получаются из этиленгликоля с меньшими выходами, чем из окиси этилена.

Если допустить, что при дегидратации этиленгликоля образуется окись этилена, то полученные нами результаты вполне объясняются приведенными ранее схемами механизма взаимодействия окиси этилена с аммиаком и с сероводородом.

Д и э т и л е н г л и к о л ь. Мы установили, что при 275—300° в контакте с Al_2O_3 диэтиленгликоль не реагирует с сероводородом с образованием 1,4-тиоксана, и главным направлением реакции является дегидратация диэтиленгликоля с образованием 1,4-диоксана.

Т и о д и э т и л е н г л и к о л ь. При проведении тиодиэтиленгликоля над Al_2O_3 в токе сероводорода гладко получается 1,4-дитиан [52]:



Оптимальная температура для получения 1,4-дитиана таким путем 250—275° (выход 62%); выше 300° выход 1,4-дитиана резко снижается, и наблюдается сильное смолообразование. Если реакцию проводить при 200—225°, то в катализате содержится также 1,4-тиоксан.

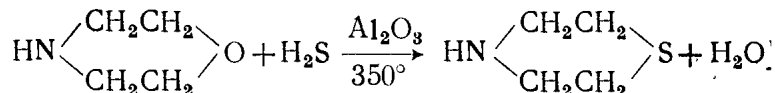
В этих опытах мы находим подтверждение правильности приведенной нами ранее (стр. 206) схемы механизма взаимодействия окиси этилена с сероводородом в присутствии Al_2O_3 при 200° и образования при этом 1,4-тиоксана и 1,4-дитиана из промежуточно образующегося тиодиэтиленгликоля.

IV. Совместная каталитическая дегидратация кислородсодержащих шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами в 1,4-положении и сероводорода

Возможность замены мостикового кислорода в шестичленных гетероциклах с двумя гетероатомами в 1,4-положении изучалась нами на примере двух соединений: 1,4-тиоксана и морфолина.

1,4-Т и о к с а н. При проведении над Al_2O_3 в токе сероводорода при 250° 1,4-тиоксан гладко превращается в 1,4-дитиан (выход 67%) [52]. Оптимальная температура такого превращения (250°) значительно ниже оптимальной температуры превращения кислородсодержащих гетероциклов с одним гетероатомом (350—400°).

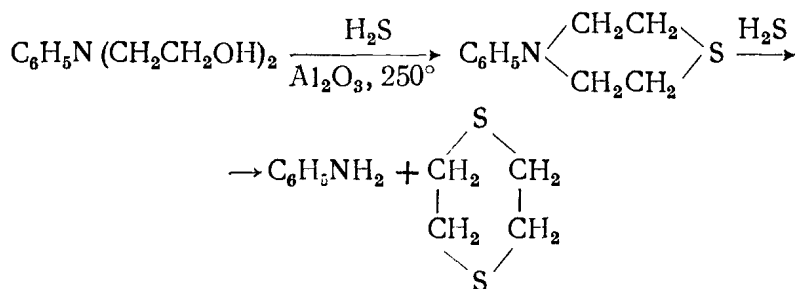
М о р ф о л и н. Взаимодействие морфолина с сероводородом в присутствии Al_2O_3 при 350°, изученное одним из нас в сотрудничестве с Е. П. Смысловой [53], приводит к образованию лишь небольших количеств тиоморфолина (тиазана), идентифицированного в виде его хлоргидрата:



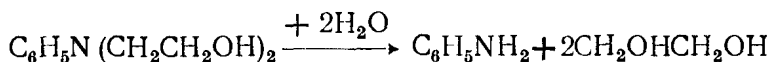
При взаимодействии с аммиаком и с анилином в этих же условиях морфолин превращается в пиперазин (7%) и соответственно в N-фенилпиперазин (11%).

Реакции тиоксана и морфолина, а также диэтиленгликоля и тиодиэтиленгликоля с сероводородом иллюстрируют преимущественное образование насыщенных и полностью симметричных шестичленных гетероциклов с двумя одинаковыми гетероатомами в 1,4-положении; подтверждение этому можно найти также в образовании полностью симметричного диоксидиэтилпиперазина при дегидратации диэтанолamina.

Н-Фенилдиэтанолaмин (диоксидиэтилaнилин). При взаимодействии **Н-фенилдиэтанолamina** с сероводородом в присутствии Al_2O_3 при 250° мы рассчитывали получить **Н-фенилтиазан**. Однако продукт реакции содержал лишь анилин и незначительное количество 1,4-дитиана. Образование 1,4-дитиана мы представляем себе как вторичный процесс — замены атома азота на серу при действии сероводорода на образующийся **Н-фенилтиазан***, процесс, обусловленный тенденцией к образованию более устойчивой симметричной молекулы с двумя одинаковыми гетероатомами в 1,4-положении:



Возможно также, что исходный аминспирт гидролизуется в этих условиях, давая анилин и этиленгликоль:



Как указывалось выше, этиленгликоль при взаимодействии его с сероводородом образует 1,4-дитиан. Поскольку мы наблюдали образование значительных количеств анилина из **Н-фенилдиэтанолamina** при проведении его над окисью алюминия при 250° , то и такая схема образования дитиана представляется вероятной.

Экспериментальная часть

I. Взаимодействие окиси этилена с сероводородом**

250° . 200 г окиси этилена проводились над окисью алюминия в токе сероводорода. Получено 150 г катализата (водный раствор—74,5 г; масло—75,5 г). При перегонке водного и масляного слоев катализата было выделено:

1) 5,6 г ацетальдегида [т. кип. $20-22^\circ$ (765 мм); т. пл. *n*-нитрофенилгидразона: 128°];

2) 3,4 г 1,4-диоксана [т. кип. $100-101^\circ$ (765 мм); n_D^{20} 1,4216, d_4^{20} 1,0322];

* Согласно данным В. В. Коршака [54], **Н-фенилтиазан** разлагается при температурах, превышающих 190° .

** Взаимодействие окиси этилена с сероводородом при 200° описано нами ранее [35].

3) 2,5 г фракции, соответствующей по температуре кипения 1,4-тиоксану [т. кип. 52—55° (13 мм), n_D^{20} 1,5052, d_4^{20} 0,9910];

4) 2,9 г фракции, соответствующей по температуре кипения 1,4 дитиану [т. кип. 95—115° (50 мм)].

300°. Из 170 г окиси этилена получено 113 г катализата (водный раствор—57 г; масло—56 г). При перегонке выделено:

5,3 г ацетальдегида (т. кип. 20—22°), 5,8 г фракции с т. кип. 70—93° и 3,2 г фракции с т. кип. 93—110° (740 мм).

Из фракции с т. кип. 93—110° при последующей фракционировке ее выделить диоксан не представилось возможным.

Из фракции с т. кип. 70—93° при повторной перегонке ее над натрием было выделено 2,4 г вещества с т. кип. 81—83°, n_D^{20} 1,5013, дававшего с изатином и серной кислотой индофениновую реакцию и представлявшего собой тиофен. Полученный из него α -хлормеркуртиофен после перекристаллизации из спирта плавился при 182°.

Л и т е р а т у р н ы е д а н н ы е д л я α -х л о р м е р к у р т и о ф е н а: Фольгард [55]: т. пл. 183°.

Выход тиофена: 1,4%, считая на взятую в реакцию окись этилена; 4,3% от веса маслянистого слоя катализата.

Во фракциях, соответствующих по температуре кипения тиоксану (2,4 г; т. кип. 67—75° при 50 мм) и дитиану (1,8 г; т. кип. 100—120° при 50 мм), присутствие этих соединений доказать не удалось.

350°. Из 210 г окиси этилена получено 110 г катализата (вода—54 г; масло—56 г). Фракционированной перегонкой легкокипящих отгонов водного и маслянистого слоя получено 5,5 г фракции с т. кип. 80—90°, при последующей перегонке которой над натрием было получено 4,1 г тиофена;

т. кип. 82—84,5° (758 мм), n_D^{20} 1,5166; d_4^{20} 1,0690,

т. пл. α -хлормеркуртиофена (из спирта): 183°.

Выход тиофена: 2,0%, считая на взятую окись этилена, и 7,2% от веса маслянистого слоя.

400°. Из 160 г окиси этилена получено 92 г катализата (вода—46 г, масло—46 г). Фракционированной перегонкой над натрием получено 7,8 г тиофена; т. кип. 82—84° (751 мм), n_D^{20} 1,5209, d_4^{20} 1,0620. Т. пл. α -хлормеркуртиофена: 182—183°.

Выход тиофена: 5,1%, считая на взятую окись этилена, и 17% от веса маслянистого слоя катализата.

450°. Из 220 г окиси этилена получен мутный катализат, который был подвергнут перегонке с перегретым водяным паром. Маслянистый слой экстрагировался затем эфиром, высушивался и после отгонки эфира фракционировался. Получено 11,2 г тиофена с т. кип. 83—84° (756 мм); n_D^{20} 1,5236; d_4^{20} 1,0490.

Т. пл. α -хлормеркуртиофена: 183°.

Выход тиофена: 5,3%, считая на взятую окись этилена.

II. В з а и м о д е й с т в и е о к и с и п р о п и л е н а с с е р о в о д о р о д о м в п р и с у т с т в и и о к и с и а л ю м и н и я

400°. Из 212 г окиси пропилена было получено 106 г катализата (вода—55 г, масло—51 г). При перегонке маслянистой жидкости (высушенной сплавленным едким натром) из колбы с дефлегматором были выделены следующие фракции: I—т. кип. 40—125°—3,5 г; II—т. кип. 125—165°—23,5 г; III—т. кип. 165—250°—10,0 г; остаток 12 г.

Из второй фракции при перегонке на колонке мощностью в 18 теоретических тарелок были выделены: фракция с т. кип. до 136,5° — 3,5 г и фракция с т. кип. 136,5—139° (754 мм) — 15,6 г.

Фракция с т. кип. 136,5—139,5° имела запах ароматического углеводорода и не давала реакций на сульфид и меркаптан. После новой перегонки над натрием: т. кип. 137,5—139,5° (750 мм); n_D^{20} 1,5102, d_4^{20} 0,9760.

После меркурирования сулемой, отделения хлормеркуроединения, отмывки его спиртом и разложения соляной кислотой был получен 2,4-диметилтиофен, обладавший следующими константами:

т. кип. 138,5° (758 мм); n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 0,9889.

4,990 мг вещ.: 11,762 мг CO₂; 3,452 мг H₂O, 4,290 мг SO₄

4,290 мг вещ.: 10,120 мг CO₂; 2,965 мг H₂O, 3,685 мг SO₄

Найдено %: С 64,34, 64,38; Н 7,74, 7,73; S 28,70; 28,67

C₈H₈S. Вычислено %: С 64,23; Н 7,20; S 28,56

С изатином и серной кислотой вещество давало буро-красное окрашивание. С сулемой выпадал белый кристаллический осадок, который после перекристаллизации из спирта плавился при 138°.

Литературные данные о константах изомерных диметилтиофенов приводятся в табл. 2.

225°. Окись пропилена проводилась над окисью алюминия в токе сероводорода. Для более полного удаления продуктов реакции после окончания опыта через реакционную трубку пропускался ток азота при одновременном повышении температуры на 30°.

Т а б л и ц а 2

Константы изомерных диметилтиофенов

Название	Т. кип. в °С	n	d	Т. пл. хлор- меркуртио- фенов в °С	Лит. ссылка
2,3-Диметилтиофен	140,2—141,2	n_D^{20} 1,5192	1,0021	214	[56,57]
2,4-Диметилтиофен	137—138	—	0,9956	138—139	[58,57]
2,5-Диметилтиофен	136,5—137,5	n_D^{19} 1,5141	0,9855	214	[57,59]
3,4-Диметилтиофен	144—146	n_D^{25} 1,5181	0,994	137	[57,60]

Из 225 г окиси пропилена было получено 137 г катализата (водная часть—53 г; масло—84 г). Погон, полученный при перегонке водного слоя, высушивался и присоединялся к погону, отобранному до 190° из маслянистого слоя катализата.

При последующей разгонке на колонке мощностью в 18 теоретических тарелок было выделено 4,3 г фракции с т. кип. 47—135°, 9 г фракции с т. кип. 135—141° и 4,6 г фракции с т. кип. 141—190°.

После повторной перегонки фракции с т. кип. 135—141° и перегонки над натрием было получено 7,2 г фракции с т. кип. 138—140° (762 мм), n_D^{20} 1,5033 и d_4^{20} 0,9304, обладавшей почти чистым запахом ароматического углеводорода.

Реакция на меркаптан отрицательная.

Содержание серы (26,2%) на 2,35% меньше, чем требуется для диметилтиофена, содержание углерода (66,06%)— на 2,2% больше.

Реакции, данные анализа, а также константы полученной фракции позволили предположить, что в ней содержится 2,4-диметилтиофен наряду с другим веществом, повидимому, углеводородом.

Меркурированием было получено хлормеркуроединение, которое после отмывки спиртом и перекристаллизации из спирта плавилось при 138°.

Проба смешанного плавления с меркурированным 2,4-диметилтиофеном, полученным в предыдущем опыте, депрессии не обнаружила и плавилась при 138°.

Таким образом, и при 225° из окиси пропилена и сероводорода при контакте их с Al_2O_3 образуется небольшое количество 2,4-диметилтиофена.

III. Дегидратация диэтанолamina и N-фенилэтанолamina под действием алюмосиликатного катализатора

1. Дегидратация диэтанолamina. 27 г диэтанолamina [т. кип. 154—155° (10 мм); n_D^{20} 1,4788; d_4^{20} 1,0986] и 9 г алюмосиликатного катализатора крекинга нагревались в колбе с обратным холодильником на масляной бане при 230—250° (термометр в жидкости) в течение 20 часов. По охлаждении реакционная масса разбавлялась метиловым спиртом и отделялась от катализатора. После отгонки спирта и перегонки остатка в вакууме был получен погон с т. кип. 157—169° (5—6 мм), который закристаллизовывался уже в отводной трубке колбы.

Всего было получено 8,6 г кристаллического вещества (выход 41%), которое после перекристаллизации из абсолютного спирта плавилось при 134,5° и представляло собой диоксидиэтилпиперазин.

Литературные данные для диоксидиэтилпиперазина: Пиман [61]: т. пл. 134°, т. кип. 24° (50 мм), Поллард [62]: т. пл. 135°.

3,770 мг вещ.: 7,560 мг CO_2 ; 3,505 мг H_2O

4,045 мг вещ.: 8,130 мг CO_2 ; 3,795 мг H_2O

Найдено %: С 54,81, 54,85; Н 10,41, 10,47

$C_8H_{18}O_2N_2$. Вычислено %: С 55,09; Н 10,40.

5,960 мг вещ.: 0,815 мл N_2 (24°, 768 мм)

5,280 мг вещ.: 0,717 мл N_2 (23°, 768 мм)

Найдено %: N 15,88; 15,83

$C_8H_{18}O_2N_2$. Вычислено %: N 16,14.

Дегидратация N-фенилэтанолamina. 27,4 г (0,2 г-мол) N-фенилэтанолamina нагревались с 5,4 г алюмосиликатного катализатора крекинга на масляной бане в течение 5 час.; при остывании реакционная масса нацело затвердела. Сырой продукт реакции плавился при 145°; после перекристаллизации из спирта вещество плавилось при 163° и представляло собой N,N'-дифенилпиперазин. Пикрат (из спирта) — желтые иглы: т. пл. 172—173°.

Литературные данные для дифенилпиперазина: Поллард [45]: т. пл. 163,5° — 164,5°.

5,290 мг вещ.: 0,699 мл N_2 (22°, 752 мм)

5,750 мг вещ.: 0,752 мл N_2 (21°, 751 мм)

Найдено %: N 15,13, 15,12

$C_{16}H_{18}N_2$. Вычислено %: N 14,98

IV. Взаимодействие N-фенилдиэтанолamina с сероводородом в присутствии окиси алюминия.

N-Фенилдиэтанолamin получался по методике В. В. Коршака и Ю. А. Стрелихева [54]. Из 54 г окиси этилена и 55,3 г анилина было

получено 88,2 г N-фенилдиэтанолamina (выход 82% от теоретического), т. кип. 204—206° (22 мм). Т. пл. 56—57°, т. пл. пикрата (из спирта) 121°.

Всего в реакцию с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 250° было введено 60 г N-фенилдиэтанолamina (по 10 г в каждом опыте). Маслянистый слой катализата (28 г) был отделен от воды, промыт водой, щелочью, снова водой и высушен сплавленным едким кали. При перегонке продукта реакции в вакууме были выделены следующие фракции: I—т. кип. 65—70° (7 мм) — 9,6 г; II — т. кип. 70—130° (7 мм) — 10,0 г; III — т. кип. 130—145° (7 мм) — 2,5 г; остаток 2,0 г.

Первая фракция перегонялась вновь при 182—183° (768 мм), имела n_D^{20} 1,5712 и d_4^{20} 1,0330 и представляла собой анилин, содержащий, однако, примесь другого вещества. При обработке этой фракции соляной кислотой (1:1) небольшая часть фракции не растворилась в кислоте, была отделена и после суточного стояния закристаллизовалась. Кристаллы (0,4 г), отжатые на пористой пластинке, плавилась при 104—105° и обладали характерным запахом дитиана.

После возгонки кристаллы плавилась при 109,5° и представляли собой 1,4-дитиан. Проба смешанного плавления с чистым 1,4- дитианом депрессии не обнаружила: т. пл. 109,5°.

Анилин, выделенный из солянокислой соли его, перегонялся при 182—184°; n_D^{20} 1,5822, d_4^{20} 1,0620; ацетанилид, полученный действием уксусного ангидрида, плавился при 112° и не давал депрессии температуры плавления с чистым ацетанилидом.

Выводы

1. Изучены реакции каталитической дегидратации и совместной дегидратации с аммиаком и с сероводородом окиси этилена и этиленгликоля в контакте с окисью алюминия и установлена глубокая аналогия в химическом поведении этих соединений.

2. Установлено, что общим для этих соединений механизмом реакции является предварительная изомеризация в ацетальдегид при более высокой температуре (400°) и промежуточное образование диолов с атомами кислорода, серы или иминогруппой в цепи при менее высокой температуре (200—225°).

В первом случае продуктами реакции являются гетероциклы ароматической природы — тиофен (диметилтиофен из окиси пропилена), пиридиновые основания, во втором — шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами в 1,4-положении.

3. Показано, что дегидратация различных диолов нагреванием их с алюмосиликатным катализатором дает хорошие выходы шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами в 1,4-положении (диоксан, тиоксан, дитиан, диоксидиэтилпиперазин, дифенилпиперазин).

4. Показано, что совместная каталитическая дегидратация с сероводородом некоторых диолов, содержащих в углеродной цепи атом кислорода, серу или иминогруппу, приводит к шестичленным гетероциклам с двумя гетероатомами в 1,4-положении.

5. Показана сравнительно большая устойчивость симметричных шестичленных гетероциклов с двумя одинаковыми гетероатомами в 1,4-положении.

Литература

1. Ю. К. Юрьев. Превращение кислородсодержащих гетероциклов в циклы с иными гетероатомами и в углеводороды. Монография. Уч. Зап. МГУ, **79** (1945), издание МГУ.
2. Ю. К. Юрьев. ЖОХ, **6**, 972 (1936); Ber., **69**, 440 (1936); Ю. К. Юрьев и П. М. Ракитин. ЖОХ, **7**, 485 (1937); Ber., **69**, 2492 (1936); Ю. К. Юрьев и В. А. Тронова. ЖОХ, **10**, 31 (1940).
3. Ю. К. Юрьев. ЖОХ, **8**, 1931 (1938).
4. Ю. К. Юрьев, Л. Е. Александров, А. В. Арбатский, В. М. Каратаев, И. К. Коробицина и М. А. Прянишникова. ЖОХ, **19**, 1730 (1949).
5. Ю. К. Юрьев, З. Я. Букшпан, Н. А. Львова и В. А. Тронова. ЖОХ, **11**, 1128 (1941).
6. Ю. К. Юрьев. ЖОХ, **9**, 153 (1939); Ю. К. Юрьев и И. К. Коробицина. ЖОХ, **21**, в печати (1951).
7. Ю. К. Юрьев. ЖОХ, **7**, 267 (1937); Ber., **69**, 1944 (1936).
8. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицина и М. И. Кузнецова. ЖОХ, **20**, 1493 (1950).
9. Ю. К. Юрьев. ЖОХ, **6**, 1669 (1936); Ber., **98**, 1002 (1936).
10. Ю. К. Юрьев. ЖОХ, **8**, 116 (1938).
11. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева и А. И. Карташевский. ЖОХ, **21** (в печати).
12. Ю. К. Юрьев, Т. Б. Дубровина и Е. П. Трегубов. ЖОХ, **16**, 844 (1946).
13. Ю. К. Юрьев и М. Д. Прокина. ЖОХ, **7**, 1868 (1937); Ю. К. Юрьев и В. А. Тронова. ЖОХ, **10**, 31 (1940).
14. Ю. К. Юрьев и Г. А. Минкина. ЖОХ, **7**, 2945 (1937).
15. Ю. К. Юрьев, В. И. Базан, А. Н. Есафова, С. М. Селиверстова и С. И. Черняхвер. ЖОХ, **10**, 1839 (1940).
16. Ю. К. Юрьев и И. П. Грагеров. ЖОХ, **20**, 171 (1950).
17. Ю. К. Юрьев, Е. Я. Первова и В. А. Сазонова. ЖОХ, **9**, 590 (1939).
18. Ю. К. Юрьев, Е. Г. Вендельштейн и Л. А. Зиновьева. Уч. Зап. МГУ, **132**, 224 (1950).
19. Ю. К. Юрьев и И. П. Грагеров. ЖОХ, **19**, 724 (1949).
20. Ю. К. Юрьев, В. И. Гусев, В. А. Тронова и П. П. Юрилин. ЖОХ, **11**, 344 (1941).
21. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева и А. А. Дербенева. Уч. Зап. МГУ, **132**, 216 (1950).
22. Ю. К. Юрьев. ЖОХ, **16**, 861 (1946).
23. Ю. К. Юрьев и А. А. Бугоркова. ЖОХ, **19**, 720 (1949).
24. Ю. К. Юрьев и И. С. Леви. ДАН, **73**, 953 (1950).
25. Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, М. Я. Кузнецова и Е. Г. Новосадова. ЖОХ, **17**, 131 (1947).
26. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева и П. А. Акишин. Вестник МГУ № 12 (1951).
- 26a. Ю. К. Юрьев и Н. Г. Медовщиков. ЖОХ, **9**, 628 (1939).
27. H. Clarke. J. Chem. Soc., **101**, 1788 (1912).
28. L. Medard. J. Chim. Phys., **33**, 621 (1936).
29. C. Matignon, H. Mougeau e. M. Dode. Bull. Soc. chim., (5), 1, 1308 (1934).
30. A. E. Чичибабин и М. А. Бестужев. С. г., **200**, 242 (1935); C. Ne-nitzesku u. N. Scarlatesku. Ber., **68**, 587 (1935).
31. A. Würtz. Lieb. Ann., **113**, 255 (1860); L. Knorr. Ber., **30**, 909 (1897); К. А. Красусский. ЖРХО, **40**, 155 (1908); ЖОХ, **6**, 460 (1936).
32. A. E. Чичибабин. ЖРХО, **47**, 703 (1915); **54**, 611 (1923); А. Е. Чичибабин и О. С. Багдасарьянц. J. rg. Ch., (2), **108**, 200 (1924).
33. A. E. Чичибабин, П. А. Мошкин и Л. С. Тяжелова. ЖРХО, **54**, 413 (1923); Герм. пат. 523602; Zbl., **1931**, I, 3723.
34. В. Леоитович. ЖРХО, **37**, 606 (1908).
35. Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий. ДАН, **63**, 285 (1948).
36. М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов. Ж. Пр. Х., **21**, 995 (1948).
37. М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов. Ж. Пр. Х., **20**, 630 (1947).
38. A. E. Чичибабин и М. П. Опарина. ЖРХО, **54**, 601 (1923).
39. Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий и Э. И. Мингулина. ДАН, **74**, 87 (1950).

40. Англ. пат. 354388; Zbl., 1931, II, 2932.
41. Ам. пат. 1917179; Zbl., 1933, I, 2747.
42. Герм. пат. 570674; Zbl., 1933, I, 2610.
43. М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов. Уч. Зап. Горьковского ун-та, **15**, 113 (1949).
44. П. П. Шорыгин и В. Н. Белов. ЖОХ, **5**, 1707 (1935).
45. Rindfusz a. Nagpask. J. Am. Soc., **42**, 1720 (1920); J. Vaip a. C. Pollard. J. Am. Soc., **61**, 532 (1939).
46. В. В. Щекин. Диссертация, М., 1948.
47. Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий и Э. В. Кухарская. ДАН СССР, **68**, 541 (1949).
48. E. Fromm u. B. Ungar. Ber., **56**, 2286 (1923).
49. H. Herworth. J. Chem. Soc., **119**, 1255 (1921).
50. Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий. ДАН, **68**, 717 (1949).
51. Р. Д. Оболенцев и Н. Н. Грязев. ДАН, **73**, 319 (1950).
52. Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий. ДАН, **67**, 863 (1949).
53. Е. П. Смыслова. Дипломная работа, МГУ, 1946.
54. В. В. Коршак и Ю. А. Стрелихсев. ЖОХ, **14**, 312 (1944).
55. J. Volhard. Lieb. Ann., **267**, 172 (1892).
56. A. Sheppard. J. Am. Soc., **54**, 2951 (1932).
57. W. Steinkopf u. M. Bauermeister. Lieb. Ann., **403**, 50 (1914); W. Steinkopf. Lieb. Ann., **424**, 23 (1920).
58. Н. Д. Зелинский. Избр. труды акад. Н. Д. Зелинского, изд. АН СССР, т. I, 1941, стр. 99.
59. C. Paal. Ber., **18**, 2251 (1885); H. Ruffi. Ber., **20**, 1746 (1887); R. Meyer u. H. Wesche. Ber., **50**, 429 (1917).
60. Н. Д. Зелинский. Ber., **21**, 1835 (1888); Избр. труды акад. Н. Д. Зелинского, изд. АН СССР, т. I, 1941, стр. 117.
61. F. Putha. J. Chem. Soc., **93**, 1793 (1908).
62. D. Adelson, L. Mc. Dowell a. C. Pollard. J. Am. Soc., **57**, 1988 (1935).

Ю. К. ЮРЬЕВ и Е. Г. ВЕНДЕЛЬШТЕЙН

ПРЕВРАЩЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОРОД-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

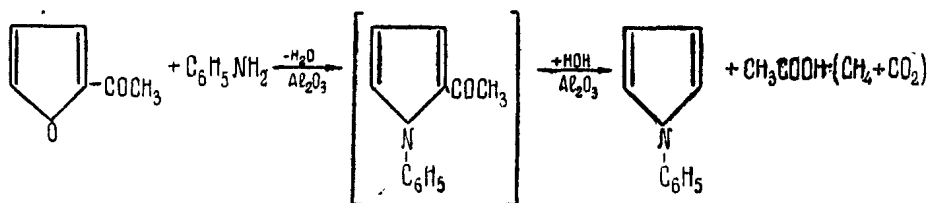
ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРИЛОВОГО СПИРТА В АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ; НЕОБРАТИМЫЙ КАТАЛИЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ Δ^2 -ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА

Каталитическое превращение кислородсодержащих гетероциклических соединений в циклы с иными гетероатомами—азотом, серой, селеном, открытое одним из нас, изучалось на большом числе соединений рядов фурана, фуранидина (тетрагидрофурана), Δ^2 -дигидропирана и тетрагидропирана, не содержащих функциональных групп [1]. А между тем, замещение атомов водорода в α -положении этих циклов на оксиметильную, карбонильную или карбалдоксильную группу должно ослаблять прочность связи мостикового кислорода циклов и облегчать замену его иминогруппой или серой.

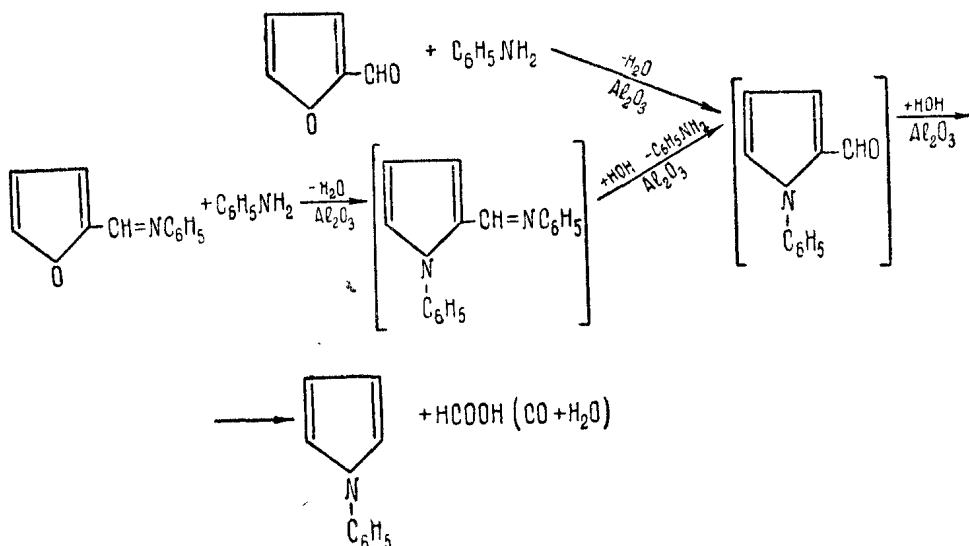
Мы изучили каталитические превращения фурилового и тетрагидрофурилового спиртов, α -ацетофурана, фурфуурола и фурфурилиденанилина, метиловых эфиров пирослизевой и тетрагидропирослизевой кислот и установили, что эти функциональные производные фурана и фуранидина (тетрагидрофурана) ведут себя различно в зависимости от природы функциональной группы.

Так, при взаимодействии α -ацетофурана с анилином в присутствии окиси алюминия при 400, 420, 450 и 475° вместо ожидаемого N-фенил- α -ацетопиррола получается N-фенилпиррол (при 400° выход достигает 29% от теоретического) [2].

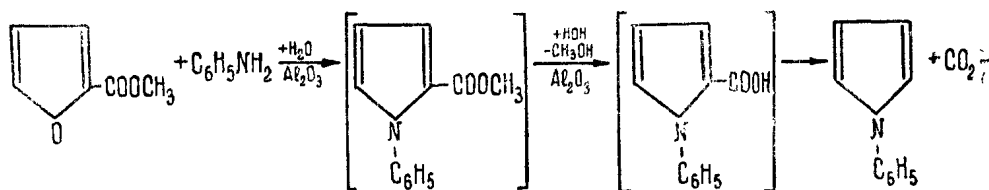
Замена ацильной группы на водород в α -ацетофуране или, что вероятнее, в образующемся N-фенил- α -ацетопирроле могла иметь место только при гидролитическом расщеплении кетона. Поскольку в газообразных продуктах реакции содержались двуокись углерода и метан — продукты разложения уксусной кислоты, — то механизм образования N-фенилпиррола из α -ацетофурана и анилина можно представить следующей схемой:



Взаимодействие фурфуrolа и анилина, а также фурфурилиденанилина и анилина в аналогичных условиях привело к образованию N-фенилпиррола и высококипящих продуктов уплотнения [2]. Течение этих реакций, очевидно, аналогично предыдущей:

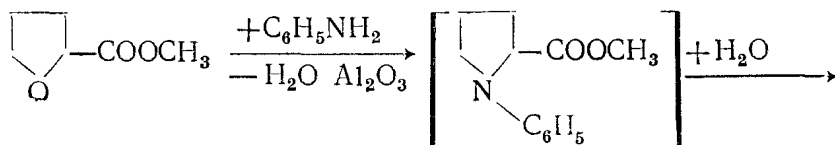


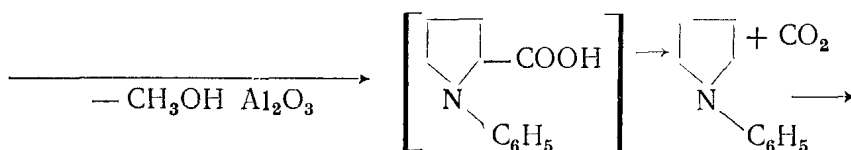
При взаимодействии метилового эфира пироглиевой кислоты с анилином при 190, 220, 250 и 300° получался лишь анид пироглиевой кислоты; при 350, 400 и 475° получался N-фенилпиррол [3] (а не метиловый эфир N-фенилпиррол- α -карбоновой кислоты), а также имело место обильное выделение двуокиси углерода и образование фурана:



При 400° выход N-фенилпиррола достигал 35% от теоретического, т. е. был выше, чем при получении N-фенилпиррола из фурана и анилина при более высокой температуре (24% при 465°). Лучший выход N-фенилпиррола при получении его из более сложного вещества, но в более мягких температурных условиях, служит яркой иллюстрацией ослабления прочности связи мостикового кислорода фуранового цикла под влиянием карбоксильной группы, стоящей у α -углеродного атома цикла.

Метиловый эфир тетрагидропироглиевой кислоты при взаимодействии его с анилином в присутствии окиси алюминия при 360° давал N-фенилпирролидин (а не метиловый эфир N-фенилпирролидин- α -карбоновой кислоты) [4].



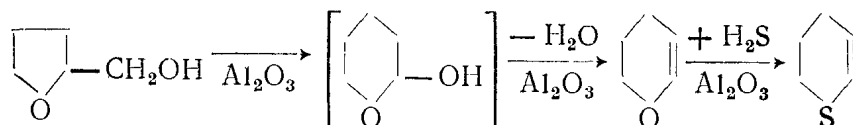


Выход N-фенилпирролидина (13%) небольшой, очевидно, вследствие малой устойчивости как самого эфира, так и промежуточных продуктов реакции — метилового эфира N-фенилпирролидин- α -карбоновой кислоты и в особенности N-фенилпирролидин- α -карбоновой кислоты.

Способность тетрагидропирролидиновой кислоты к декарбонизации с образованием фуранидина была установлена отдельным опытом.

Таким образом, α -ацетофуран, фурфурол, фурфуриленанилин и метиловые эфиры пирролидиновой и тетрагидропирролидиновой кислот претерпевали не только замену мостикового кислорода фуранового или фуранидинового циклов — реакцию, являющуюся, по нашему мнению, первой из ряда реакций, составляющих сложный процесс каталитического превращения этих соединений. Эта реакция сопровождалась также заменой на водород стоящих у α -углеродного атома функциональных групп — карбонильной, азотиновой, карбалкоксильной.

Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 300—350° приводило к Δ^2 -дигидротиопирану [5]. Образование Δ^2 -дигидротиопирана в этой реакции является результатом сложного процесса — предварительной изомеризации пятичленного тетрагидрофурилового спирта в шестичленный гетероциклический спирт — α -окситетрагидропиран, дегидратации этого спирта с образованием Δ^2 -дигидропирана и превращения последнего в Δ^2 -дигидротиопиран:

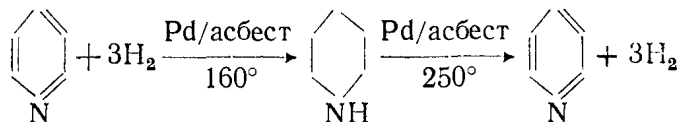


Δ^2 -Дигидротиопиран, как это было показано ранее одним из нас, — с хорошим выходом получается непосредственным превращением Δ^2 -дигидропирана при воздействии на него сероводорода в присутствии окиси алюминия [6].

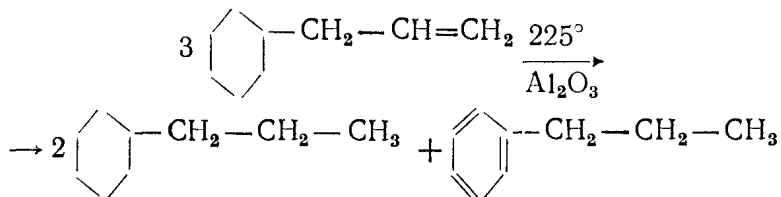
Что касается возможности получения Δ^2 -тетрагидропиридина из Δ^2 -дигидропирана, то следует заметить, что такая попытка потерпела неудачу вследствие нестойкости Δ^2 -тетрагидропиридина в описываемых условиях. Нестойкость Δ^2 -тетрагидропиридина в условиях каталитического превращения гетероциклических соединений обуславливается прежде всего тем, что это соединение по своей природе является аналогом неполного гидрида ароматического углеводорода — циклогексена, наиболее характерной реакцией которого является необратимый катализ Н.Д. Зелинского. Даже при обыкновенной температуре необратимый катализ циклогексена протекает почти нацело, хотя и значительно медленнее, чем при нагревании, когда однократным проведением над палладиевой чернью при 90° циклогексен нацело превращается в смесь бензола и циклогексана [7]. Δ^2 -Тетрагидропиридин — неполный гидрид обладающего ароматическими свойствами пиридина — мог в момент своего образования при высокой температуре и контакте с окисными катализаторами пре-

терпевать необратимый катализ Зелинского и превращаться в смесь пиридина и пиперидина.

Возможность гладкого каталитического гидрирования пиридина и дегидрирования гексагидропиридина (пиперидина) была показана ранее Н. Д. Зелинским и П. П. Борисовым [8]:

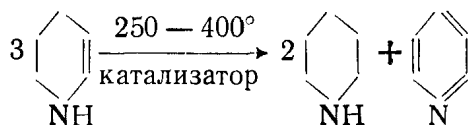


Возможность необратимого катализа шестичленных циклических углеводородов с двойной связью в боковой цепи под действием окисных катализаторов была показана Р. Я. Левиной [9]:



Поэтому следовало ожидать, что при взаимодействии тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии катализатора Δ^2 -тетрагидропиридин хотя и должен образовываться, но в отличие от Δ^2 -дигидропирана не должен содержаться в конечных продуктах реакции, так как, претерпевая необратимый катализ, будет превращаться в смесь пиперидина и пиридина.

И действительно, в настоящей работе, посвященной изучению взаимодействия тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии различных катализаторов, установлено, что необратимый катализ Δ^2 -тетрагидропиридина имел место, так как продуктом реакций, проводимых при $250 - 400^\circ$, являлась смесь пиперидина и пиридина, причем количественное соотношение компонентов смеси составляло 2:1, как этого требует уравнение реакции:



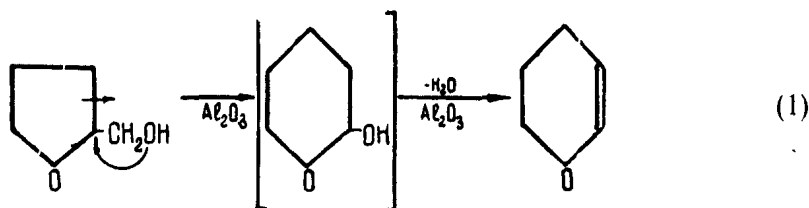
Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с аммиаком изучалось в присутствии алюмосиликатного катализатора очистки при $250, 300, 400, 450$ и 500° , в присутствии алюмосиликатного катализатора крекинга и окиси алюминия при 400° , а также в присутствии окиси хрома на окиси алюминия (20% окиси хрома) при $400, 450, 520$ и 580° .

Интересно отметить, что при одинаковых температурах качественный состав продуктов реакции, получаемых над различными катализаторами, был одним и тем же: при 400° получалась смесь пиперидина и пиридина (в отношении 2:1), при 450° и более высоких температурах — пиридин.

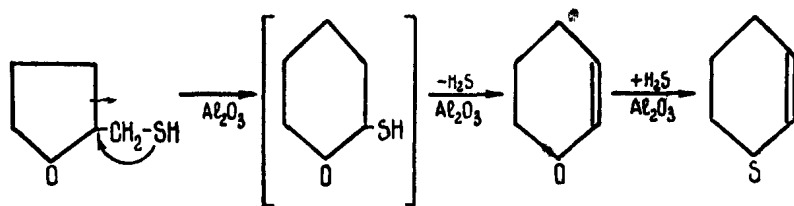
Образование пиперидина и пиридина при совместной каталитической дегидратации тетрагидрофурилового спирта с аммиаком указывает на то, что процесс протекал в несколько стадий.

Первой стадией являлась, очевидно, дегидратация тетрагидрофурилового спирта с образованием дигидропирана. Образование дигидропирана из те-

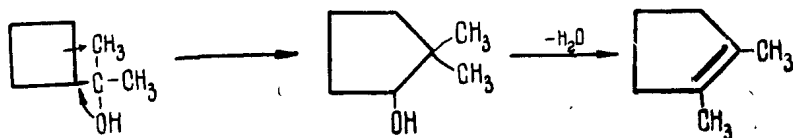
трагидрофурилового спирта в присутствии окисных катализаторов описано в литературе неоднократно [10]. Однако эта первая стадия реакции заслуживает быть отмеченной, так как в отличие от Поля [10] мы полагаем, что она протекает по иному пути, и промежуточным соединением в ней является продукт изомеризации пятичленного тетрагидрофурилового спирта в шестичленный — α -окситетрагидропиран (а не продукт дегидратации — метилентетрагидрофуран), который с потерей воды дает Δ^2 -дигидропиран:



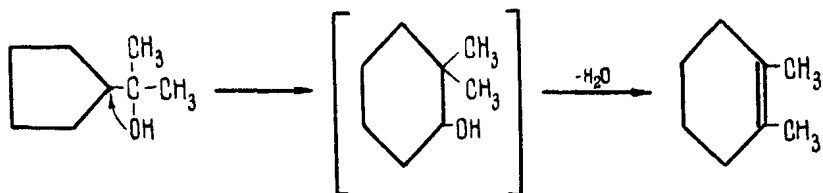
Такая схема механизма контактной дегидратации тетрагидрофурилового спирта с образованием Δ^2 -дигидропирана является более общей и позволяет объяснить получение нами Δ^2 -дигидропирана из тетрагидрофурилмеркаптана при простом контакте его с окисью алюминия при 300° [5]:



Предлагаемая нами схема механизма расширения пятичленного кислородсодержащего цикла в шестичленный находит подтверждение и обоснование в одной из работ Н. М. Кижнера, который показал, что сложные карбинолы, при действии на них водуотнимающих средств, претерпевают изомеризацию цикла, наряду с которой имеет место и перемещение радикала. При действии щавелевой или разбавленной серной кислоты на диметилциклобутилкарбинол получается не 1,1-, а 1,2-диметилциклопентен-1, причем реакция протекает с образованием промежуточного 1,1-диметилциклопентанола-2 [11]:



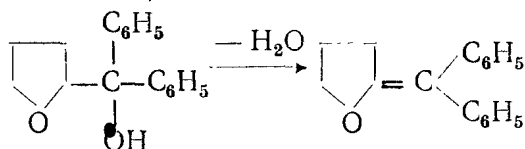
Аналогичное явление наблюдал и С. С. Наметкин [12]: диметилциклопентилкарбинол при дегидратации его нагреванием со щавелевой кислотой (по методике Н. М. Кижнера) дал 1,2-диметилциклогексен-1:



В приведенных случаях перемещение метильной группы может происходить только в результате ретропинаколиновой перегруппировки образующегося циклического спирта пинаколинового типа.

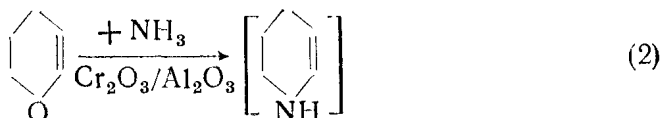
Таким образом, не подлежит сомнению, что промежуточным веществом при образовании Δ^2 -дигидропирана из тетрагидрофурилового спирта является не метилентетрагидрофуран (продукт дегидратации спирта), как полагает Поля, а продукт изомеризации исходного спирта — α -окситетрагидропирин; этот последний при дегидратации и дает Δ^2 -дигидропирин.

По данным Поля, каталитическая дегидратация дифенилтетрагидрофурилкарбинола не сопровождается изомеризацией и останавливается на стадии образования эпокси-1,4—5,5-дифенилпентена-4 (соединения с семидвухатомной двойной связью):

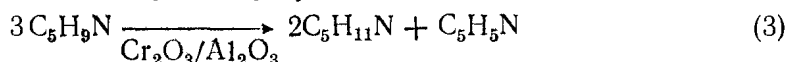


Однако этот факт не является доказательством правильности предложенной Полем [10] схемы образования Δ^2 -дигидропирана из тетрагидрофурилового спирта, по следующим соображениям: С. С. Наметкин и М. А. Володина показали, что дифенилциклопентилкарбинол дегидратируется с образованием углеводорода с семициклической двойной связью, т. е. без изомеризации цикла, чем резко отличается от диметилциклопентилкарбинола [12]. Поскольку при дегидратации дифенилтетрагидрофурилкарбинола получается эпокси-1,4—5,5-дифенилпентен-4, обладающий группировкой стирольного типа (как и в продукте дегидратации дифенилциклопентилкарбинола), то совершенно очевидно, что нельзя сравнивать поведение дифенилтетрагидрофурилкарбинола с поведением тетрагидрофурилового спирта в этой реакции.

Рассмотрим теперь вторую стадию описываемого нами превращения тетрагидрофурилового спирта в пиперидин и пиридин: при действии аммиака на промежуточно образовавшийся Δ^2 -дигидропирин происходит замена в нем атома кислорода на иминогруппу с образованием другого промежуточного вещества — Δ^2 -тетрагидропиридина:



И, наконец, последней стадией процесса является необратимый катализ — диспропорционирование водорода между молекулами Δ^2 -тетрагидропиридина, в результате которого образуется смесь пиперидина и пиридина.



И действительно, весовые соотношения пиперидина и пиридина в катализатах, как это показано в настоящей работе, соответствовали (в пределах ошибки опыта) отношению, данному в уравнении (3): выход пиперидина приблизительно в 2 раза превышал выход пиридина.

Одновременное образование пиперидина и пиридина, как это указывалось выше, имело место при 400° . Выход этих продуктов реакции был невелик из-за многостадийности процесса, а также из-за различия в температурных условиях, которые были бы наиболее благоприятны для двух последовательных стадий реакции (1) и (2).

При получении Δ^2 -дигидропирана из тетрагидрофурилового спирта максимальные выходы достигаются при 300° [13], и с повышением температуры до 400° выход дигидропирана уменьшается в 12 раз [14]. Замена же атома кислорода в дигидропиране на иминогруппу (как об этом можно судить по многочисленным данным, полученным из работ одного из нас) должна иметь место при 400° .

Проведение процесса при температурах, близких к оптимальной для реакции (2), должно способствовать повышению выхода пиперидина и пиридина: действительно, над алюмосиликатными катализаторами выход пиридина при 450° и 500° повышался вдвое, а в случае применения окиси хрома на окиси алюминия при 520° выход пиридина повышался более чем в десять раз и составлял 27% от теоретического.

При проведении реакции при 450 — 580° пиперидин в продуктах реакции отсутствовал вовсе, так как Δ^2 -тетрагидропиридин, как неполный гидрид пиридина, при 450 — 500° очень легко претерпевал дегидрогенизационный катализ Н. Д. Зелинского.

Вопрос о том, не является ли получаемый в этих условиях пиридин также и продуктом дегидрогенизации пиперидина, образующегося при необратимом катализе Δ^2 -тетрагидропиридина, был решен отдельно поставленным опытом, в котором пиперидин проводился над алюмосиликатным катализатором при 450° . Оказалось, что пиперидин в этих условиях не дегидрогенизируется, а нацело превращается в смесь высококипящих продуктов уплотнения.

Экспериментальная часть

I. Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии окиси алюминия

400° . Тетрагидрофуриловый спирт проводился над окисью алюминия со скоростью 10—12 мл в час в токе аммиака (длина слоя катализатора 55 см, диаметр трубки 14 мм). После проведения 20 г спирта катализатор регенерировался.

Из 100 г тетрагидрофурилового спирта было получено 88 г катализата. Катализат насыщался твердым едким натром, а затем извлекался эфиром. После высушивания эфирной вытяжки и отгонки эфира продукт реакции перегонялся из колбы с узким, хорошо действующим дефлегматором высотой в 100 см, причем были выделены:

Пиперидин—в количестве 8,5 г (10% от теоретического): т. кип. $105,5$ — 107° (755 мм); n_D^{20} 1,4576; d_4^{20} 0,8643; т. пл. пикрата: 147° .

Пиридин—в количестве 3,7 г (4,6% от теоретического): т. кип. 115 — $116,5^{\circ}$ (755 мм); n_D^{20} 1,5102; d_4^{20} 0,9805; т. пл. пикрата: 162° .

II. Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии алюмосиликатного катализатора

Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с аммиаком изучалось в присутствии двух образцов алюмосиликатных катализаторов: 1) катализатора очистки и 2) катализатора крекинга.

Для накопления продукта реакции проводились серии опытов. Катализатор помещался в трубке с внутренним диаметром 14 мм, где он занимал слой длиной 50 см; относительный объем катализатора составлял 68 мл.

В каждый опыт бралось 15—20 г тетрагидрофурилового спирта, который проводился над катализатором со скоростью 12 мл/час; аммиак вводился со скоростью 15—16 л/час.

Для более полного удаления продуктов реакции, частично удерживаемых катализатором, через катализатор после каждого опыта пропускался в течение получаса водяной пар и полученный конденсат присоединялся к основному катализату. Затем соединенные катализаты насыщались твердым едким натром и извлекались эфиром. После отгонки эфира от высушенной над сплавленным едким натром эфирной вытяжки остаток перегонялся на колонке мощностью в 18 теоретических тарелок.

Продукты реакции — пиперидин и пиридин — после их выделения были охарактеризованы их константами, а также получением их пикратов.

Алюмосиликатный катализатор очистки. Подготовка катализатора к работе: через трубку, наполненную катализатором и нагретую до 450°, проводили 15—20 мл бензина, а затем температуру повышали до 500° и пропускали ток воздуха в течение 4—5 час. Эта операция повторялась 3—4 раза, после чего проверялась активность катализатора проведением над ним смеси фуранидина с анилином при 300°.

Активность катализатора считалась удовлетворительной, если выход N-фенилпирролидина составлял 45—55% от теоретического.

Тetraгидрофуриловый спирт проводился в токе аммиака над алюмосиликатным катализатором очистки при 250, 300, 400, 450 и 500°. После каждого опыта катализатор регенерировался пропуском воздуха при 500° в течение 4—5 час. В табл. 1 приводятся результаты, полученные в этих сериях опытов.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что из продукта взаимодействия тетрагидрофурилового спирта с аммиаком над алюмосиликатным катализатором очистки при 250 и 300° удается выделить только пиперидин, а из продукта реакции при 450 и 500° — только пиридин.

Вес пиридина в продуктах реакции должен составлять одну треть от общего веса пиперидина и пиридина, образовавшихся в результате необратимого катализа Δ^2 -тетрагидропиридина. Поэтому при малом общем выходе шестичленных азотсодержащих гетероциклов при 250 и 300° и возникающей вследствие этого трудности выделения пиперидина и пиридина, последний не мог быть выделен из продуктов реакции.

Большое значение имела также способность катализатора к селективной адсорбции пиридина, вследствие чего небольшие количества его не могли быть удалены с поверхности катализатора даже при пропуске водяного пара.

Отсутствие пиперидина в продуктах реакции, полученных при 450 и 500°, объясняется тем, что в этих условиях Δ^2 -тетрагидропиридин должен легко дегидрироваться с образованием пиридина.

Получение пиперидина и пиридина при взаимодействии тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии алюмосиликатного катализатора очистки

№ серии опыта	Температура в °С	Количество опытов	Общее количество тетрагидрофурилового спирта (в г)	Получено катализатора (в г)	Продукты реакции	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Т. пл. пикрата	Выход		Выделено не вошедшего в реакцию тетрагидрофурилового спирта (в %)
									найд.	выч.		в г	в % от теоретического	
1	250	17	250	170	Пиперидин	104,5—106 (744 мм)	1,4524	0,8578	26,80	26,69	146	1,6	0,8	19
2	300	4	65	63	»	105,5—106 (758 мм)	1,4544	0,8651	26,67	26,69	147	2	3,6	—
3	400	5	100	99	» Пиридин	104,5—105,5 (751 мм)	1,4612	0,8710	—	—	146	3,3	4,0	—
						114,5—115,5 (751 мм)	1,4951	0,9580	—	—	162	1,0	1,7	—
4	450	6	120	—	»	114—115 (755 мм)	1,5087	0,9771	24,71	24,83	161,5	1,9	2	—
5	500	5	75	68	»	114,5—116 (762 мм)	1,5088	0,9795	24,11	24,83	162	2,6	4,5	—

Литературные данные для пиперидина: Перкин [15]: т. кип. 105,8—106,3°; d_{20}^{20} 0,8626; Форлендер и Валлис [16]: т. кип. 106,2° (757 мм); Брюль [17]: $n_D^{18,7}$ 1,4535; $d_4^{18,7}$ 0,8628; d_4^{20} 0,8615; Эйкман [18]: $d_4^{20,6}$ 0,8603; Габриэль [19]: т. пл. пикрата: 147—149°; Валлах [20]: т. пл. пикрата: 146—148°; Семб и Макэльвайн [21]: т. кип. 105,4—106°.

Литературные данные для пиридина: Констан и Уайт [22]: т. кип. 115,2° (760 мм); $n_D^{17,3}$ 1,5107; Брюль [17]: d_4^{21} 0,9808; Ладенбург [23]: т. пл. пикрата: 162°.

Из продукта реакции, проведенной при 400° , были выделены пиперидин и пиридин. Однако полное и совершенное разделение смеси их при перегонке на колонке мощностью в 18 теоретических тарелок вполне осуществить не удалось; вследствие этого константы пиперидина имели несколько более высокие, а константы пиридина — несколько заниженные значения, чем установленные для чистых пиперидина и пиридина. Поэтому указанные препараты пиперидина и пиридина были дополнительно охарактеризованы получением их пикратов.

Пикрат пиперидина: т. пл. 146° .

4,295 мг вещ.: 0,676 мл N_2 (24° , 752 мм)

4,250 мг вещ.: 0,661 мл N_2 (24° , 758 мм)

Найдено %: N 17,90; 17,83

$C_{11} H_{14} O_7 N_4$. Вычислено %: N 17,83

Пикрат пиридина: т. пл. 162°

3,815 мг вещ.: 0,604 мл N_2 (24° , 760 мм)

4,920 мг вещ.: 0,782 мл N_2 (24° , 760 мм)

Найдено %: N 18,20; 18,27

$C_{11} H_8 O_7 N_4$. Вычислено %: N 18,12.

Б. Алюмосиликатный катализатор крекинга. Подготовка катализатора к работе производилась аналогично описанной выше. Тетрагидрофуриловый спирт проводился над алюмосиликатным катализатором крекинга при 400° в токе аммиака. Всего в реакцию было введено 100 г тетрагидрофурилового спирта и получено 97 г катализата.

Обработка катализата и выделение продуктов реакции проводились, как описано выше. При перегонке на колонке мощностью в 18 теоретических тарелок из продукта реакции были выделены пиперидин и пиридин.

Пиперидин: 4,7 г (выход 5,5% от теоретического)

т. кип. $105,5 - 107^\circ$ (756 мм); n_D^{20} 1,4588; d_4^{20} 0,8648;

т. пл. пикрата: 146° .

4,165 мг вещ.: 0,637 мл N_2 (24° , 750 мм)

5,950 мг вещ.: 0,900 мл N_2 (22° , 759 мм)

Найдено %: N 17,35; 17,47

$C_{11} H_{14} O_7 N_4$. Вычислено %: N 17,83.

Пиридин: 1,6 г (выход — 2,0% от теоретического).

т. кип. $114 - 116^\circ$ (756 мм); n_D^{20} 1,4985; d_4^{20} 0,9757; т.пл. пикрата: 162° .

3,360 мг вещ.: 0,557 мл N_2 (24° , 760 мм)

4,750 мг вещ.: 0,783 мл N_2 (24° , 760 мм)

Найдено %: N 19,00; 18,85

$C_{11} H_8 O_7 N_4$. Вычислено %: N 18,12.

III. Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии окиси хрома на окиси алюминия

Тетрагидрофуриловый спирт проводился над окисью хрома на окиси алюминия (20% окиси хрома) при 400, 450, 520 и 580° в токе аммиака.

Катализат экстрагировался эфиром; после отгонки эфира от высушенной над сплавленным поташом эфирной вытяжки продукты реакции перегонялись на колонке мощностью в 18 теоретических тарелок.

Результаты, полученные в этих сериях опытов, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Получение пиперидина и пиридина при взаимодействии тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии окиси хрома на окиси алюминия

№ серии опытов	Температура в °С	Количество опытов	Общее колич. тетрагидрофурилового спирта (в г)	Получено катализата (в г)	Продукты реакции	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Т. пл. пикрата	Выход	
									найд.	выч.		в г	в % от теоретического
1	400	5	100	90	Пиперидин	105,5—107 (758 мм)	1,4599	0,8680	—	—	146	2,8	3,5
					Пиридин	114,5—116 (758 мм)	1,4933	0,9732	—	—	162	1,2	1,6
2	450	4	70	62	Пиридин	114—115 (752 мм)	1,5100	0,9800	24,14	24,83	161,5	7,2	13,0
3	520	6	105	92	»	114,5 (748 мм)	1,5100	0,9788	24,18	24,83	162	22,0	27,0
4	580	8	170	98	»	115—115,5 (755 мм)	1,5096	0,9785	24,16	24,83	161,5	24	18,0

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с аммиаком над окисью хрома на окиси алюминия при 400° приводит к образованию смеси пиперидина и пиридина. При более высокой температуре (450, 520 и 580°) получается только пиридин. Максимальный выход пиридина достигается при 520° и составляет 27% от теоретического*.

Результаты, полученные в опыте при 400°, показывают, что окись хрома на окиси алюминия, как и алюмосиликатный катализатор, вызывает необратимый катализ Δ²-тетрагидропиридина с образованием пиперидина и пиридина.

Выводы

В настоящей работе приведены результаты исследования каталитических превращений функциональных производных кислородсодержащих гетероциклов — α-ацетофурана, фурфурола, фурфурилиденанилина, метиловых эфиров пироглиевой и тетрагидропироглиевой кислот, тетрагидро-

* Натта и Маттеи [24] получили пиридин с максимальным выходом 26% от теоретического, пропуская тетрагидрофуриловый спирт над окисью хрома на окиси алюминия (12% окиси хрома) в токе аммиака, но при более высокой температуре (600°).

фурилового спирта и тетрагидрофурурилмеркаптана — в циклы с иными гетероатомами.

Установлено:

1. Взаимодействие α -ацетофурана, фурфурола, фурфурилиденанилина, а также метилового эфира пироксалиновой кислоты с анилином в присутствии окиси алюминия при повышенной температуре приводит во всех случаях к N-фенилпирролу.

2. Взаимодействие метилового эфира тетрагидропироксалиновой кислоты с анилином в присутствии окиси алюминия при повышенной температуре приводит к N-фенилпирролидину.

3. Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 300—350° приводит к Δ^2 -дигидропирану.

4. Тетрагидрофурурилмеркаптан, при простом контакте его с окисью алюминия при 300°, превращается в Δ^2 -дигидропиран.

5. Взаимодействие тетрагидрофурилового спирта с аммиаком в присутствии различных катализаторов (алюмосиликатного катализатора очистки, алюмосиликатного катализатора крекинга, окиси алюминия и окиси хрома на окиси алюминия) приводит в зависимости от температурных условий к различным продуктам реакции: при температурах, не превышающих 400°, получается смесь пиперидина с пиридином; при температурах, превышающих 400°, — пиридин.

Образование смеси пиперидина и пиридина при 400° является результатом необратимого катализа Δ^2 -тетрагидропиридина; образование одного лишь пиридина при более высоких температурах — результатом каталитической дегидрогенизации Δ^2 -тетрагидропиридина. Наибольшие выходы пиридина достигаются при применении окиси хрома на окиси алюминия.

6. При каталитическом превращении кислородсодержащих гетероциклических соединений, содержащих у α -углеродного атома цикла функциональные группы с углеродокислородными или углеродоазотными двойными связями (карбонильная, азометиновая, карбалдоксильная группы), происходит не только замена мостикового кислорода кольца, но и замена этих функциональных групп на водород.

7. При каталитическом превращении пятичленных кислородсодержащих гетероциклических соединений, содержащих у α -углеродного атома кольца такие функциональные группы, как оксиметильная или меркаптометильная, происходит сначала расширение кольца с образованием шестичленного Δ^2 -непредельного гетероциклического соединения с тем же гетероатомом, а затем замена мостикового кислорода шестичленного цикла на иной гетероатом.

8. Расширение цикла тетрагидрофурилового спирта и тетрагидрофурурилмеркаптана, при контакте их с окисью алюминия при повышенной температуре, происходит путем изомеризации их в промежуточные α -окситетрагидропиран и, соответственно, в α -меркаптотетрагидропиран.

При последующем отщеплении воды от α -окситетрагидропирана получается Δ^2 -дигидропиран.

При отщеплении сероводорода от α -меркаптотетрагидропирана также образуется Δ^2 -дигидропиран, который тотчас же под действием выделившегося сероводорода при контакте с окисью алюминия превращается в Δ^2 -дигидропиран.

Такая схема механизма этой реакции является более общей и более обоснованной, чем предложенная Р. Полем.

Литература

1. Ю. К. Юрьев. Превращение кислородсодержащих гетероциклов в циклы с ными гетероатомами и в углеводороды. Монография. Уч. Зап. МГУ, 79 (1951), издание МГУ.
2. Ю. К. Юрьев и Е. Г. Вендельштейн. ЖОХ, в печати (1951).
3. Ю. К. Юрьев и Е. Г. Вендельштейн. ЖОХ, **21** (1951).
4. Ю. К. Юрьев и Е. Г. Вендельштейн. ЖОХ, **21** (1951).
5. Ю. К. Юрьев и Е. Г. Вендельштейн. ЖОХ, в печати (1951).
6. Ю. К. Юрьев, Т. Б. Дубровина и Е. П. Трегубов. ЖОХ, **16**, 843 (1946).
7. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **43**, 1220 (1911); Бер., **68**, 185 (1925).
8. Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов. Бер., **57**, 150 (1924).
9. Р. Я. Левина. Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов. Монография, стр. III (1949), издание МГУ.
10. R. Paul. С. г. **196**, 1409 (1933), Bull. Soc. chim., (4), **53**, 1489 (1933); L. Schnieppa, H. Geller. J. Am. Soc., **68**, 1646 (1946); Ch. Wilson. Англ. пат. 569625 (1945); С. А., **41**, 6275 (1947).
11. Н. М. Кижнер. ЖРХО, **37**, 509 (1905); **40**, 676, 994 (1908); **42**, 1211 (1910).
12. С. С. Наметкин и Д. М. Габриадзе. ЖОХ, **13**, 56 (1943); С. С. Наметкин и М. А. Володина. ЖОХ, **18**, 2033 (1948).
13. Ch. Wilson. J. Am. Soc., **69**, 3004 (1947).
14. Ch. Klein a. J. Turkevich. J. Am. Soc., **67**, 498 (1945).
15. W. Perkin. J. Chem. Soc., **55**, 699 (1899).
16. D. Vorländer u. Th. Wallis. Lieb. Ann., **345**, 285 (1906).
17. J. Grühl. Z. phys. Ch., **16**, 216 (1895).
18. J. Eukman. Ber., **25**, 3071 (1892).
19. S. Gabriel. Ber., **25**, 422 (1892).
20. O. Wallach. Lieb. Ann., **324**, 288 (1902).
21. J. Semba. S. Mcelvain. J. Am. Soc., **53**, 690 (1931).
22. E. Constam a. J. White. J. Am. Soc., **29**, 2, 48 (1903).
23. A. Ladenburg. Lieb. Ann., **247**, 5 (1888).
24. G. Natta, G. Mattei e. E. Bartoletti. Chimica e industria, **24**, 81—85 (1942); С. А. **37**, 6261 (1943).



А. Ф. ПЛАТЭ и Г. А. ДРУЖИЦ

ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ ЦИКЛОГЕКСАНА И ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ранее одним из нас [1] было показано, что при дегидрогенизации циклогексана над хромовым катализатором наряду с бензолом образуется циклогексен. Последний был выделен в виде продукта присоединения к нему ртутных солей. Представлялось интересным изучить поведение смеси циклогексана и циклогексена в присутствии хромового катализатора и проследить, как изменяется состав катализаторов в зависимости от состава исходной смеси и температуры реакции.

С этой целью были поставлены опыты со смесями циклогексана с 10, 20 и 30% циклогексена. Наряду с этим было изучено поведение чистых циклогексана и циклогексена.

Заранее можно было ожидать, что в присутствии катализатора, состоящего из окиси хрома на окиси алюминия, циклогексен способен претерпевать ряд превращений с образованием циклогексадиена и бензола в результате дегидрогенизации, бензола и циклогексана — в результате необратимого катализа, метилциклопентена — в результате изомеризации [2]. В настоящей работе, однако, мы не проследили за возможной изомеризацией шестичленного цикла в пятичленный (хотя, по всей вероятности, она имеет место) и исследовали только изменение общего содержания непредельных в катализаторах и количество образовавшейся ароматики. Сопряженные диолефины реакцией с малеиновым ангидридом в катализате обнаружены не были.

Было показано, что в интервале исследованных температур (420—500°) циклогексен претерпевает дегидрогенизацию: одновременно с образованием бензола происходит выделение водорода. В случае смесей, содержащих 10, 20 и 30% циклогексена, а также в случае чистого циклогексена, в результате воздействия катализатора наблюдается уменьшение содержания олефинов в катализате по сравнению с исходным продуктом. Это уменьшение выражено тем сильнее, чем выше температура опытов. В случае чистого циклогексана, наоборот, по мере повышения температуры наблюдается повышение содержания олефинов в катализате. Независимо от состава исходной смеси содержание олефинов в катализате стремится, повидимому, к определенному пределу, возможно к равновесию. В изученных условиях этот предел составляет 6—8% олефинов в смеси. Нельзя не отметить определенного сходства между этими результатами и данными, полученными со смесями гептана и гептена в присутствии ванадиевого катализатора [3],

когда с повышением температуры опыта содержание олефина в катализате ассимптотически приближается к величине порядка 10—11%.

При рассмотрении результатов, полученных со смесями циклогексана и циклогексена, оказалось, что смеси, содержащие 10 и 20% циклогексена, выделяют больше водорода и образуют больше бензола, чем можно было ожидать, исходя из предположения о прямой зависимости количества образующихся бензола и водорода от состава смеси. На основании этого напрашивается вывод, что циклогексен занимает большую долю поверхности катализатора, чем это соответствует его концентрации.

Совпадение количества водорода, выделяющегося при ароматизации смеси с 30% циклогексена, с количеством водорода, которое должно было бы выделиться при условии прямой пропорциональности между составом исходной смеси и количеством образующегося водорода, можно объяснить тем, что при высокой концентрации циклогексена в смеси он отравляет довольно быстро катализатор, что подтверждается сравнением результатов опытов 5³ и 5⁶ с чистым циклогексеном. Отравление катализатора отражается, видимо, и на кажущемся температурном коэффициенте реакции. Так, с повышением температуры опыта содержание бензола в катализате возрастает в случае всех исследованных смесей, однако влияние повышения температуры сказывается сильнее всего при работе со смесью, содержащей 10% циклогексена.

Кажущаяся энергия активации суммарной реакции дегидрогенизации циклогексана и циклогексена на хромовом катализаторе оказалась равной, соответственно, 25 000 и 17 000 кал/моль. На ванадиевом катализаторе для циклогексана была найдена более высокая величина—39 800 кал/моль [1].

Экспериментальная часть

Работа проводилась в проточной системе по методике, описанной ранее [4]. Исходные углеводороды были перегнаны на колонке эффективною 38 теоретических тарелок.

Циклогексан:

т. кип. 80,7° (753 мм); d_4^{20} 0,7784; n_D^{20} 1,4275. MR_D 27,76.
C₆H₁₂. Вычислено: MR_D 27,71.

Циклогексен:

т. кип. 81,7—82,0° (743 мм); d_4^{20} 0,8095; n_D^{20} 1,4466. MR_D 27,07.
C₆H₁₀¹². Вычислено: MR_D 27,24.

Катализатор имел состав 15 мол. % Cr₂O₃ и 85 мол. % Al₂O₃ и был получен методом совместного осаждения гидроокисей. Перед работой катализатор восстанавливался водородом при 500°. Между сериями опытов (обозначенными каждая одним номером) катализатор регенерировался окислением воздухом при 500°.

Выделяющийся в опытах газ во всех случаях состоял только из водорода. Даже в опытах с чистым циклогексеном содержание в газе непредельных и предельных углеводородов составляло доли процента.

При анализе жидкого конденсата содержание непредельных определялось при помощи бромных чисел по Гальперну [5], содержание ароматики определялось методом удельных дисперсий [6]. Точность последнего метода в данной работе (без предварительного калибрования рефрактометра) составляла ±3% (абсолютных).

Объем катализатора 20 см^3 (длина слоя около 36 см). Каждый опыт продолжался 30 мин. , кроме тех случаев, когда объем выделяющегося за это время газа был более 600 мл (емкость газоизмерителя с постоянным уровнем запорной жидкости 600 мл); тогда опыт был, соответственно, короче.

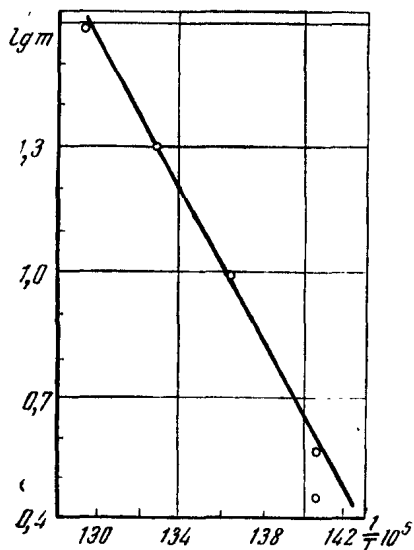


Рис. 1

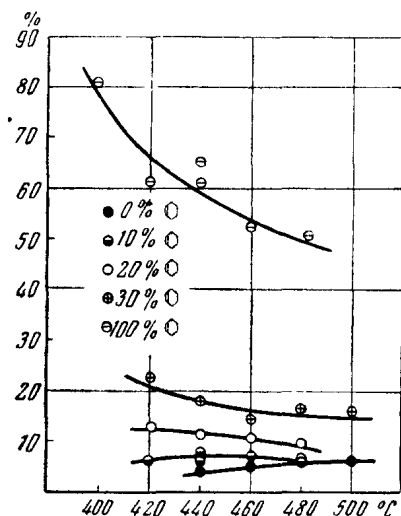


Рис. 3

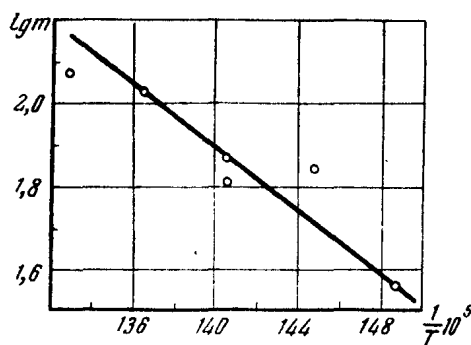


Рис. 2

Результаты опытов со смесями циклогексана и циклогексена, а также состав исходных смесей и их свойства приведены в табл. 1.

На основании количества выделяющегося водорода (табл. 1, столбец 5) построены прямые Аррениуса, по которым найдены величины кажущейся энергии активации суммарной реакции дегидрогенизации циклогексана и циклогексена (рис. 1 и 2).

О характере изменения содержания олефинов в катализатах с температурой можно судить по рис. 3.

Исходя из содержания олефинов в катализатах и в исходных смесях, было вычислено, какое количество исходного циклогексена (в %) вступило в реакцию ароматизации и диспропорционирования водорода (не

Таблица 1

№ опыта	Температура опыта в °С	Скорость пропускания смеси		Скорость выделения газа в мл/мин × 3	Жидкий катализат					Количество прореагировавшего циклогексена*
		в мл/час	в мл/мин × 3		d_4^{20}	n_D^{20}	бромное число	олефины в %	ароматика в %	
Циклогексан					0,7784	1,4275	—	—	—	—
64 ¹	440	13,0	0,65	41	0,7848	1,4308	8,8	4,6	6	—
64 ²	480	12,0	0,60	110	0,8099	1,4389	13,0	6,8	—	—
64 ³	500	12,0	0,60	165	0,7982	1,4501	12,4	6,5	17	—
64 ⁴	460	12,3	0,61	65	0,7980	1,4336	9,8	5,2	9	—
64 ⁵	440	11,4	0,57	30	0,7851	1,4306	6,2	3,3	7	—
Циклогексана 90% + + циклогексена 10%					0,7845	1,4251	20,4	10,4	—	—
2 ¹	420	11,6	0,73	38	0,7854	1,4287	14,4	7,0	4	35
2 ²	460	12,6	0,63	105	0,7991	1,4382	13,0	6,7	18	38
2 ³	440	12,6	0,63	64	0,7910	1,4329	13,6	7,0	8	35
2 ⁴	480	13,0	0,65	167	0,8047	1,4433	12,8	6,6	43	39
2 ⁵	440	11,0	0,55	62	0,7910	1,4330	14,5	7,4	—	31
Циклогексана 80% + + циклогексена 20%					0,7850	1,4287	40,9	20,9	—	—
3 ¹	420	10,0	0,50	33	0,7883	1,4330	24,4	12,5	9	40
3 ²	460	10,8	0,54	106	0,7991	1,4413	19,7	10,1	26	49
3 ³	440	10,6	0,53	55	0,7930	1,4359	21,5	11,0	16	40
3 ⁴	480	12,0	0,60	161	0,8040	1,4448	18,5	9,5	30	54
3 ⁵	440	12,0	0,60	49	0,7912	1,4339	—	—	—	—
Циклогексана 70% + + циклогексена 30%					0,7890	1,4324	61,20	31,4	—	—
4 ¹	420	12,0	0,60	30	0,7900	1,4348	40,1	21,2	12	32
4 ²	460	14,0	0,70	83	0,7994	1,4412	28,6	14,7	19	53
4 ³	440	14,0	0,70	46	0,7926	1,4366	36,7	18,8	15	40
4 ⁴	480	12,0	0,60	109	0,8023	1,4430	29,3	15,1	21	52
4 ⁵	500	14,6	0,73	137	0,8056	1,4451	27,4	14,1	23	55
4 ⁶	440	12,0	0,60	48	0,7943	1,4378	35,8	18,4	17	41
Циклогексен					0,8095	1,4466	—	—	—	—
5 ¹	420	10,4	0,52	69	0,8254	1,4637	119,8	61,4	33**	44
5 ²	460	10,8	0,54	109	0,8355	1,4809	103,2	52,3	47	48
5 ³	440	10,0	0,50	74	0,8277	1,4611	124,6	63,9	37	36
5 ⁴	480	10,2	0,51	119	0,8345	1,4680	98,7	50,6	45	49
5 ⁵	400	10,0	0,50	37	0,8168	1,4536	157,4	80,8	28	19
5 ⁶	440	12,4	0,62	66	0,8249	1,4612	118,1	60,5	44	44

* Учитывается только тот циклогексен, который прореагировал с образцом вместо других продуктов, чем олефины: так, изомеризация в метилциклопентен не учитывается.

** Точность определения ароматики в катализате циклогексена вследствие высокого содержания олефинов значительно меньше, чем в остальных случаях. Этим объясняется, почему в ряде случаев сумма ароматических и непредельных углеводородов в катализате, по данным этой таблицы, превышает 100%.

учитывалась лишь реакция изомеризации циклогексена в метилциклопентен, в результате которой бромное число не изменяется). Полученные результаты приведены в табл. 1, последний столбец.

В табл. 2 и 3 приведено сравнение между количествами действительно выделившегося водорода и образовавшегося бензола и теми количествами, которые в случае данной смеси должны были бы выделиться, исходя из предположения о прямой зависимости между количествами образовавшихся бензола и водорода и составом исходной смеси. Отсюда вытекает вывод, что циклогексен занимает большую долю поверхности катализатора, чем это отвечает его концентрации. Однако смесь, содержащая 30% циклогексена, выделяет водород и образует бензол в количествах, отвечающих концентрации смеси.

Таблица 2

Выделение водорода из смесей циклогексана и циклогексена

Содержание циклогексена в исходной смеси в %	10		20		30	
	H ₂ в мл/мин × 3					
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
Температура опытов °С						
440	64	44	55	48	45	51
460	105	69	106	74	83	78
480	166	111	161	112	109	112

Таблица 3

Количество бензола в катализатах из смесей циклогексана и циклогексена

Содержание циклогексена в исходной смеси в %	10		20		30	
	Бензол в вес. %					
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
Температура опытов °С						
440	8	9,1	16	12,2	15	15,3
460	18	12,8	26	16,6	19	20,1

Выводы

1. Исследована реакция дегидрогенизации циклогексана, циклогексена и их смесей, содержащих 10, 20 и 30% циклогексена и, соответственно, 90, 80 и 70% циклогексана, в интервале температур 420—500°.

2. Кажущаяся энергия активации суммарной реакции дегидрогенизации циклогексана на хромовом катализаторе оказалась равной 25 000 кал/моль, а циклогексена 17 000 кал/моль.

3. Показано, что с повышением температуры опыта в случае всех исследованных смесей, а также чистого циклогексена, наблюдается падение содержания олефинов в катализатах.

4. Показано, что в смесях с циклогексаном циклогексен занимает большую долю поверхности катализатора, чем это соответствует его концентрации в исходной смеси.

Литература

1. А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова. ЖОХ, **15**, 120 (1945).
2. Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов. ДАН, СССР**24**, 793 (1939); Ю. А. Арбузов и Н. Д. Зелинский. ДАН СССР, **30**, 717 (1941); Арбузов, М. И. Батуев и Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 665.
3. Г. А. Тарасова. Диссертация, ИОХ АН СССР, 1949.
4. А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова. ЖОХ, **13**, 21 (1943).
5. Г. Д. Гальперн и Вииноградова. Хим. твердого топлива, **8**, 384 (1937)
6. М. П. Мохнаткин. Усп. Хим., **14**, 148 (1945).

Я. Т. Эйдус

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИ УГЛЕРОДА В УГЛЕВОДОРОДЫ И МЕХАНИЗМ ЭТОГО ПРОЦЕССА

При рассмотрении с химической точки зрения процесса контактного гидрирования окиси углерода в углеводороды можно наметить следующие шесть групп вопросов: 1) исходная газовая смесь, ее получение, состав, очистка; 2) катализаторы, их приготовление, состав, активность, стойкость, регенерация; 3) условия процесса, температура, давление, объемная скорость, аппаратура, тепловой режим; 4) продукты реакции, состав, идентификация индивидуальных соединений, зависимость состава от условий процесса; 5) переработка продуктов реакции для особых целей (высокоактановое топливо, смазочные масла и т. п.); 6) теория, механизм процесса.

В данной работе ставится цель кратко осветить некоторые вопросы, связанные с проблемой катализаторов и с механизмом процесса, в разрезе тех исследований, которые проводились по инициативе и под общим руководством Н. Д. Зелинского.

В синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода применяются катализаторы, приготовленные, как правило, на основе металлов восьмой группы периодической системы: кобальта, никеля, железа. Промоторами служат трудновосстанавливаемые окислы тория, марганца, магния, алюминия, хрома и др. В состав железных катализаторов могут входить медь и щелочной активатор, например поташ, сода. Наиболее промотирующим действием отличаются окислы марганца, тория и магния [1, 2]. Катализаторы обычно применяются на носителях [2, 3]. Материал носителя, относящийся даже к одной и той же минералогической группе, может, в зависимости от происхождения и предварительной обработки, различно влиять на свойства каждого отдельного катализатора. Носитель в данном процессе не может рассматриваться как некоторая инертная масса, служащая только для создания большой поверхности.

Для исследования роли отдельных компонентов катализатора и изменения его активности на протяжении контактного процесса применялся комбинированный кинетический метод, который заключался в том, что исследование катализаторов проводилось совместным применением динамического и статического методов [4]. Если реакция протекает с изменением объема, а следовательно, в замкнутой системе с изменением давления, как это имеет место и в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода, то на протяжении контактного периода в динамической системе можно создать через определенные промежутки времени на любой отрезок времени замкнутую систему и измерять скорость процесса, а значит, и актив-

ность катализатора по изменению давления, применяя чувствительный манометр.

Изучение роли отдельных компонентов сложного катализатора проводилось посредством сопоставления активности контактов, состоявших из различных комбинаций компонентов сложного катализатора.

Из полученных данных [5] выявилась важная роль щелочного активатора для железного контакта. В опытах [6] по взаимодействию поверхности контактов с двуокисью углерода были получены результаты, показавшие, что, несмотря на незначительное содержание активатора в катализаторе, он накапливается на поверхности контакта, занимая существенную часть его активной области.

Такой же метод сравнения, но в статической системе, применил позднее Крэксфорд [7] для выяснения роли компонентов кобальтового катализатора.

Особенностью осажденных и получаемых термическим разложением катализаторов является необходимость предварительного их восстановления при высокой температуре водородом, никелевых — при 400—450°, кобальтовых — при 350—400°, т. е. при температурах на 150—250° выше, чем температура самого процесса. Добавка 5—7% меди [8] позволяет снизить температуру восстановления кобальтовых катализаторов исходной газовой смесью до температуры реакции. Никелевые катализаторы добавкой меди дезактивируются. Обычные железные катализаторы, содержащие медь, также восстанавливаются при температуре реакции исходной смесью окиси углерода и водорода.

Изучение кинетики [9] процессов восстановления кобальтовых и железных катализаторов показало, что общий ход восстановления водородом во времени одинаков для обеих групп катализаторов. Максимальная скорость приходится на начальный период процесса. Взвешиванием катализатора в самой реакционной трубке удалось показать важную роль окиси углерода в CO—H₂-смеси при восстановлении железных контактов.

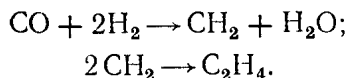
Характерная особенность каталитической гидрогенизации окиси углерода в высшие углеводороды заключается в том, что эта реакция протекает с промежуточным образованием метиленовых радикалов на поверхности контакта.

Предполагалось [10], что из окиси углерода и металла восьмой группы (катализатора) в качестве промежуточных образований сначала получают карбиды. Затем последние, реагируя с водородом, дают неустойчивые метиленовые радикалы, полимеризующиеся далее в непредельные углеводороды. Гидрированием непредельные углеводороды превращаются в предельные. Чем больше гидрирующая способность катализатора по сравнению с конденсирующей способностью, тем больше возможности для превращения метиленовых радикалов в метан.

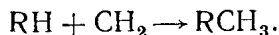
Одновременно с этой гипотезой была высказана другая [11], допускавшая синтез углеводородов через промежуточное образование кислородных органических соединений, например спиртов, и в частности метилового спирта. Эти кислородные соединения далее переходят при дегидратации в непредельные углеводороды. Данная гипотеза основывалась на присутствии в продуктах реакции незначительных количеств кислородных соединений. Обе указанные выше гипотезы были мало обоснованы экспериментально. Сама идея о возможности существования метиленовых радикалов принадлежит великому русскому химику А. М. Бутлерову. Он впервые показал, что «при действии металла на двугалоидные производные метана действительно образуются метиленовые радикалы, но, обладая свободными единицами сродства, ассоциируются между собой и дают непредельный,

более сложный углеводород — этилен... Так что, не забудем, что впервые русским химиком показана была возможность сочетания двух метиленовых радикалов в более сложную систему, которая и есть этиленовый углеводород» (Н. Д. Зелинский, [12]).

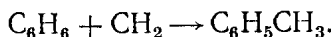
Бутлеровское представление о метиленовом радикале было применено русским исследователем Е. И. Орловым [13]—первым химиком, открывшим реакцию гидрирования окиси углерода в более сложный, чем метан, углеводород—этилен. Эту реакцию, проведенную им на никель-палладиевом контакте, он представлял следующим образом:



При исследовании механизма гидрирования окиси углерода в высшие углеводороды Н. Д. Зелинский поставил задачу экспериментально проверить гипотезу о протекании этого процесса через метиленовые радикалы. Допустив возникновение при этой реакции на поверхности катализатора метиленовых радикалов, можно было ожидать, что какой-нибудь углеводород, введенный в зону реакции, должен метилироваться, превращаясь в ближайший гомолог:



Действительно, оказалось, что бензол [14], попадая в зону реакции, частично превращается в толуол:



Было установлено [15], что метиленовые радикалы, обнаруженные реакцией метилирования бензола, не возникли из последнего или из получающегося из него циклогексана, по реакции, описанной Н. Д. Зелинским и Н. И. Шуйкиным [16]. Таким образом впервые было экспериментально доказано промежуточное образование метиленовых радикалов при каталитической гидрогенизации окиси углерода в алифатические углеводороды.

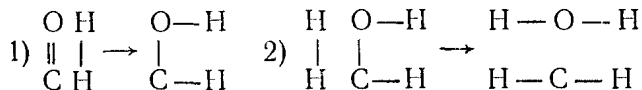
Недавно Н. Д. Зелинский [17] высказал предположение, что парафины, встречающиеся в природе, имеют в основе своего генезиса метиленовые радикалы.

При выяснении роли карбидообразования в возникновении метиленовых радикалов была исследована [15] сравнительная кинетика реакций: 1) образования углеводородов из окиси углерода и водорода, 2) образования карбидов взаимодействием окиси углерода с поверхностью катализатора и 3) восстановления образующихся карбидов водородом. Результаты, полученные [18] при сопоставлении скоростей этих процессов при их протекании на кобальтовом и никелевом катализаторах, оказались в противоречии с карбидной теорией, так как привели к выводу, что на этих катализаторах образующиеся воздействием окиси углерода на катализатор карбиды не могут быть промежуточными образованиями в процессе гидрирования окиси углерода. В самом деле, из указанных трех процессов наиболее медленно идущим оказался процесс карбидообразования, причем это относится не только к устойчивым карбидам, как, например, карбиду кобальта, который, согласно данным Я. Т. Эйдуса и Н. Д. Зелинского [19], образуется при действии окиси углерода на кобальт-ториевый катализатор и имеет состав Co_2C , но и к неустойчивым, могущим образоваться в самом начале процесса.

Данные, относящиеся к скоростям этих трех реакций на железном контакте, не противоречат карбидной теории.

С точки зрения гипотезы о промежуточном образовании органических кислородных соединений при гидрировании окиси углерода в углеводороды было интересно исследовать поведение некоторых простейших кислородных соединений над катализаторами и в условиях изучаемого процесса. Были исследованы [20] метиловый и этиловый спирты и муравьиная кислота и найдено, что они превращаются в смесь углеводородов типа бензина, однако не прямо, а через промежуточное разложение на газовую смесь, содержащую окись углерода и водород, из которых уже далее синтезируются углеводороды. Было показано, что метиловый спирт не может являться промежуточной стадией в реакции гидрирования окиси углерода в высшие углеводороды. Таким образом, и эта гипотеза оказалась маловероятной.

Вся совокупность полученных результатов послужила основанием для предположения, что адсорбированные на поверхности кобальтового катализатора молекулы окиси углерода и водорода, взаимодействуя, дают сначала неустойчивую группу СНОН, которая далее, под действием еще одной молекулы водорода, превращается в метиленовый радикал с выделением воды:



Таким образом, углеводороды, получаемые гидрированием окиси углерода, должны быть рассматриваемы как продукты полимеризации метиленовых радикалов, образуемых двумя последовательными актами гидрирования молекулы окиси углерода на поверхности контакта.

Процесс полимеризации метиленовых радикалов и его механизм особо исследовались Н. Д. Зелинским и Я. Т. Эйдусом с сотрудниками [21]. Из полученных результатов можно заключить, что полимеризация идет таким образом, что сначала происходит соединение двух метиленовых радикалов, адсорбированных на кратчайшем расстоянии с образованием новой углерод-углеродной связи. Таким образом, возникает частица этилена в адсорбированном состоянии на дублете. Далее идет присоединение к любому из двух углеродных атомов этилена новой метиленовой группы, также адсорбированной на ближайшем расстоянии от него. Одновременно происходит миграция водорода от этого углеродного атома ко второму, причем последний, образуя метильную группу, теряет связь с поверхностью. В результате этого образуется молекула пропилена, адсорбированная на дублете. Далее процесс все время повторяется при образовании последовательно молекул бутилена, амилена и т. д., также адсорбированных на дублете.

*Институт органической химии
Академии Наук СССР*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

Литература

1. Я. Т. Эйдус, П. Ф. Епифанский, Л. В. Петрова, Н. В. Елагина и С. В. Альтшуллер. Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 2, 145.
2. Я. Т. Эйдус и Н. В. Елагина, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 4, 305.
3. Я. Т. Эйдус, Б. А. Казанский и Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 27.
4. Я. Т. Эйдус. Изв. АН СССР, ОХН, 1944, № 4, 255.
5. Я. Т. Эйдус. Изв. АН СССР, ОХН, 1944, № 5, 349.

6. Я. Т. Эйдуc. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 1, 62.
7. S. R. Sgaxford. Trans Farad. Soc, 42, 580, 1946.
8. Я. Т. Эйдуc, Т. Л. Федичкина, Б. А. Казанский и Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН, 1941, № 1, 34; А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова. Б. А. Казанский и Н. Д. Зелинский. Там же, 1941, № 1, 41.
9. Я. Т. Эйдуc. ЖОХ, 16, 875 (1946)
10. F. Fischer u. H. Tropsch, Ber., 59, 830 (1926).
11. Elvinsa. Nash, Fuel. 5, 263; Nature, 118, 1504 (1926).
12. Н. Д. Зелинский. Предисловие к сборнику «Синтез жидкого топлива из окиси углерода и водорода», под ред. Б. А. Казаиского, М.—Л., 1940.
13. Е. И. Орлов. ЖРХО, 40, 1588 (1908).
14. Я. Т. Эйдуc и Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН, 1940, № 2, 289.
15. Я. Т. Эйдуc и Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР, ОХН, 1942, № 4, 190.
16. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН, 3, 255 (1934).
17. Н. Д. Зелинский. Вестник АН СССР, № 10—11, 65 (1945).
18. Я. Т. Эйдуc. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 4, 447.
19. Я. Т. Эйдуc и Н. Д. Зелинский. Изв. АН СССР. ОХН, 1942 № 1, 45.
20. Я. Т. Эйдуc. Изв. АН, СССР, ОХН, 1943, № 1, 65.
21. Н. Д. Зелинский. ДАН 60, 235, (1948); Я. Т. Эйдуc и К. В. Пузицкий. ДАН СССР, 54, 35 (1946); Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов. ДАН, 60, 599, (1948).

Е. И. МАРГОЛИС, Э. КАНЕВСКАЯ и М. В. ЛЮКШИНА

К ВОПРОСУ О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

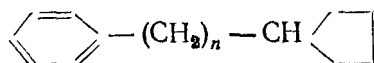
ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА И ЭТИЛЦИКЛО- ПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИРОВАННОГО АСБЕСТА

Работами Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского [1], Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ [2] было впервые установлено, что углеводороды, содержащие циклопентановое кольцо, способны в присутствии платинированного угля в атмосфере водорода при 300—310° присоединять водород с расщеплением пятичленного цикла и образованием парафиновых углеводородов с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и у исходного циклопентанового углеводорода.

Эту способность С—С-связи пятичленного кольца размыкаться под влиянием платинированного угля Б. А. Казанский [3] с сотрудниками наблюдали у циклопентана и его разнообразных гомологов как моно- так и полизамещенных.

По мере увеличения длины боковой цепи в пятичленном цикле происходит частичная деструкция; начиная с *n*-пропилциклопентана при этом образуются парафины с меньшим числом углеродных атомов, очевидно, за счет гидрогенолиза и некоей углерод-углеродных связей, а также ароматические углеводороды.

В более сложных случаях, при наличии в молекулах циклопентановых углеводородов иных, не алкильных заместителей, гидрирование циклопентанового кольца в указанных условиях тоже имеет место. Это было отмечено Я. И. Денисенко [4], который подверг контакту с платинированным углем сложные углеводороды — производные фенилциклопентана типа



С. И. Хромов [5] показал, что α -нафтилциклопентан в аналогичных условиях дает смесь амилнафталинов; при гидрировании циклогексилциклопентана шестичленное кольцо дегидрируется, а пятичленное размыкается [6]. М. С. Эвентова [7] установила, что оба цикла дициклопентила в присутствии платинированного угля в атмосфере водорода при 300—310° размыкаются. М. Б. Турова-Поляк [8] с этим же катализатором из гидриндена и гидриндана получила *o*-этилтолуол.

Цитированные работы указывают, что в присутствии платинированного угля пятичленное кольцо способно присоединять водород с расщеплением

С—С-связи независимо от того, будет ли такому превращению подвергаться сам циклопентан и его гомологи или более сложные системы, в состав которых входит пятичленный цикл.

Многочисленные исследования Б. А. Казанского и его сотрудников показали, что только платина является таким специфическим катализатором, ускоряющим гидрогенолиз С—С-связей пентаметиленового кольца и пассивным по отношению к гидрогенолизу обычных парафиновых углерод-углеродных связей.

Другой, наиболее часто применяемый дегидрирующий катализатор—палладий — в реакции каталитической гидрогенизации пятичленного цикла является не таким активным, как платина. Это наблюдение было сделано Б. А. Казанским и Х. И. Арешидзе [9], которые показали, что этилциклопентан при многократном контактировании с палладированным углем в избытке водорода при 300—310° претерпевает лишь очень незначительное изменение, гораздо более слабое, чем в присутствии платинированного угля. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова [10] подвергли гидрированию над палладированным углем циклопентан при соблюдении таких условий, при которых над платинированным углем циклопентан нацело превращается в н.-пентан. Однако при однократном контактировании с палладированным углем циклопентан совсем не изменил своих свойств, хотя катализатор после этого не обнаружил признаков отравления в отношении реакции дегидрогенизации циклогексана.

Настоящее исследование посвящено выяснению тех изменений, которые претерпевают гомологи циклопентана при контактировании их с палладием, нанесенным на такой индифферентный носитель, как асбест.

Исследование было проведено с несколькими образцами катализатора, содержание металла в которых составляло 10, 12 и 20%.

Опыты проводились с метилциклопентаном и этилциклопентаном. При проведении этих углеводородов в атмосфере водорода при 300—310° над палладированным асбестом было установлено, что гидрогенолиз С—С-связей пентаметиленового кольца протекает лишь в весьма незначительной степени. Оказалось, однако, что первые два гомолога циклопентана при соблюдении указанных условий частично подвергаются изомерному превращению в шестициленные циклоалканы с последующей их дегидрогенизацией.

Катализат во всех случаях содержит ароматические углеводороды; парафиновые углеводороды либо отсутствуют, либо количество их не превышает 1—2%.

Экспериментальная часть

1. Исходные углеводороды. Метилциклопентан синтезировался обычным путем: из циклопентанона и метилмагнийиодида получался 1-метилциклопентанол-1, который дегидратировался перегонкой с небольшим количеством иода, а образовавшийся 1-метилциклопентен-1 гидрировался в присутствии платинированного угля при 125—130°.

Полученный таким образом метилциклопентан обрабатывался концентрированной серной кислотой, промывался раствором соды и после высушивания хлористым кальцием перегонялся над металлическим натрием.

Препарат обладал следующими константами:

т. кип.: 71,7—72,1° (760 мм); n_D^{20} 1,4098; a_D^{20} 0,7488, M_{RD} 27,78.

C_6H_{12} . Вычислено: M_{RD} 27,72. Анилиновая точка 34,3°; т. пл. анилина — 6,2°.

Этилциклопентан, полученный аналогичным способом (из циклопентанона и этилмагнийбромида), имел следующие свойства:

t . кип. $101,7—102^\circ$ ($740,5$ мм); n_D^{20} $1,4202$; d_4^{20} $0,7671$; MR_D $32,39$.

C_7H_{14} . Вычислено: MR_D $32,33$. Анилиновая точка $38,8^\circ$.

2. Приготовление катализаторов и испытание их активности. Палладированный асбест готовился осаждением палладия на носитель по методу, описанному Н. Д. Зелинским [11] (катализатор № 1), а также прямым восстановлением водородом [12] хлористого палладия (раствором которого был пропитан асбест) при постепенном повышении температуры до $320—330^\circ$ (катализаторы № 2—4). Содержание палладия в различных образцах катализатора составляло 10, 12 и 20%.

Особое внимание было обращено на очистку асбеста и удаление из него даже следов железа. С этой целью асбест после нагревания его на водяной бане в течение 2 час. с 40%-ным раствором щелочи отмывался водой до нейтральной реакции и при нагревании обрабатывался соляной или азотной кислотой до отрицательной реакции на ион железа, затем отмывался дистиллированной водой, сушился и прокаливался.

Все использованные катализаторы при 300° и объемной скорости $0,2—0,3$ проверялись на дегидрогенизацию метилциклогексана, который при однократном проведении над различными образцами палладированного асбеста дегидрировался на $70—82\%$ (n_D^{20} колебался от $1,4770$ до $1,4860$).

3. Методика проведения опытов и их результаты. Опыты по изучению воздействия палладированного асбеста на циклопентановые углеводороды проводились в атмосфере водорода при $300—310^\circ$ в проточной системе. Свежая порция катализатора помещалась в стеклянную трубку, помещенную в электропечь с терморегулятором, и восстанавливалась водородом при постепенном повышении температуры до 310° . Температура измерялась термометром, помещенным у внешней стенки трубки. Объемная скорость в разных опытах изменялась от $0,012$ до $0,2$.

После однократного контактирования коэффициент лучепреломления повышался и катализат давал положительную реакцию с формалином и серной кислотой по видоизмененной методике, описанной А. М. Настюковым [13], что указывало на появление в катализате ароматических углеводородов. Непредельные углеводороды во всех случаях отсутствовали.

Полное исследование катализата производилось после 4-кратного контактирования. Выход катализата составлял $94—95\%$, интервал температур кипения увеличивался. Для выяснения количества образовавшихся ароматических углеводородов показатель лучепреломления, удельный вес и максимальная анилиновая точка определялись в катализате до и после удаления ароматических углеводородов, которое производилось при взбалтывании в течение 30 минут с 2 объемами титрованной 98%-ной серной кислоты. Полнота удаления ароматических углеводородов контролировалась при помощи чрезвычайно чувствительной формолитовой реакции. Полученные данные использованы для вычисления количества ароматических углеводородов в катализате.

Определение анилиновой точки дезароматизированного остатка дало возможность судить также о наличии в катализате парафиновых углеводородов, образование которых можно было бы объяснить гидрогенолизом C—C связи пятичленного кольца. Однако количество парафиновых углеводородов ни в одном случае не превышало 2%, а в большинстве опытов катализат содержал лишь незначительные следы парафиновых углеводородов.

Таблица 1

№ опыта	№ катализатора	Содержание Pd в %		Объект исследования	Объемная скорость	Свойства катализата						Свойства дезароматизированного остатка		Примечание	
		% дегидрогенизации	т. кип. в °С			n_D^{20}	d_4^{20}	анилин. точка в °С	% ароматики			анилин. точка в °С	% парафин. углеводов		
									серно-кисл. метод	метод анилин. точек	рефрактомет.				
1	1	12	74	Метилциклопентан	0,012	70,5—75,5	1,4242	—	30,5	—	7,5	6,6	37,75	Около 2	
2	1	12	74	Этилциклопентан	0,06	99—102,5 (743 мм)	1,4305	0,7776	29	20,6	17,4	—	43,5	Около 1,2	
3	2	20	70	То же	0,1	—	1,4280	0,7770	31,5	—	13,2	12,0	42,5	Незначительное количество	При окислении получена бензойная кислота с т. пл. 121,5—121,7°
4	3	20	80	» »	0,1	—	1,4328	0,7822	22,9	—	21,1	20,6	40,5	Следы	При нитровании получен 2,4-динитролуол с т. пл. 70—70,5°
5	4	10	82	» »	0,2	99—103,5 (738 мм)	1,4335	0,7796	22,0	21,65	21,8	21,3	40,2	»	

Основным направлением процесса является, очевидно, изомерное превращение пятичленных цикланов за счет боковой цепи в углеводороды с шестичленным циклом с последующей их дегидрогенизацией.

Следовательно, в катализате метилциклопентана можно было ожидать присутствия бензола; из этилциклопентана при расширении цикла должен был образоваться метилциклогексан, а при его дегидрогенизации — толуол.

Для выяснения природы образовавшихся ароматических углеводородов катализат этилциклопентана был подвергнут окислению по Ульману [14] и выделена бензойная кислота с т. пл. 121,5—121,7° (проба смешения с бензойной кислотой не дала снижения температуры плавления), что и доказывает наличие в катализате толуола. Толуол был также идентифицирован получением 2,4-динитротолуола с т. пл. 70—70,5°.

Изучение поведения метилциклопентана и этилциклопентана в присутствии палладированного асбеста в атмосфере водорода при 300—310° было проведено на четырех образцах катализатора. Полученные данные сведены в табл. 1.

Количество ароматических углеводородов в катализате, полученном из разных опытов, колеблется от 7,5 до 21,8%, что, вероятно, находится в связи с активностью катализатора.

Количество парафиновых углеводородов во всех случаях незначительно.

Катализатор после проведения над ним в указанных условиях метил- и этилциклопентана резко снижает активность, которая почти полностью может быть восстановлена при нагревании палладированного асбеста на воздухе в течение 30 мин.

Для выяснения того действия, которое в данной реакции может оказать носитель, этилциклопентан при соблюдении аналогичных условий был проведен над тремя образцами асбеста: 1) над асбестом, содержащим следы железа, 2) над асбестом, из которого железо было удалено обработкой соляной кислотой, и 3) над асбестом, который был подвергнут обработке азотной кислотой.

Два последних образца служили носителем при приготовлении катализаторов.

Если предположить, что асбест может способствовать превращению гомологов циклопентана в шестичленные цикланы, то реакция должна ограничиться стадией образования шестичленного цикла, так как асбест не является дегидрирующим агентом. Продукт контактирования этилциклопентана может в этом случае содержать метилциклогексан. Ввиду этого этилциклопентан после трехкратного проведения его над асбестом в атмосфере водорода при 305—310° подвергался дегидрогенизации над платинированным углем в токе азота. Исследование этого катализата производилось аналогично катализату, полученному над палладированным асбестом. Полученные опытные данные сведены в табл. 2.

Для того чтобы при обсуждении полученных результатов исключить вопрос о том, какое действие оказал платинированный уголь, этилциклопентан при 305° был проведен в токе азота над тем же дегидрирующим катализатором.

После двукратного контактирования получен катализат с $\eta_D^{20} 1,4202$ и анилин. т. 39,4°. Реакция на присутствие ароматических углеводородов отрицательная.

Таким образом, использованный в работе платинированный уголь при 305° в токе азота не вызвал значительных изменений в исходном препарате и во всяком случае не способствовал ароматизации.

Таблица 2

№ п/п.	Обработка асбеста	После четырехкратного проведения этилциклопентана				После дегидрогенизации							
		n_D^{20}	англн. точка в °С	реакция на неперед.	реакция на аромат.	n_D^{20}	d_4^{20}	англ. точка в °С	реакция на неперед.	реакция на аромат.	после обработки 98%-й серной кислотой		
											n_D^{20}	англн. точка в °С	реакция на аромат.
1а	Асбест со следами железа	1,4210	38,9	Отриц.	Отриц.	1,4220	0,7684	37,6	Отриц.	Положит.	1,4210	40,5	Отриц.
1б	То же	1,4213	38,5	То же	То же	1,4217	—	37,5	То же	То же	1,4211	40,6	То же
2	Асбест без железа (обработанной соляной кислотой)	1,4207	38,5	» »	» »	1,4216	0,7681	37,8	» »	» »	1,4212	40,5	» »
3а	Асбест без железа (обработанной азотной кислотой)	1,4215	38,2	» »	» »	1,4220	0,7683	36,8	» »	» »	1,4212	40,4	» »
3б	То же	1,4213	38,4	» »	» »	1,4218	—	37,0	» »	» »	1,4208	40,2	» »

Изменения, вызванные асбестом, столь незначительны (см. табл. 2), что, очевидно, могут не учитываться при выводах о действии палладированного асбеста.

Выводы

1. Метилциклопентан и этилциклопентан в присутствии палладированного асбеста в атмосфере водорода при 300—310° претерпевают частично изменения, связанные с образованием шестичленных нафтеннов с последующей их дегидрогенизацией.

2. Разрыв С—С-связи пятичленного кольца протекает лишь в весьма незначительной степени. Содержание парафиновых углеводородов в катализате не превышает 1—2%.

3. Исследованные образцы катализаторов теряют активность при проведении над ними метил- и этилциклопентанов. Активность восстанавливается при нагревании катализатора на воздухе.

Литература

1. Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский. ДАН, **3**, 168 (1934).
2. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ. ЖОХ, **4**, 168 (1934); Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ. Бер., **68**, 1869 (1935).
3. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ. ЖОХ, **7**, 327 (1937); Б. А. Казанский и С. Р. Сергиенко. ЖОХ, **9**, 447 (1939); Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 29; Б. А. Казанский, З. А. Румянцева и М. И. Батуев. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 483; Б. А. Казанский, З. А. Румянцева и М. И. Батуев. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 473; Б. А. Казанский, О. П. Соловова и П. А. Бажулин. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 107; Б. А. Казанский, А. В. Коперина и М. И. Батуев. Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 503.
4. Я. И. Денисенко. ЖОХ, **6**, 922 (1936); ЖОХ, **6**, 1263 (1936).
5. С. И. Хромов. ЖОХ, **7**, 350 (1937).
6. С. И. Хромов. Уч. Зап. МГУ, **71**, 33 (1941).
7. М. С. Эвентова. Уч. Зап. МГУ, **71**, 20 (1941).
8. М. Б. Турова-Поляк. ЖОХ, **6**, 947 (1936).
9. Б. А. Казанский и Х. И. Арешидзе. Сообщения Грузинской АН СССР, **3**, 887 (1942).
10. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова. ДАН, **62**, 83 (1948).
11. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Избранные труды Н. Д. Зелинского. Изд. АН СССР, М.—Л., **1941**, т. II, стр. 150.
12. Л. С. Ледер. Бер., **67**, 1388 (1934).
13. А. М. Настюков. ЖРХО, **36**, 881 (1904).
14. F. Ullmann u. J. Uzbachian. Бер., **36**, 1797 (1903).

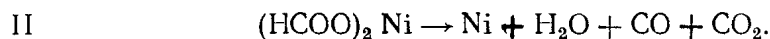
С. С. НОВИКОВ, А. М. РУБИНШТЕЙН, Н. И. ШУЙКИН и З. Я. ЛАПШИНА

О ГИДРИРУЮЩИХ И ДЕГИДРИРУЮЩИХ СВОЙСТВАХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЕМ ФОРМИАТА НИКЕЛЯ

Никелевые катализаторы дегидрогенизации гексаметиленовых углеводородов в наиболее активной форме получают довольно сложным путем через совместное осаждение гидратов окисей никеля и алюминия из растворов азотнокислых солей этих металлов [1]. В то же время катализаторы гидрогенизации, широко распространенные в промышленности, получают более простым путем — термическим разложением формиата никеля. В литературе не приводится систематических исследований о дегидрирующих свойствах «формиатных» катализаторов, поэтому выяснение возможностей применения их для дегидрирования шестичленных цикланов представляет несомненный интерес.

Известно, что никелевые катализаторы для этой реакции активны только в том случае, если высокодисперсный никель нанесен на ту или иную подложку, предотвращающую спекание и рекристаллизацию при относительно высокой (320—360°) температуре реакции. Таким образом, возникает и второй вопрос — о возможности получения активного формиатного никеля на носителе, и в первую очередь на активированном угле — носителе с наиболее развитой поверхностью.

Термический распад формиата никеля может протекать по двум направлениям:



В работе Д. Н. Добычина, С. З. Рогинского и Г. Ф. Целинской [2] показано, что преобладающим направлением распада является первое. В этой работе было также установлено, что увеличение скорости продувания водородом при разложении формиата никеля повышает гидрирующую активность катализатора. Это повышение активности авторы объясняют изменением соотношения компонентов газовой смеси в реакционной зоне.

Позднее Д. Н. Добычин [3] и Г. М. Жаброва [4] на основании экспериментальных данных пришли к выводу, что наиболее активный гидрирующий катализатор получается в том случае, когда разложение формиата ведется при 245—250°. Авторы считают, что снижение температуры при приготовлении катализаторов ведет к падению их активности потому, что в этих условиях они получают при малом пересыщении.

Вурстер [5] считает, что наиболее активный катализатор получается в том случае, когда разложение основной массы формиата никеля проводится при 190° и лишь под конец разложения температура повышается до 240°.

Недавно М. К. Ахмедли [6] изучил гидрирующие свойства «формиатных» никелевых катализаторов и показал, что они могут применяться для гидрирования однокольчатых ароматических углеводов.

Таким образом, условия генезиса и гидрирующие свойства никелевых «формиатных» катализаторов изучены довольно подробно. Между тем в литературе почти нет данных о дегидрирующих свойствах таких катализаторов.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу определить и изучить гидро- и дегидрогенизационную активность «формиатных» катализаторов при работе в проточной системе и выяснить структурные особенности таких контактов в зависимости от способов их получения.

В ходе исследования был приготовлен ряд катализаторов, при изучении которых было показано, что их активность не зависит от способа нанесения формиата никеля на носитель.

Изучение влияния температуры разложения формиата никеля на активность получающихся катализаторов показало, что изменение температуры от 150 до 350° не оказывает существенного влияния на их дегидрирующие свойства.

Рентгеноструктурное исследование катализаторов показало, что их дисперсность характеризуется размером элементарных кристалликов никеля порядка 40 Å и является, согласно работам А. М. Рубинштейна [7] о связи между дисперсностью и активностью катализаторов, близкой к оптимальной для проведения реакции гидрогенизации.

Для уменьшения дисперсности катализатора были поставлены опыты попеременной пропитки угля формиатом никеля и его разложения. При этом оказалось, что размеры первичных кристалликов никеля заметно увеличиваются и параллельно с этим повышается дегидрогенизационная активность катализатора.

Вполне эффективным методом уменьшения дисперсности катализатора этого типа является прогревание его в вакууме при 800°. При этом наряду с уменьшением дисперсности повышается также и его активность. Попытки получить активный дегидрирующий катализатор нанесением формиата никеля не на уголь, а на окись алюминия показали, что в этом случае получается катализатор с малой дегидрирующей активностью.

Экспериментальная часть

‡ Катализ проводился в обычной проточной системе; подача исходного вещества осуществлялась при помощи автоматической бюретки. Катализат собирался в приемник, охлаждаемый смесью льда и соли. Активность катализаторов определялась рефрактометрически [8].

Гидрирование бензола и непредельных углеводов проводилось при 180° с объемной скоростью 0,06; дегидрирование циклогексана — при 300° с объемной скоростью 0,3.

Конец разложения формиата никеля определялся пробой отходящих газов с баритовой водой.

Для решения вопроса о влиянии способа нанесения формиата никеля на уголь на активность катализаторов были приготовлены следующие образцы.

1. 67 г угля, предварительно высушенного при 120° до постоянного веса, помещалось в стакан и при комнатной температуре пропитывалось

водным раствором формиата никеля (12 г формиата в 300 мл раствора). Затем на водяной бане уголь подсушивался и помещался в реакционную трубку для испытания.

2. 61,5 г угля помещалось в стакан с раствором азотнокислого никеля (38,7 г в 250 мл раствора), и после 30-минутной выдержки азотнокислый никель переводился в гидрат закиси никеля добавлением 30%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции. Затем на воронке Бюхнера уголь отфильтровывался и промывался до отрицательной реакции на нитрат-ион. После промывки гидрат закиси никеля,* отложенный на угле, переводился подкислением муравьиной кислотой в формиат никеля. Далее формиат промывался водой до нейтральной реакции, высушивался и помещался в реакционную трубку.

3. Образец приготавливался смещением увлажненного формиата никеля с углем.

4. Образец получался повторением операций пропитки угля раствором формиата никеля и высушивания его при 60°.

Разложение формиата никеля во всех этих образцах проводилось при 250°. Результаты определения гидрирующих и дегидрирующих свойств катализаторов показаны в табл. 1.

Таблица 1

Влияние условий генезиса никелевых катализаторов на их активность

Образцы катализаторов	n_D^{20} катализата циклогексана	n_D^{20} катализата бензола
1	1,4312	1,4275
2	1,4315	1,4264
3	1,4393	1,4269
4	1,4343	1,4256

Из данных табл. 1 следует, что испытанные образцы катализаторов, независимо от способа нанесения на уголь формиата никеля, обладают высокой гидрирующей и малой дегидрирующей способностью.

Для выяснения влияния температуры разложения формиата никеля на дегидрирующие свойства катализатора был исследован образец, полученный пропиткой угля 4%-ным раствором формиата никеля. Разложение различных образцов катализатора проводилось непосредственно в реакционной трубке при различных температурах. Полученные результаты показаны на рис. 1.

Из этого рисунка видно, что активность катализаторов мало изменяется с температурой, хотя несколько более активным является катализатор, полученный разложением при 450°.

Изменение давления при разложении формиата на угле (от 4 мм рт. ст. до 100 атм) также не сказалось существенно на дегидрирующих свойствах катализатора. Так, дегидрогенизация циклогексана над катализатором, полученным при давлении 4 мм рт. ст., привела к продукту с n_D^{20} 1,4361, а в присутствии катализатора, полученного разложением формиата под давлением 100 атм, — к катализату с n_D^{20} 1,4375.

Далее ряд катализаторов был приготовлен путем повторных операций пропитки носителя раствором формиата никеля и разложения его в реакционной трубке. Для приготовления таких катализаторов был применен раствор 47 г формиата никеля в 1 л воды. Разложение формиата проводилось при 350°. После каждой операции разложения формиата активность

катализатора проверялась по дегидрогенизации циклогексана и гидрогенизации бензола. Затем отдельные пробы катализатора подвергались рентгеноструктурному исследованию. Были получены рентгенограммы с излучением железа и некоторые из них профотометрированы на регистрирующем микрофотометре Загбана с увеличением 2,5. Полученные данные представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Образцы катализатора	Количество пропиток	Параметр кристаллич. решетки в Å	Линейный размер кристаллов Ni в Å	n_D^{20} катализата циклогексана
5	1	3,52	40	1,4315
6	2	3,44	60,3	1,4495
7	3	3,42	67,4	1,4560
8	5	3,42	79,8	1,4613

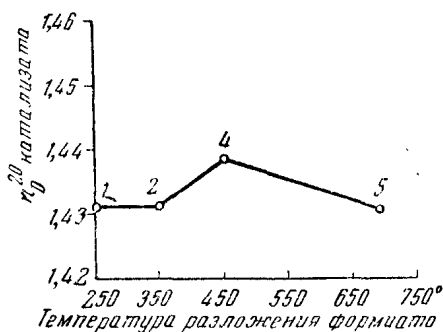


Рис. 1. Кажущаяся энергия активации суммарной реакции дегидрогенизации циклогексана

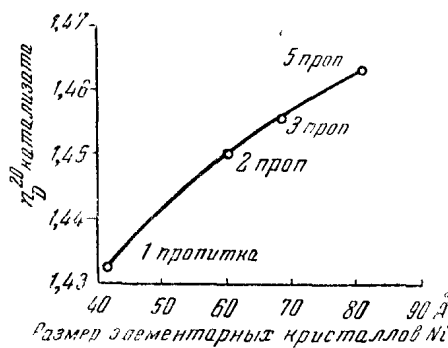


Рис. 2. Кажущаяся энергия активации суммарной реакции дегидрогенизации циклогексана

Из этих данных следует, что повторная обработка катализаторов раствором формиата приводит к увеличению их дегидрирующей способности и параллельному росту элементарных кристалликов никеля. При этом влияние деформации кристаллической решетки никеля исключено, так как параметр решетки для катализаторов 6, 7, 8 почти одинаков. Следует особо отметить, что при повторных пропитках катализаторов раствором формиата никеля происходит преимущественно увеличение размеров первичных кристалликов никеля, а не покрытие новых участков угля мелкими кристалликами никеля.

Затем один образец катализатора, полученного однократной пропиткой (катализатор № 9), был подвергнут нагреванию в условиях свободной аэрации (при этом часть угля была выжжена), после чего он был вновь восстановлен; другой образец для спекания никеля был прогрет в вакууме при 800° (катализатор № 10).

Определение активности контактов показало, что катализатор № 9 при дегидрировании циклогексана дает катализат с n_D^{20} 1,4395; катализатор № 10 обнаружил более высокую активность и дал катализат с n_D^{20} 1,4578.

При гидрогенизации бензола с объемной скоростью 0,25 в присутствии некоторых катализаторов этой серии были получены катализаты со следующими показателями луче-реломления: с катализатором № 5 —

n_D^{20} 1,4502, с катализатором № 9 — n_D^{20} 1,4418 и с катализатором № 10 — n_D^{20} 1,4424.

Рентгенографическое исследование катализаторов № 9 и 10 показало, что параметр кристаллической решетки никеля в них характеризуется соответственно величинами 3,47 Å и 3,50 Å, а линейные размеры кристаллов Ni — величинами 46,9 Å и 56 Å.

Таким образом, в соответствии с ранее сделанными наблюдениями, высокой активностью для гидрогенизации обладают катализаторы, дисперсность которых характеризуется размером элементарных кристалликов никеля порядка 40 Å. Для дегидрогенизации наиболее активными оказались катализаторы с более крупными элементарными кристалликами никеля до 80 Å.

Эти наблюдения являются новым и прямым доказательством существования оптимума дисперсности для каждой реакции и, кроме того, показывают, что положение оптимума не зависит от природы носителя; в предшествовавших работах никель был отложен на окиси алюминия, в настоящей работе — на угле.

Далее интересно было проследить изменение дегидрирующей активности катализаторов в зависимости от деформации кристаллической решетки никеля. На рис. 3 представлена эта зависимость. По форме кривой видно, что активность катализатора возрастает со сжатием решетки, т. е. с уменьшением расстояния никель—никель в его элементарных кристалликах.

Для изучения гидрирующих свойств формиатных катализаторов были подвергнуты гидрированию при 180° представители четырех групп углеводородов: алкенов, пяти- и шестичленных цикленов и ароматических. Все углеводороды были проведены последовательно над одной порцией катализатора № 5 в тройном избытке водорода с объемной скоростью 0,06.

Представитель алкенов октен-1 был получен дегидратацией нормального первичного октилового спирта в контакте с окисью алюминия при 350° и обладал следующими свойствами:

т. кип. 122—123,5° (752 мм); n_D^{20} 1,4113; d_4^{20} 0,7131.

10,9 г этого углеводорода после гидрогенизации дали 10,1 г катализата с т. кип. 125—126° (756 мм); n_D^{20} 1,3985; d_4^{20} 0,7032.

Для н.-октана справочник Эглоффа [9] дает: т. кип. 125,6°; d_4^{20} 0,70283; n_D^{20} 1,39764.

Таким образом, октен-1 практически нацело был прогидрирован в н.-октан.

Циклогексен был получен дегидратацией циклогексанола нагреванием в присутствии серной кислоты с одновременной отгонкой циклена.

Полученный циклогексен обладал следующими свойствами:

т. кип. 82—83° (748 мм); n_D^{20} 1,4468; d_4^{20} 0,8111.

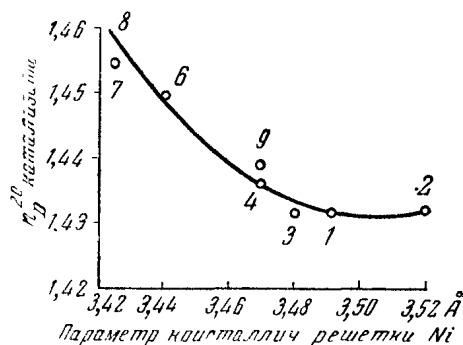


Рис. 3. Содержание олефинов в катализатах циклогексана и циклогексена и их смесей

В результате проведения 20 г циклогексена над тем же катализатором было получено 18,5 г гидрюра со следующими свойствами: т. кип. $80,5^\circ$ (750 мм); n_D^{20} 1,4260; d_4^{20} 0,7794.

С щелочным раствором перманганата он не реагировал.

Для циклогексана справочник Эглоффа [10] дает следующие константы:

т. кип. $80,7^\circ$; d_4^{20} 0,7781; n_D^{20} 1,4264.

Сопоставление этих констант со свойствами полученного катализатора показывает, что в наших условиях восстановление циклогексена прошло полностью.

В качестве представителя пятичленных цикленов был взят 1-этилциклопентен-1. Этот углеводород был получен дегидратацией соответствующего третичного спирта, синтезированного по методу Барбье—Гриньяра из циклопентанона и бромистого этила; свойства его следующие:

т. кип. $106\text{—}107^\circ$ (754 мм); n_D^{20} 1,4436; d_4^{20} 0,8005.

Проведение над катализатором в стандартных условиях этого углеводорода дало катализат с т. кип. $102,5\text{—}103^\circ$ (743,2 мм); n_D^{20} 1,4198 и d_4^{20} 0,7638.

Свойства этого катализата полностью соответствуют константам этилциклопентана, для которого справочник Эглоффа [11] дает:

т. кип. $103,4^\circ$; n_D^{20} 1,4197; d_4^{20} 0,7657.

Таким образом, эти опыты показали, что «формиатные» катализаторы на угле обладают высокой гидрирующей активностью.

Для выяснения устойчивости каталитической активности этих катализаторов при длительной непрерывной работе были проведены опыты гидрогенизации бензола при тех же условиях. Катализат бензола, полученный в первые 30 минут опыта, обладал n_D^{20} 1,4270, а катализат, полученный после 60 часов работы катализатора, имел n_D^{20} 1,4283. Результаты этого длительного опыта показывают, что катализаторы, полученные разложением формиата никеля, отложенного на угле, обладают высокой устойчивостью при гидрогенизации ароматических и непредельных соединений.

Выводы

1. Изучены гидрирующие и дегидрирующие свойства «формиатных» никелевых катализаторов. Показано, что при сравнительно низкой дегидрирующей активности их они обладают способностью хорошо проводить гидрирование алкенов, цикленов и ароматических углеводородов, сохраняя свою высокую активность в течение многих часов.

2. Выяснено, что различия в активности исследованных катализаторов в реакциях гидро- и дегидрогенизации обусловлены структурными факторами.

3. Показано, что метод наращивания элементарных кристалликов никеля на носителе позволяет изменять активность катализаторов.

Литература

1. Н. Д. Зелинский. Вер., **57**, 667 (1924).
 2. Д. Н. Добычин, С. З. Родинский и Г. Ф. Цетинская. Ж. Физ. Х., **13**, 1367 (1939).
 3. Д. Н. Добычин. Ж. Физ. Х., **14**, 1284 (1940).
 4. Г. М. Жаброва. Ж. Физ. Х., **14**, 1271 (1940).
 5. O. H. Wurster Ind. Eng. Chem., **32**, 1194.
 6. М. К. Ахмедли. ЖОХ, **17**, 224 (1947); **19**, 462 (1949).
 7. А. М. Рубинштейн. Изв. АН СССР, ОХН, **1938**, 215; **1940**, 435; **1941**, 144.
 8. Н. Д. Зелинский и Г. Павлов. ЖРХО, **58**, 1309 (1926).
 9. G. Egloff. Physical Constants Hydrocarbons, New-York, 1940, т. 1, стр. 49.
 10. G. Egloff. Physical Constants Hydrocarbons, New-York, 1940, т. 2, стр. 79.
 11. G. Egloff. Physical Constants Hydrocarbons, New-York, 1940, т. 2, стр. 58.
-

*И. Н. ТИЦ-СКВОРЦОВА, С. Я. ЛЕВИНА, А. И. ЛЕОНОВА
и Т. А. ДАНИЛОВА*

ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИОЛОВ И СМЕШАННЫХ СУЛЬФИДОВ ЖИРНОГО, НАФТЕНОВОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ ПРИ КОНТАКТЕ ИХ С АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Эта работа, как и другие наши работы по каталитическому превращению сернистых соединений, является логическим продолжением исследований по каталитическому обессериванию, начатых в 1930 г. Николаем Дмитриевичем Зелинским с одной из нас и продолжавшихся в течение ряда лет.

Изучение каталитических превращений смешанных сульфидов представляет интерес в том отношении, что по выделяемым из катализаторов веществам можно судить о месте разрыва молекулы. А так как разрыв данного сульфида часто происходит только в одном месте молекулы и зависит от природы связанных с серой радикалов, то имеется возможность сделать вывод об относительной прочности связей между радикалами и серой.

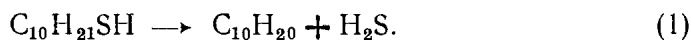
Превращения сульфидов тесно связаны с превращениями тиолов, которые являются сульфгидрильными производными радикалов, входящих в состав сульфидов. Поэтому в первой части работы приведены данные о превращениях над алюмосиликатным катализатором тиолов жирного, нафтенового и ароматического ряда. Превращения тиолов представляют, кроме того, и самостоятельный интерес.

Проведение всех нижеописанных сернистых соединений над алюмосиликатным катализатором осуществлялось в следующих стандартных условиях: алюмосиликатный катализатор в количестве 45 г помещался в реакционную трубку длиной 100 см, диаметром 2 см. Длина слоя катализатора 30 см. Работа велась проточным методом. Объемная скорость проведения вещества над катализатором 0,25. Все опыты проводились при 300°, в слабом токе азота, вводимом в реакционную трубку со скоростью 600—800 мл/час. Так как всегда наблюдалось выделение сероводорода, полученные катализаторы отмывались от него водой, сушились и подвергались фракционированной разгонке. Регенерация катализатора проводилась после каждого опыта пропусканием тока воздуха при 500° до побеления катализатора. Затем воздух удалялся из реакционной трубки азотом.

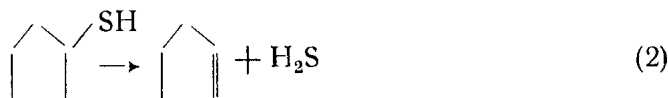
Превращения тиолов над алюмосиликатным катализатором при 300°

В ранее опубликованной нами работе [1] даны сведения о превращениях децилмеркаптана, циклопентантиола и циклогексантиола над алюмосиликатным катализатором. Из этой работы видно, что нормальный первичный децилмеркаптан с выделением сероводорода превращается при

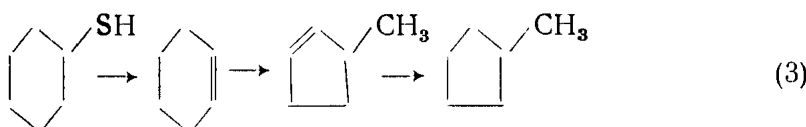
300° в децен-1, причем около 25% катализата состоят из неизменившегося меркаптана:



Аналогично тиолу жирного ряда ведет себя тиол нафтового ряда — циклопентантиол. При проведении его над катализатором он теряет молекулу сероводорода и превращается в циклопентен:



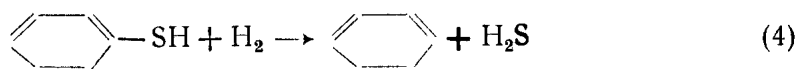
Более сложные превращения происходят с циклогексантиолом. Из катализата с хорошим выходом выделен метилциклопентан. Доказано, что процесс идет по схеме:



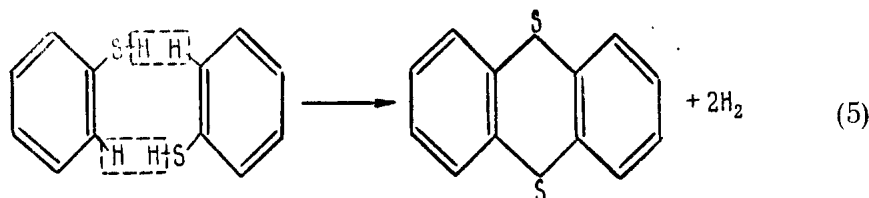
Циклогексантиол, теряя молекулу сероводорода, переходит в циклогексен; последний изомеризуется над алюмосиликатным катализатором в 1-метилциклопентен-2, который в результате гидрогенизации дает метилциклопентан. Дегидрогенизации гексаметиленового кольца не наблюдается: бензола в катализате обнаружено не было.

В развитие этих работ были изучены тиолы ароматического ряда — тиофенол, α -тионафтол и β -тиотетралол.

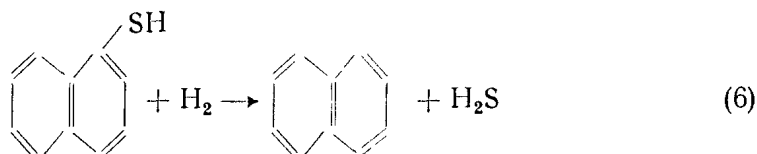
Исследование этих соединений показало, что для тиолов ароматического ряда характерно другое направление процесса. Тиофенол [т. кип. 68° (22 мм); n_D^{20} 1,5890; d_4^{20} 1,0787] претерпевает превращения двоякого рода. Основным процессом является деструктивная гидрогенизация, при чем из тиофенола образуются бензол [т. кип. 80—85° (747 мм); n_D^{20} 1,5020] (42% от веса катализата) и сероводород:



Параллельно, хотя и в меньшей степени, идет дегидрогенизация: из двух молекул тиофенола получается сложная молекула тиантрена (т. пл. 155°) (15,9% от веса катализата):



Тиол нафталинового ряда — α -тионафтол [т. кип. 143—144° (6 мм); n_D^{20} 1,6802; d_4^{20} 1,1607] испытывает превращение, аналогичное схеме 4-ой. Из α -тионафтола выделен только нафталин [т. пл. 79,5—80°; т. пл. пикрата 150°] (51,6% от теории):

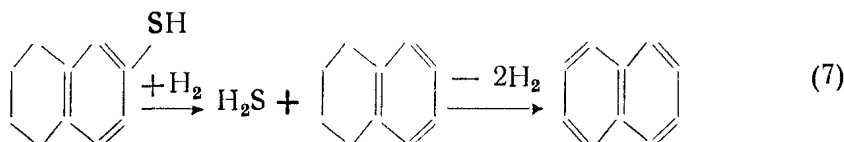


Вещества, подобного тиантрону, найдено не было. Следовательно, с α -тионафтолом реакция по схеме (5) не идет.

В случае β -тиотетралола [т. кип. 130—132° (5 мм); n_D^{20} 1,5970; d_4^{20} 1,0896], углеродный скелет которого является конденсированной системой бензола и циклогексана, выявляется новый процесс — дегидрогенизация циклогексанового кольца.

Наряду с тетралином [т. кип. 63—65° (2 мм); n_D^{20} 1,5465; d_4^{20} 0,9709], который является основным продуктом реакции (41,9% от веса катализата) выделен нафталин [т. пл. 80°; т. пл. пикрата 150°] (7,3% от веса катализата) и некоторое количество неизменившегося β -тиотетралола [т. кип. 135—137° (3 мм); n_D^{20} 1,5991; d_4^{20} 1,0875] (15,9% от веса катализата).

Происходящие процессы можно выразить схемой:

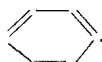


Сначала в результате деструктивной гидрогенизации β -тиотетралол превращается в тетралин и сероводород. Затем, в результате дегидрогенизации тетралина, образуется нафталин. Правильность этой схемы подтверждает специально поставленный опыт, показавший, что тетралин, при проведении его над алюмосиликатным катализатором при 300°, действительно частично переходит в нафталин.

Подводя итоги превращениям тиолов различного строения над алюмосиликатным катализатором, следует отметить многообразие протекающих при этом процессов и специфичность их для отдельных тиолов. В то же время можно отметить следующую закономерность: если строение тиола таково, что его молекула может распадаться на сероводород и непредельное соединение, то основная реакция идет в этом направлении; для тиолов же, у которых сульфгидрильная группа связана с ароматическим кольцом, реакции этого типа невозможны, и основной является реакция деструктивной гидрогенизации с образованием ароматического углеводорода и сероводорода.

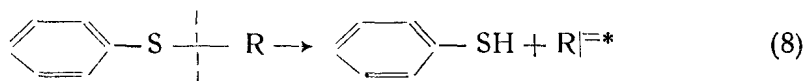
Преращение смешанных сульфидов над алюмосиликатным катализатором при 300°

Как было выяснено в ранее опубликованной нами работе [1], смешанные сульфиды, строение которых может быть выражено формулой

—S—R (где R—алкил, циклопентил, циклогексил), реагируют над алюмосиликатным катализатором совершенно одинаково.

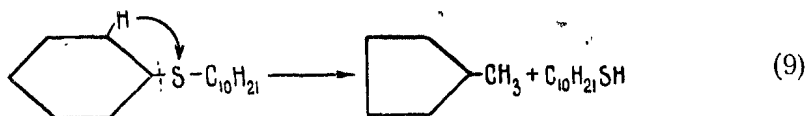
Разрыв молекул этого типа всегда происходит в одном месте, а именно между радикалом R и серой, и сопровождается диспропорционированием

водорода. Продуктами реакции являются тиофенол и алкен (соответственно, циклопентен, циклогексен):

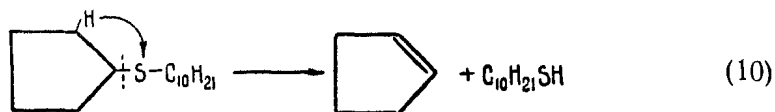


Так, фенилдецилсульфид дает тиофенол и децен-1, в катализате не обнаружено даже следов бензола и децилмеркаптана. Фенилциклопентилсульфид распадается на тиофенол и циклопентен, фенилциклогексилсульфид—на тиофенол и циклогексен. Последний, согласно схеме (3), превращается в метилциклопентан.

Совершенно другая картина наблюдается в случае сульфида, построенного из нафтенового и жирного радикалов. Разрыв молекулы циклогексилдецилсульфида [1] в тех же стандартных условиях происходит между серой и циклогексановым кольцом с образованием первичного децилмеркаптана и циклогексена. Последний, согласно схеме (3), превратился в метилциклопентан. Децилмеркаптан, по схеме (1), частично перешел в децен-1. Образование циклогексантиола не происходит:



В развитие этих работ нами изучено превращение аналогично построенного сульфида — циклопентилдецилсульфида [т. кип. 165—166° (8—9 мм); n_D^{20} 1,4788; d_4^{20} 0,8848]. Из катализата, полученного после проведения его над катализатором, были выделены с хорошим выходом децилмеркаптан [т. кип. 97,5—98° (6 мм); n_D^{20} 1,4582; d_4^{20} 0,8426] (29,2% к весу катализата) и циклопентен [т. кип. 44—45° (759 мм); n_D^{14} 1,4210; d_4^{14} 0,7753] (14,4% к весу катализата). Циклопентантиола найдено не было:

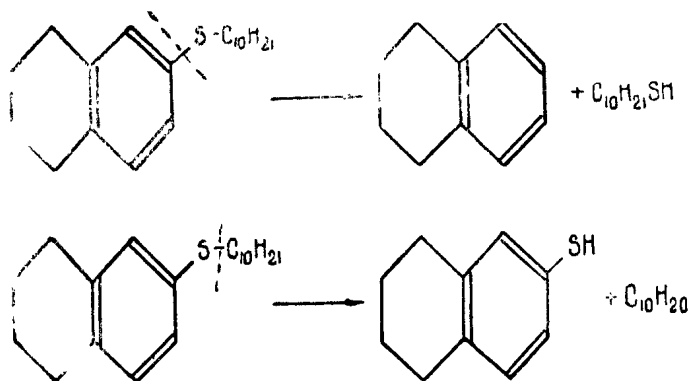


Совершенно так же, как и в предыдущем опыте, происходит разрыв только в одном месте молекулы, а именно — между циклопентановым кольцом и серой. Реакция сопровождается диспропорционированием водорода. На основании этих опытов можно сделать вывод, что связь между нафтенным кольцом и серой является гораздо менее стойкой, чем между первичным жирным радикалом и серой.

Неожиданный результат получен при изучении α -нафтилдецилсульфида [т. кип. 225—228° (5 мм); n_D^{20} 1,5712; d_4^{20} 0,9900]. Поскольку этот сульфид построен из нафталинового и жирного радикалов, можно было ожидать, что разложение его пойдет аналогично схеме (8) с образованием α -тионафтола и децена-1. Однако исследование полученного катализата показало, что он содержал нафталин [т. пл. 80—80,5°; т. пл. пи-

* Символом R| \equiv обозначается неопределенное соединение, соответствующее радикалу R.

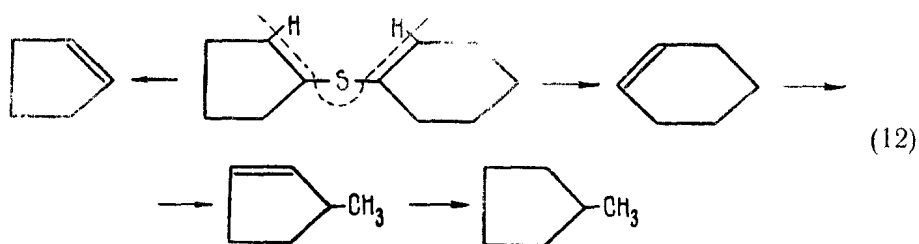
Эти данные кажутся достаточными для того, чтобы представить разложение β -тетралилдецилсульфида в следующем виде:



Образовавшийся децилмеркаптан дает затем, согласно схеме (1), децен; β -тиотетралол, согласно схеме (7), переходит в тетралин и, частично, в нафталин. Этими вторичными реакциями объясняются небольшие количества выделенных тиолов и трудность их идентификации. Нахождение в катализате, хотя и в небольших количествах, β -тиотетралола и децилмеркаптана дает основание утверждать, что в случае β -тетралилдецилсульфида происходит разрыв связей сразу в двух местах молекулы между серой и обоими радикалами, в силу чего связи эти можно считать равноценными.

Разрыв связи между серой и алкилом, подобно схеме (8), указывает на родство β -тетралилдецилсульфида с жирноароматическими сульфидами. Разрыв связи между тетралиновым кольцом и серой указывает на сходство этого сульфида с сульфидами, у которых с атомом серы связаны с одной стороны жирные, а с другой — нафтеновые или нафталиновые радикалы [схемы (9), (10), (11)].

Казалось очень заманчивым выяснить относительную стойкость связей между циклогексановым и циклопентановым кольцами и серой в молекуле циклогексилциклопентилсульфида. Если бы одна из этих связей была прочнее другой, то должен был бы образоваться соответствующий тиол (циклогексан- или циклопентантиол). Однако циклогексилциклопентилсульфид [т. кип. 119° ; n_D^{20} 1,5118; d_4^{20} 0,9692] дал катализат, в котором не оказалось вообще никакого тиола. Реакция сопровождалась обильным выделением сероводорода. В виде сероводорода ушло 87,7% серы, содержащейся в исходном сульфиде. Из катализата были выделены циклопентен [т. кип. $47-47,5^\circ$ (765 мм); n_D^{20} 1,4192; d_4^{20} 0,7639] (3,5% к весу катализата) и фракция с т. кип. $72,5-73^\circ$ (746 мм); n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,7585, константы которой лежат между литературными константами метилциклопентана [3] [т. кип. $71-85^\circ$; n_D^{20} 1,4096; d_4^{20} 0,7488] и 1-метилциклопентена-2 [4] [т. кип. $69-71^\circ$; n_D^{18} 1,4222; d_4^{18} 0,7663]. Иодное число этой фракции равняется 111, что соответствует непредельности в 35,8%, считая на метилциклопентен. На основании этих данных можно сделать заключение, что указанная фракция является смесью 1-метилциклопентена-2 и метилциклопентана, с преобладанием последнего. Основное направление распада молекулы циклогексилциклопентилсульфида может быть выражено следующим образом:

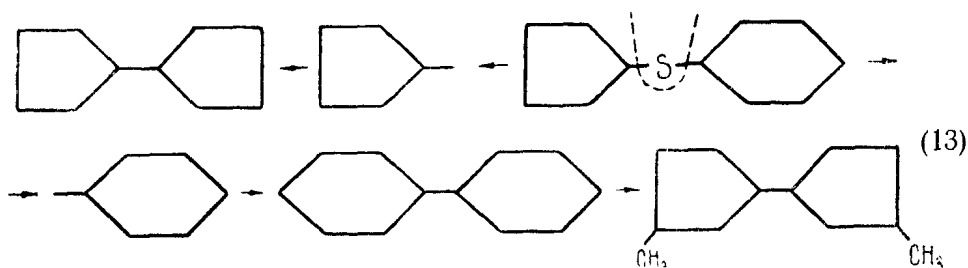


Происходит глубокий распад молекулы циклогексилциклопентилсульфида с выделением серы в виде сероводорода и образованием циклопентена и циклогексена. Последний превращается сначала по схеме (3), в 1-метилциклопентен-2, а затем частично в метилциклопентан. Установить относительную стойкость связей между серой и циклогексановым, соответственно, циклопентановым кольцом, не удалось. Эти связи, очевидно, равноценны.

Тщательной фракционировкой из катализата были выделены еще два углеводорода — дициклопентил и 3,3'-диметилдициклопентил с хорошими данными элементарного анализа. Дициклопентил (7% от веса катализата) имел т. кип. 190—192° (745 мм); n_D^{20} 1,4672; d_4^{20} 0,8663. Литературные данные для дициклопентила [5]: т. кип. 188—189,5° (744 мм); n_D^{20} 1,4638; d_4^{20} 0,8652. Другой углеводород (8% от веса катализата) имел т. кип. 212—215° (746 мм); n_D^{20} 1,4752; d_4^{20} 0,8873.

Константы этого углеводорода близки к константам 3,3'-диметилдициклопентила, который по литературным данным [6] имеет т. кип. 213—214°; n_D^{20} 1,4755; d_4^{20} 0,8784. Возможно, что полученный нами углеводород является 3,3'-диметилдициклопентилом.

Очевидно образование этих углеводородов можно объяснить тем, что разложение циклопентилциклогексилсульфида протекает не только по схеме (12), но и по второму направлению, идущему через стадию образования свободных радикалов (схема 13):



Сера вырывается из молекулы, соединяясь с водородом, находящимся в реакционной трубке; образовавшиеся же радикалы соединяются между собой в симметрично построенные углеводороды. 3,3'-диметилдициклопентил является, очевидно, продуктом изомеризации первоначально образовавшегося дициклогексила. Казалось бы, что и разные радикалы должны были бы соединиться и дать молекулу циклогексилциклопентана. Может быть, этот углеводород и образуется, но наши попытки выделить его фракционной разгонкой из катализата, представляющего собой сложную смесь, не увенчались успехом.

Выводы

1. Превращения, которые претерпевают тиолы при проведении их над алюмосиликатным катализатором при 300°, зависят от природы тиола. Жирные меркаптаны и тиолы нафтенового ряда, сульфгидрильная группа которых может выделиться из молекулы в виде сероводорода, переходят в соответствующие алкены. Если же сульфгидрильная группа тиола связана с ароматическим кольцом, то протекает реакция деструктивной гидрогенизации с образованием ароматического углеводорода и сероводорода.

2. Превращения, которые претерпевают смешанные сульфиды при проведении их над алюмосиликатным катализатором при 300°, зависят от природы сульфидов. Жирно- и нафтеноароматические сульфиды переходят при этом в тионафтол и непредельные соединения. Происходит разрыв связи преимущественно в одном месте молекулы, а именно, между серой и алкилом или нафтеновым радикалом, связь же между серой и ароматическим кольцом оказывается более прочной.

В жирнонафтеновых и жирнонафталиновых сульфидах более прочной является связь между алкилом и серой, разрыв же происходит между серой и нафтеновым или α -нафталиновым радикалом.

Исследование β -тетралилдецилсульфида показало, что в данном случае связи между серой и радикалами равноценны, и молекула разрывается по обеим сторонам атома серы.

В случае циклогексилциклопентилсульфида происходит глубокий распад этого соединения с выделением серы в виде сероводорода. Реакция идет в двух направлениях: с образованием циклопентена и циклогексена, с одной стороны, и с образованием 3,3'-диметилдициклопентила и дициклопентила — с другой. В последнем случае реакция протекает, очевидно, через стадию образования свободных радикалов.

*Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти*

Поступило в редакцию 15 ноября 1950 г

Литература

1. И. Н. Тиц-Скворцова, С. Я. Левина, А. И. Леонова и Е. А. Карасева. Уч. Зап. МГУ, вып. 132, книга 7, стр. 254 (1950).
2. C. R. Noller, J. J. Gordon. J. Am. Soc., **55**, 1090 (1933).
3. Н. Д. Зелинский. Ber., **35**, 2683, (1902).
4. Н. Д. Зелинский. Ber., **35**, 2491 (1902).
5. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин. ЖРХО, **62**, 1353 (1930)
6. J. Schmidt u. A. Sigward. Ber., **45**, 1785 (1912).

И. Н. ТИЦ-СКВОРЦОВА, С. И. ВИРЕЗУБ и А. И. ЛЕОНОВА

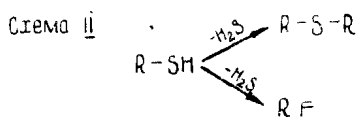
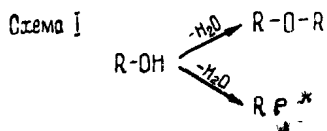
ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ (НОНИЛОВОГО СПИРТА, ФЕНОЛА, ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА) И ИХ СЕРНИСТЫХ АНАЛОГОВ НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

В ранее проведенных работах [1, 2] были выяснены основные направления изменений органических сернистых соединений, являющихся производными двухвалентной серы, при проведении их над алюмосиликатным катализатором.

Общезвестное и далеко идущее сходство свойств сернистых и кислородных соединений послужило основанием для изучения каталитических превращений органических кислородсодержащих соединений наряду с аналогично построенными сернистыми соединениями.

Целью работы было выяснение того, насколько далеко простирается это сходство в превращениях высших гомологов аналогично построенных кислород- и серусодержащих соединений при проведении их в одинаковых условиях над алюмосиликатным катализатором и в чем заключается специфичность этих превращений.

В литературе имеются данные о превращениях низших гомологов первичных спиртов и меркаптанов над окисными катализаторами. И те и другие претерпевают сходные превращения: при более низких температурах (до 300°) спирты превращаются в простые эфиры, меркаптаны — в сульфиды; при более высоких температурах (выше 300°) и спирты и меркаптаны переходят в соответствующие алкены:



С увеличением молекулярного веса спирта увеличивается тенденция к образованию олефинов: из высших спиртов и при более низких температурах получают только олефины. Вопрос о превращениях спиртов жирного ряда над алюмосиликатным катализатором в литературе не освещен совсем.

В данной работе нормальный первичный нонилловый спирт и нормальный первичный децилмеркаптан проводились над одним и тем же алюмосиликат-

* Символом R |^{*} мы обозначаем алкен, соответствующий радикалу R.

ным катализатором, с одинаковой скоростью, в одинаковых температурных условиях.

Фракционная разгонка катализаторов показала, что меркаптан с более высоким молекулярным весом также реагирует по схеме II: разложение децилмеркаптана протекает различно в зависимости от температуры опытов. Децилмеркаптан при проведении над алюмосиликатным катализатором при 200° не претерпевает почти никаких изменений (85,6% катализата состоят из неизменившегося исходного меркаптана). Лишь в очень небольшой степени децилмеркаптан превращается в дидецилсульфид (вес дидецилсульфида составлял 2,45% от веса катализата). Децен при 200° не образуется совсем.

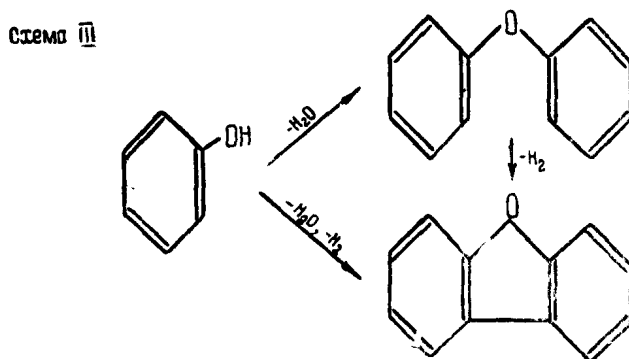
Повышение температуры опыта до 250° дало другое соотношение получающихся веществ: уменьшился процент неизменившегося меркаптана (20% от веса катализата), увеличилось количество дидецилсульфида (23,8% от веса катализата), в катализате появился децен-1 (30,3% от веса катализата).

Наконец, при 300° сульфид в катализате отсутствует, децилмеркаптан превращается только в децен-1 (18,6% от веса катализата), хотя исходный меркаптан присутствует еще в большом количестве.

Иначе происходит разложение нонилового спирта, проведенное над тем же катализатором и в тех же условиях. Процесс идет только в одном направлении схемы I: как при 200° , так и при 250° основной реакцией является дегидратация спирта с образованием нонена-1 (выход нонена-1 равняется 50% теоретического). Увеличение скорости проведения спирта над катализатором не изменило результатов. Ни динонилового эфира, ни исходного нонилового спирта в катализаторах обнаружено не было.

Следовательно, нониловый спирт оказался значительно менее стойким, чем децилмеркаптан, при проведении их в одинаковых условиях над алюмосиликатным катализатором. И качественно реакция протекает по-разному: в то время как децилмеркаптан в определенном температурном интервале превращается в дидецилсульфид, а при более высоких температурах в децен-1, нониловый спирт при тех же температурах дает только нонен-1.

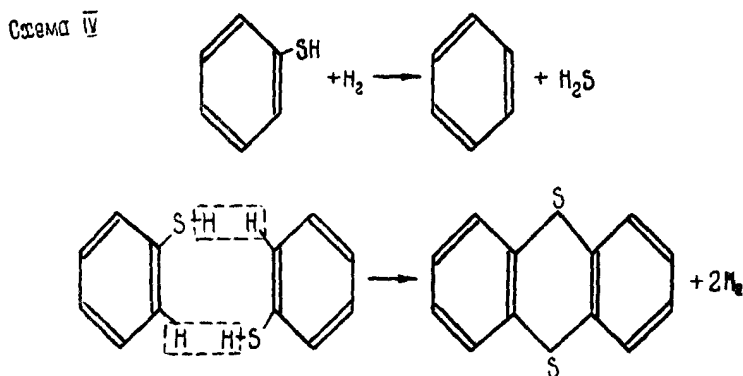
Переходя к каталитическим превращениям кислород- и серусодержащих ароматических соединений, к фенолу и его сернистому аналогу тиофенолу, следует отметить почти полное отсутствие литературных данных по этому вопросу. Каталитические превращения фенола над окисью тория изучали Сабатье и Майль [3]. В качестве основного продукта реакции они получили дифениловый эфир (выход 50% теории), кроме того им удалось выделить некоторое количество дифениленоксида:



Возможно, что дифениленоксид является вторичным продуктом, получившимся в результате дегидрогенизации образовавшегося дифенилового эфира.

Ранее проведенная нами работа [1] показала, что превращения тиофенола над алюмосиликатным катализатором существенно отличаются от превращений, изображенных на схеме III. Тиофенол в присутствии вышеуказанного катализатора дает бензол и тиантрен. Образование этих веществ происходит в широком температурном интервале от 200 до 500° и сопровождается выделением сероводорода. Дифенилсульфида в катализате обнаружено не было.

Очевидно тиофенол претерпевает превращение, идущее в двух направлениях:



Основным процессом является деструктивная гидрогенизация, ведущая к образованию бензола и сероводорода. Параллельно, хотя и в меньшей степени, происходит дегидрогенизация, причем из двух молекул тиофенола получается сложная молекула тиантрена.

Если бы фенол при проведении его над алюмосиликатным катализатором претерпевал превращения, аналогичные изображенным на схеме IV, то мы должны были бы получить бензол и кислородный аналог тиантрена — дифенилендиоксид. Однако опыты, поставленные с фенолом при 200, 300, 400 и 500°, показали чрезвычайную устойчивость его молекулы: при проведении фенола над алюмосиликатным катализатором он совершенно не изменяется.

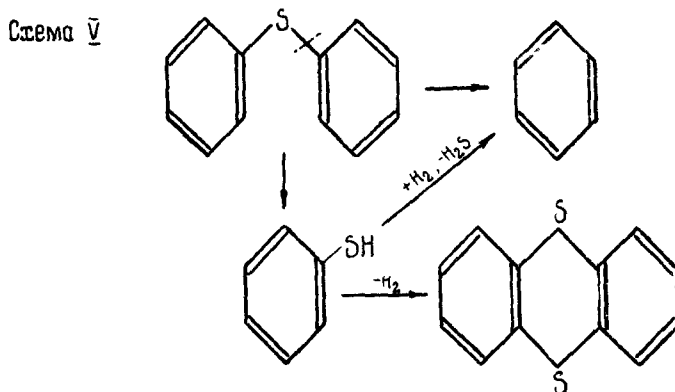
Но, изменив условия опыта, а именно, проводя над катализатором не чистый фенол, а его раствор в бензоле, нам удалось показать, что разложение фенола, хотя и в небольшой степени, может идти по одному из направлений схемы III: из катализата, полученного при 500°, был выделен дифениловый эфир с выходом 6,3% от теории. Дифениленоксида выделено не было.

Следовательно, изменения фенола над алюмосиликатным катализатором принципиально отличны от тех, которые претерпевает в аналогичных условиях тиофенол. Фенол лишь в незначительной степени испытывает дегидратацию с образованием дифенилового эфира.

О каталитических превращениях ароматических эфиров прямых указаний в литературе нет. Но, исходя из схемы III, можно было бы ожидать превращения дифенилового эфира в дифениленоксид.

Сернистый аналог дифенилового эфира, дифенилсульфид, как показали ранее проведенные исследования [1], превращается над алюмосиликатным катализатором при 300, 400 и 500° в бензол (являющийся основным продук-

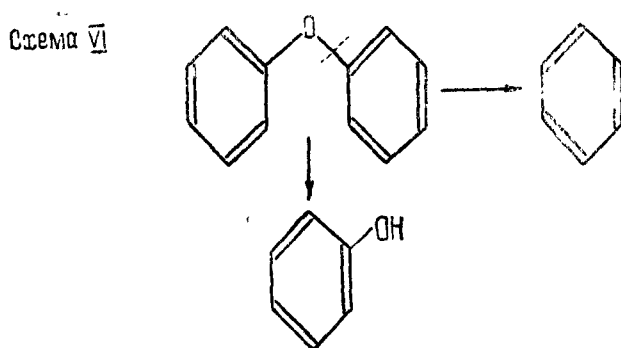
том реакции), тиантрен и следы тиофенола. Реакция сопровождается выделением сероводорода. Превращение дифенилсульфида над алюмосиликатным катализатором протекает полностью и идет по следующей схеме:



Первичной, основной реакцией является реакция деструктивной гидрогенизации, в результате которой из дифенилсульфида образуются бензол и тиофенол. Образовавшийся тиофенол реагирует далее по схеме IV, образуя бензол и тиантрен.

Исследование превращений дифенилового эфира над алюмосиликатным катализатором показало прежде всего чрезвычайную стойкость этого соединения. При 300° он не испытывает никаких изменений; лишь при 500° он разлагается в небольшой степени, давая бензол (2,5% от теории) и фенол (10,2% от теории). Ни дифениленоксида, ни дифенилендиоксида, образования которых можно было ожидать на основании ранее разобранных схем, в катализате обнаружено не было.

При контактировании с алюмосиликатным катализатором дифениловый эфир подвергается разложению по схеме VI, которая аналогична схеме V:



В результате деструктивной гидрогенизации дифениловый эфир превращается в бензол и фенол. Следовательно, превращения, которые претерпевают дифенилсульфид и дифениловый эфир над алюмосиликатным катализатором, принципиально одинаковы. Различие относится лишь к количественной стороне процесса.

Проведенное исследование показало, что существуют как сходство, так и различие в процессах, протекающих при контактировании кислород- и серосодержащих соединений с алюмосиликатным катализатором.

Соединения жирного ряда — нониловый спирт и децилмеркаптан — сходны в том отношении, что при определенных температурных условиях и тот и другой переходят в соответствующий алкен с выделением воды или сероводорода. Но, в то время как дегидратация нонилового спирта с образованием нонена протекает при 200 и 250°, децилмеркаптан при 200° почти не изменяется (выделено лишь небольшое количество дидецилсульфида), при 250° реакция идет в двух направлениях с образованием сульфида и децена-1, и лишь при 300° меркаптан переходит в децен-1, и то далеко не полностью.

Соединения ароматического ряда — фенол и тиофенол — отличаются как в отношении их стойкости при проведении над катализатором, так и в отношении направления протекающих при этом процессов. Молекула фенола оказалась чрезвычайно стойкой: фенол не изменяется при контактировании с алюмосиликатом даже при 500°, лишь в бензольном растворе он в небольшой степени испытывает дегидратацию, переходя в дифениловый эфир. Тиофенол же в широком температурном интервале (от 200 до 500°) в результате деструктивной гидрогенизации дает бензол и сероводород. Параллельно идет, хотя и в небольшой степени, процесс дегидрогенизации с образованием тиантрена. Таким образом, превращения, которые претерпевают фенол и тиофенол, принципиально отличны.

Дифениловый эфир и дифенилсульфид отличаются стойкостью своих молекул. При 300° в наших условиях дифениловый эфир еще не меняется, при 500° он в небольшой степени испытывает деструктивную гидрогенизацию, переходя в бензол и фенол. Основной реакцией превращения дифенилсульфида также является деструктивная гидрогенизация, которая протекает в интервале от 300 до 500° и ведет к образованию бензола и тиофенола. Сущность реакций, протекающих с дифениловым эфиром и дифенилсульфидом, одинакова, разница относится лишь к количественной стороне процесса.

Экспериментальная часть

Проведение кислород- и серусодержащих соединений, о которых говорится в данной работе, над алюмосиликатным катализатором осуществлялось в стандартных условиях, кроме температуры и в одном случае скорости пропускания. Эти стандартные условия следующие: алюмосиликатный катализатор в количестве 45 г помещался в стеклянную трубку. Длина реакционной трубки 100 см, диаметр 2 см. Длина слоя катализатора 30 см. Работа велась проточным методом. Объемная скорость пропускания вещества над катализатором 0,25. Опыты проводились в слабом токе азота, вводимом в реакционную трубку из газометра со скоростью 600—800 мл/час. Катализаты собирались в приемник, охлаждаемый льдом.

Регенерация катализатора проводилась после каждого опыта пропусканием воздуха при 500° до побеления катализатора. Затем воздух удалялся из реакционной трубки азотом.

1. Каталитические превращения нонилового спирта и децилмеркаптана над алюмосиликатным катализатором при 200°

Было поставлено два опыта каталитического превращения нонилового спирта, которые отличались друг от друга скоростью проведения спирта над катализатором.

Опыт 1. Катализу подвергался нормальный первичный нониловый спирт со следующими константами: т. кип. $112 - 115^\circ$ (17 мм); n_D^{20} 1,4339; d_4^{20} 0,8309. 25 г нонилового спирта проведены над алюмосиликатным катализатором при 200° в стандартных условиях. Получен катализат, состоящий из двух слоев: верхнего, маслянистого, и нижнего, водного. Вес катализата 18,4 г (73,6% от веса исходного спирта), вес маслянистого слоя 15,9 г (63,6% от веса исходного спирта), вес водного слоя 2,4 г (76,9% от теоретически возможного, если принять, что нониловый спирт распадается на нонен и воду).

Результаты фракционной разгонки маслянистого слоя даны в табл. 1, опыт 1.

Как видно из таблицы, из катализата был выделен нонен-1 с хорошим выходом и константами. Препарат обесцвечивал бромную воду и водный раствор перманганата.

Высшая фракция, судя по ее константам, не содержит ни динонилового эфира, ни исходного нонилового спирта. Из нее вообще не удалось выделить какого-либо индивидуального соединения.

Опыт 2. Исходя из предположения, что динониловый эфир может образоваться при более быстром проведении нонилового спирта над катализатором, спирт пропускали над алюмосиликатным катализатором при той же температуре (200°), но со скоростью, вчетверо большей, чем в предыдущем опыте. В реакцию взято 25 г нонилового спирта. Катализата получено 19,2 г (76,8% от веса исходного спирта). Вес маслянистого слоя 16,9 г (67,6% от веса исходного спирта); вес выделившейся воды 2,2 г (70,5% теоретически возможного количества).

Результаты фракционной разгонки маслянистого слоя даны в табл. 1, опыт 2. В данном случае из катализата выделен нонен-1 в таком же количестве, как и в опыте 1.

Из высшей фракции, полученной при разгонке маслянистого слоя, ни исходного нонилового спирта, ни динонилового эфира выделить не удалось.

Несмотря на гораздо большую скорость пропускания нонилового спирта над катализатором, результаты обоих опытов идентичны: основной реакцией является дегидратация нонилового спирта с образованием нонена-1 и воды.

Взятый для опыта нормальный первичный децилмеркаптан имел константы: т. кип. $101,5 - 102^\circ$ (8 мм); n_D^{20} 1,4568; d_4^{20} 0,8415. 30 г децилмеркаптана проведены над алюмосиликатным катализатором в стандартных условиях при 200° . Разложение меркаптана сопровождалось выделением сероводорода. Поэтому полученный катализат был отмыт от сероводорода водой и высушен сернокислым натрием. Вес сухого катализата 26,5 г (88,3% от веса исходного меркаптана).

Результаты фракционной разгонки катализата даны в табл. 1. Полученный катализат состоял на 85,6% из исходного децилмеркаптана и лишь небольшого количества дидецилсульфида.

Выделившийся в результате реакции сероводород был поглощен раствором плюмбита, при этом образовалось 2 г PbS , что, при пересчете на H_2S , соответствует 0,28 г сероводорода (4,7% теоретически возможного количества). Результаты этого опыта показывают, что при 200° децилмеркаптан почти не изменился при проведении его над алюмосиликатным катализатором. В очень небольшой степени он разлагается с образованием дидецилсульфида и сероводорода. Децен в этих условиях не образуется совсем.

Таблица 1

Катализ нонилового спирта и децилмеркаптана при 200°

Объект исследования	Вещества, выделенные из катализата	Количество в г	% выхода от теории	% выхода от безводного катализата	Т. кип.	Т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературные данные			d_4^{20}	Лит. ссылка
					в °С				т. кип.	т. пл.	n_D^{20}		
									в °С	в °С			
Нониловый спирт (опыт 1)	Нонен-1	11	50,3	69,1	45—47 (17 мм)		1,4165	0,7304	146		1,4161	0,7308	[4]
	Высшая фракция				110—156 (17 мм)		1,4355	0,7569					
	Диониловый эфир	Нет							176 (17 мм)		1,4356	0,8082	[5]
	Нониловый спирт	»							107,5 (17 мм)		1,4358 (при 15°)	0,8279	[6]
Нониловый спирт (опыт 2)	Нонен-1	11,3	51,6	66,8	144—146		1,4178	0,7305	146		1,4161	0,7308	[4]
	Высшая фракция				115—150 (17 мм)		1,4315	0,7578					
	Диониловый эфир	Нет							176 (17 мм)		1,4356	0,8082	[5]
	Нониловый спирт								107,5		1,4358 (при 15°)	0,8279	[6]
Децилмеркаптан	Децен-1	Нет							170—173		1,4259	0,7447	[7]
	Дидецилсульфид	0,65	2,4	2,45	211 (8 мм)	25—25,3			210 (6 мм)	24—25			[1]
	Децилмеркаптан	22,7		85,6	106—107 (10 мм)		1,4580	0,8415	103 (9 мм)		1,4576	0,8414	[1]

Катализ нонилового спирта и децилмеркаптана над алюмосиликатным катализатором при 250°

В стандартных условиях при 250° над алюмосиликатным катализатором были проведены 73 г нонилового спирта. Спирт пропускался в три приема с последующей регенерацией катализатора после каждой порции. Получено катализата 58,9 г (80,6% от веса исходного спирта). Вес маслянистого слоя 51,6 г (70,6% от веса исходного спирта), вес выделившейся воды 7,0 г (77,7% теоретически возможного количества).

Результаты фракционной разгонки маслянистого слоя приведены в табл. 2.

Катализат содержал нонен-1 в таком же количестве, как и в первых двух опытах, проведенных при 200°.

Из вышекипящей фракции также не удалось выделить продукта, который по своим константам соответствовал бы динониловому эфиру или нониловому спирту.

Таким образом, результаты этого опыта ничем существенным не отличаются от результатов опытов, проведенных при 200°. Единственным индивидуальным соединением, выделенным из катализата, также является нонен-1.

Децилмеркаптан в количестве 30,5 г был проведен над алюмосиликатным катализатором в тех же условиях, что и нониловый спирт, т. е. при 250°. Он дал катализат (см. табл. 2), который содержал децен-1 (30,3% от веса катализата), дидецилсульфид (23,8% от веса катализата) и исходный децилмеркаптан (20,5% от веса катализата).

Опыт, поставленный с децилмеркаптаном при 300°, показал, что децилмеркаптан, проведенный над катализатором в количестве 23 г, дал (см. табл. 2) только один продукт превращения, а именно: децен-1 (18,6% от веса катализата), причем в катализате был обнаружен исходный децилмеркаптан (27,4% от веса катализата). Дидецилсульфид, если и образовался, то в таком малом количестве, что выделить его не удалось.

Приведенные здесь данные о каталитических превращениях децилмеркаптана взяты из статьи, посланной в печать [2].

II. Каталитические превращения фенола и тиофенола над алюмосиликатным катализатором

Катализу подвергался продажный фенол, очищенный от сернистых соединений перегонкой над медными стружками. Проба очищенного фенола на серу с нитропруссидом натрия отрицательная. Константы исходного фенола: т. кип. 181°, т. пл. 41,5°.

Фенол был проведен над алюмосиликатным катализатором при 200, 300, 400 и 500°. Исследование катализата показало, что при этих температурах фенол не претерпевает никаких изменений: в катализате никаких других веществ кроме фенола обнаружено не было. Тогда методика была изменена: в реакционную трубку вводился раствор фенола в бензоле, как это рекомендуют Сабатье и Майль [3].

Чтобы убедиться в том, что бензол, взятый в качестве растворителя фенола, не меняется при проведении его над алюмосиликатным катализатором, был поставлен контрольный опыт.

Сухой бензол, после проверки его индофениновой реакцией на отсутствие тиофена, был пропущен в стандартных условиях над катализатором при 500°. Катализат состоял из чистого бензола. Следовательно, бензол может

Таблица 2

Каталлиз нонилового спирта и децилмеркаптана при 250 и 300°

Объект исследования и температура опыта	Вещества, выделенные из катализата	Количество в %	% выхода от теории	% выхода от безводного катализата	т. кип.	т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературные данные				Лит. ссылка
					в °С				т. кип.	т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	
					в °С				в °С				
Нониловый спирт (250°)	Нонен-1	33,4	52,3	64,7	144—148	—	1,4165	0,7311	146	—	1,4161	0,7308	[4]
	Динониловый эфир	Нет	—	—	—	—	—	—	176 (17 мм)	—	1,4356	0,8082	[5]
	Нониловый спирт	»	—	—	—	—	—	—	107,5 (15 мм)	—	1,4358 (при 15°)	0,8279	[6]
Децилмеркаптан (250°)	Децен-1	8,4	—	30,3	68—69 (29 мм)	—	1,4228	0,7416	170—173	—	1,4259	0,7447	[7]
	Дидецилсульфид	6,6	—	23,8	—	25—26	—	—	210 (6 мм)	24—25	—	—	[1]
	Децилмеркаптан	5,7	—	20,5	97—100 (6—8 мм)	—	1,4568	0,8406	103 (9 мм)	—	1,4576	0,8414	[1]
Децилмеркаптан (300°)	Децен-1	3,6	—	18,6	75—77 (32 мм)	—	1,4208	0,7483	170—173	—	1,4259	0,7447	[7]
	Дидецилсульфид	Нет	—	—	—	—	—	—	210 (6 мм)	24—25	—	—	[1]
	Децилмеркаптан	5,3	—	27,4	105,5—106,5 (9 мм)	—	1,4568	0,8406	103 (9 мм)	—	1,4576	0,8414	[1]

быть применен как растворитель фенола, ибо он не искажает картины превращения последнего.

42 г фенола были растворены в 25 мл бензола. Полученный раствор вводился в реакционную трубку из капельной воронки в стандартных условиях при 500° двумя порциями, с последующей регенерацией катализатора после каждого опыта. Катализат состоял из воды и маслянистого слоя, последний был тщательно промыт 10%-ной щелочью (для удаления из него непрореагировавшего фенола), дважды водой, высушен и разогнан над металлическим натрием.

Полученные результаты даны в табл. 3.

Из катализата был выделен дифениловый эфир в количестве 2,64 г (6,3% теоретически возможного). Полученный дифениловый эфир при охлаждении кристаллизовался, но при комнатной температуре кристаллы быстро плавилась, и определить температуру плавления их не удалось. Ни дифениленоксида (т. пл. 85°, т. кип. 287°), ни дифенилендиоксида (т. пл. 119°) в катализате обнаружено не было.

Проведенные опыты показали, что фенол очень стоек в условиях наших опытов, и лишь в незначительной степени идет реакция его дегидратации с образованием дифенилового эфира и воды.

Превращения сернистого аналога фенола—тиофенола—были изучены нами ранее [1]. Опыты проводились при 200, 300, 400 и 500°. Всегда наблюдалось выделение сероводорода. Во всех опытах из катализатов были выделены бензол, тиантрен и исходный тиофенол. Дифенилсульфид не образуется ни при одной из этих температур.

В табл. 3 приведены данные, полученные при проведении 21,6 г тиофенола над катализатором при 500°.

III. Каталитические превращения дифенилового эфира и дифенилсульфида над алюмосиликатным катализатором

Катализу подвергался синтетический препарат дифенилового эфира со следующими константами: т. кип. 248—250°; т. пл 29°; n_D^{22} 1,5806; d_D^{25} 1,0770. Определение двух последних констант при температурах, лежащих ниже температуры плавления дифенилового эфира, оказалось возможным благодаря тому, что дифениловый эфир легко получается в переохлажденном состоянии и не кристаллизуется при вышеприведенных температурах. Проба с бромной водой показала, что препарат дифенилового эфира не содержал фенола.

Дифениловый эфир, введившийся в реакционную трубку из капельной воронки в слегка подогретом состоянии, был проведен над алюмосиликатным катализатором при 200, 250 и 300°. Изучение полученных катализатов показало, что дифениловый эфир не претерпевает при этом никаких изменений. Отрицательные результаты этих опытов можно было объяснить отравлением катализатора парами дифенилового эфира. Чтобы выяснить, не теряет ли катализатор своей активности в присутствии дифенилового эфира, был поставлен специальный опыт. Дифениловый эфир проводился над алюмосиликатным катализатором при 250°, а затем, в тех же условиях, без регенерации катализатора над ним пропускался нониловый спирт. Состав катализата был такой же, как в выше описанном опыте с нониловым спиртом. Выделенный из катализата нонен-1 имел n_D^{20} 1,4170. Следовательно, катализатор сохранил свою активность.

Катализ фенола и тиофенола при 500°

Объект исследования	Вещества, выделенные из катализата	Количество в %	% выхода от теории	% выхода от катализата	Т. кип.	Т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературные данные				Лит. ссылки
					в °С				т. кип.	т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	
					в °С				в °С				
Тиофенол	Дифениловый эфир	2,6	6,3	—	246—250 (750 мм)	—	1,5841 (при 22°)	1,0706 (при 25°)	246—248	26,9— —27	1,5826 (при 24°)	1,0744 (при 24°)	[8]
	Бензол	4,3	28,1	33	80—83 (747 мм)	—	1,5018	—	80,1	5,51	1,5012	0,8789	[4]
	Тиантрен	1,65	7,8	12,6	—	155	—	—	—	157— —158, 159	—	—	[9]
	Тиофенол	1,9	—	14,5	164—165 (746 мм)	—	1,5880	—	68 (22 мм)	—	1,5890	1,0787	[1]
	Дифенилсульфид	Нет	—	—	—	—	—	—	155 (18 мм)	—	1,6325	1,1112	[1]

Катализ дифенилового эфира и дифенилсульфида при 500°

Объект исследования	Вещества, выделенные из катализата	Количество в г	% выхода от теории	% выхода от катализата	Т. кип.	Т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературные данные				Лит. ссылка
					в °С				т. кип.	т. пл.	n_D^{20}	d_4^{20}	
					в °С				в °С				
Дифениловый эфир	Бензол	0,75	2,5	—	79,5—80 (749 мм)	—	1,5000	0,8806	80,1	5,51	1,5012	0,8789	[4]
	Фенол	3,2	10,2	—	179,5—180 (749 мм)	42	—	—	181,3	41	—	—	[10]
Дифенилсульфид	Бензол	4	47,0	64,0	79—80 (745 мм)	5,2—6	1,5012	—	80,1	5,51	1,5012	0,8789	[4]
	Тиантрин	0,7	10,9	11,2	—	154	—	—	—	157— 158, 159	—	—	[9]
	Тиофенол	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Несколько другой результат получился при 500°. 56,5 г дифенилового эфира были проведены над алюмосиликатным катализатором в стандартных условиях. Вес катализата 43,9 г (77,7% от веса исходного дифенилового эфира). Результаты фракционировки катализата даны в табл. 4.

Из катализата удалось выделить небольшое количество бензола (2,5% теоретически возможного) и фенола (10,2% от теории). Основную же массу катализата составлял неизменившийся дифениловый эфир. Фенол имел характерный запах. Его водный раствор с бромной водой давал белый осадок трибромфенола. Ни дифениленоксида, ни дифенилендиоксида в катализате обнаружено не было.

Каталитические превращения сернистого аналога дифенилового эфира — дифенилсульфида — при 300, 400 и 500° были исследованы ранее одним из нас [1]. Из катализата были выделены бензол, тиантрен и следы тиофенола. Разложение дифенилсульфида происходит почти пацело: в катализате, полученном при 300°, было найдено некоторое количество исходного сульфида; в катализатах же, полученных при 400 и 500°, дифенилсульфид не был обнаружен. В табл. 4 приведены данные, полученные при проведении 11 г дифенилсульфида над катализатором при 500° (вес катализата 6,25 г).

Выводы

1. Нониловый спирт, при проведении его над алюмосиликатным катализатором, оказался менее стойким, чем децилмеркаптан. Нониловый спирт при 200 и 250° разлагается на нонен-1 и воду. Децилмеркаптан при 200° почти не изменяется, при 250° переходит в дидецилсульфид и децен-1 и лишь при 300° дает только децен-1, причем около 25% катализата состоят из неизменившегося децилмеркаптана.

2. Фенол, при проведении его над алюмосиликатным катализатором, оказался гораздо более стойким, чем тиофенол. Фенол при 200, 300, 400 и 500° не изменяется совсем. Только при проведении раствора фенола в бензоле над катализатором при 500° из катализата удалось выделить небольшое количество дифенилового эфира. Тиофенол при 200, 300, 400 и 500° превращается в бензол и тиантрен. Превращения, которые испытывают фенол и тиофенол, принципиально различны.

3. Дифениловый эфир при проведении его над алюмосиликатным катализатором оказался гораздо более стойким, чем дифенилсульфид. При 300° дифениловый эфир не испытывает никаких изменений и лишь при 500° в небольшой степени разлагается, давая бензол и фенол. Дифенилсульфид при 300—500° полностью разлагается, переходя в бензол, тиантрен и следы тиофенола. Основной реакцией разложения как дифенилового эфира, так и дифенилсульфида является реакция деструктивной гидрогенизации, отличие относится лишь к количественной стороне процесса.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти

Поступило в редакцию 15 ноября 1950 г.

Литература

1. И. Н. Тиц-Скворцова, С. Я. Левина, А. И. Леонова и Е. А. Карасева. Уч. Зап. МГУ, вып. 132, кн. 7, стр. 254 (1950).
2. И. Н. Тиц-Скворцова, С. Я. Левина, А. И. Леонова и Е. А. Карасева. Синтез и каталитические превращения сернистых соединений жирного ряда при контакте их с алюмосиликатным катализатором, ЖОХ (1950).

3. P. Sabatier, e. M. Mailhe. C. r., **151**, 492 (1910).
 4. Р. Д. Оболенцев. Физические константы компонентов легких моторных топлив (1943).
 5. J. Kenjon a. T. Barness. J. Chem. Soc., **125**, 1397 (1924).
 6. F. Krafft. Ber., **19**, 2221 (1886); K. Stephan. J. pr. Ch. (2), **62**, 532 (1900).
 7. H. J. Waterman, P. vant Spijker, A. W. Westen. Rec. trav. chim., **48**, 1097 (1928).
 8. W. Hofmeister. Lieb. Ann., **159**, 197 (1871); A. Cook. J. Am. Soc., **26**, 304 (1904); J. H. Gladston. J. Chem. Soc., **45**, 246 (1884).
 9. F. Krafft u. R. Lyons. Ber., **29**, 438 (1896); M. Boeseken. Rec. trav. chim., **24**, 219 (1905).
 10. H. W. Dawson. J. Chem. Soc., **113**, 937 (1918); H. Wuyts. Bl. Soc. chim., (4), **5**, 409 (1909).
-

С. И. ХРОМОВ, Е. С. БАЛЕНКОВА и П. А. АКИШИН

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

Циклические углеводороды претерпевают неодинаковые превращения в условиях дегидрогенизационного и гидрогенизационного катализа в зависимости от числа углеродных атомов в цикле.

Циклопропановые и циклобутановые углеводороды размыкают углеродные связи в циклах и переходят в парафиновые углеводороды [1]. Исследованиями Н. Д. Зелинского [2] установлено, что пятичленные цикланы, в отличие от шестичленных, при проведении над платинированным углем при 300—310° не претерпевают дегидрогенизации. При проведении же пентаметиленовых углеводородов в токе водорода при 300—315° над платинированным углем, по данным Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ [3], они гидрируются в соответствующие парафиновые углеводороды. Для гомологов циклопентана наряду с образованием парафиновых углеводородов наблюдается образование ароматических углеводородов [4].

В ряде исследований Н. Д. Зелинского и его учеников показано, что циклогексан и его гомологи в условиях дегидрогенизационного катализа переходят в соответствующие ароматические углеводороды. Это явление было названо Н. Д. Зелинским и з б и р а т е л ь н ы м дегидрогенизационным катализом. Н. Д. Зелинским было установлено, что к дегидрогенизационному катализу пассивно относятся лишь те шестичленные углеводороды, у которых оба атома водорода при одном углероде цикла замещены радикалами («гем»-замещенные) [5]. Позднее Б. А. Казанский и А. Л. Либерман [6], применяя при 300° платинированный уголь, превратили гем-диметилциклогексан в толуол, *o*- и *m*-ксилолы*. В литературе описано немного случаев превращений в ряду циклогептана в условиях гидро- и дегидрогенизационного катализа.

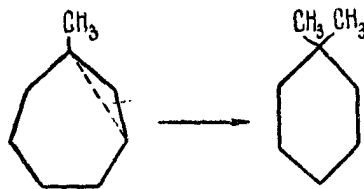
При проведении циклогептана над никелевым катализатором при 235° Вильштеттер и Каметака [7] по понижению температуры кипения и удельного веса катализата заключили, что циклогептан изомеризовался в метилциклогексан, к которому, по мнению авторов, вероятно, примешан диметилциклопентан. Изомеризацию циклогептана в метилциклогексан над никелем наблюдал и Н. А. Розанов [8]. Ружичка [9], применяя селен в запаян-

* Причина расхождения поведения гем-диметилциклогексана в работе Б. А. Казанского и А. Л. Либермана [6] с выводами о неспособности 1,1-диметилциклогексана превращаться в ароматику, к которым пришли Н. Д. Зелинский с сотрудниками [5], лежит, по мнению Б. А. Казанского и А. Л. Либермана, в различных свойствах катализаторов, зависящих от способа их приготовления.

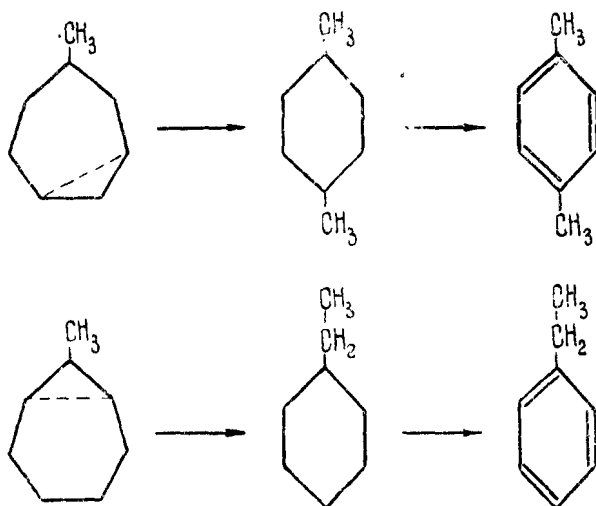
ных трубках, изомеризовал циклогептан в метилциклогексан. Н. Д. Зелинский [10], действуя платиной или палладием при 300° , не наблюдал изменений углеводорода.

М. Б. Турова-Поляк [11] проводила циклогептан в избытке водорода над платинированным углем при $300\text{--}315^\circ$. После двукратного проведения углеводорода над катализатором катализат сохранил неизменной температуру кипения, и коэффициент преломления его изменился крайне мало. Ввиду незначительного изменения исходного циклогептана температура контактирования была повышена до 340° , после чего была обнаружена незначительная изомеризация циклогептана в метилциклогексан с последующей дегидрогенизацией его в толуол. М. Б. Туровой-Поляк и П. Л. Раппопортом [12] был поставлен опыт по каталитическому превращению метилциклогептана над платинированным углем при $305\text{--}310^\circ$. После многократного проведения углеводорода над катализатором в катализате были обнаружены *n*- и *m*-ксилолы. В более поздней работе М. Б. Туровой-Поляк и Е. Н. Петровой [13] приводится наблюдение, что при многократном проведении этилциклогептана над активным платинированным углем при $305\text{--}310^\circ$ происходит медленное увеличение показателя преломления катализата, указывающее, что в присутствии платинового катализатора этилциклогептан дегидрируется не сразу, а, подобно циклогептану [11] и метилциклогептану [12], вначале изомеризуется в гексаметиленовые углеводороды, которые затем подвергаются дегидрогенизации в ароматические. Авторы не приводят результатов исследования катализата.

Представляло интерес провести более детальное исследование продуктов контактных превращений метилциклогептана, с тем чтобы составить суждение о характере этих превращений. Специально синтезированный нами метилциклогептан был подвергнут контактированию с платинированным углем при 320° и продукты катализа тщательно исследованы. В результате исследования при помощи четкой ректификации и метода комбинационного рассеяния света было найдено, что катализат содержит неизменный метилциклогептан, толуол, 1,1-диметилциклогексан, *o*-, *n*- и *m*-ксилолы и небольшое количество этилбензола. Эти данные впервые показывают, что изомеризация метилциклогептана проходит с образованием значительного количества гем-диметилциклогексана. Вероятно, процесс происходит по следующей схеме:



Согласно указанному выше исследованию Б. А. Казанского и А. Л. Либермана [16], гем-диметилциклогексан в принятых нами условиях катализа превращается в толуол, *m*- и *o*-ксилолы. Однако наличие в продуктах катализа *n*-ксилола и этилбензола указывает на то, что это направление процесса не является единственным, и следует допустить, что имеют место и следующие превращения метилциклогептана:



Экспериментальная часть

Приготовление исходного углеводорода

Метилциклогептан был получен из циклогексанона по следующей схеме: Циклогексанон $\xrightarrow{\text{Диазометан}}$ циклогептанон $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgI}}$ метилциклогептилкарбинол $\xrightarrow{\text{Иод}}$ метилциклогептен $\xrightarrow{\text{H}_2}$ метилциклогептан. Циклогептанон получался из циклогексанона по методу Мозеттига и Бургера [14]. Раствор 25,8 г диазометана в 900 мл эфира сушился едким натром и отгонялся в двухлитровую круглодонную колбу, охлажденную смесью льда с солью. Затем в эту колбу приливалось 58,8 г циклогексанона и 350 мл абсолютного метилового спирта. Через некоторое время, когда заканчивалось энергичное выделение азота, к реакционной смеси добавлялось 1—2 г безводного поташа или соды. Реакция заканчивалась в течение 10—12 час. Эфир и метиловый спирт отгонялись, суберон разгонялся в вакууме. Собрана фракция со следующими константами:

т. кип. 66—68° (13 мм); n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9537. MR_D 32,22

$C_7H_{12}O$. Вычислено MR_D 32,34.

Выход кетона 86% от теоретического.

Действием на суберон магниййодметила был получен метилциклогептанол. Карбинол был подвергнут дегидратации кипячением с иодом. Полученный метилциклогептен гидрировался над платинированным углем.

Метилциклогептан, перегнанный над металлическим натрием, имел следующие константы:

т. кип. 133—134° (745 мм); n_D^{20} 1,4403; d_4^{20} 0,8010. MR_D 36,94

C_8H_{16} . Вычислено: MR_D 36,94.

М. Б. Турова-Поляк [12] приводит для метилциклогептана следующие константы:

т. кип. 131—133° (750 мм); n_D^{20} 1,4401; d_4^{20} 0,8001

Контактные превращения метилциклогептана

Катализатор готовился по способу Н. Д. Зелинского [15]. В каталитическую трубку помещалось 60 мл (15,7 г) платинированного угля. 15,2 г метилциклогептана проводилось несколько раз над катализатором при 320° со скоростью 18 мл/час (объемная скорость 0,3).

Результаты опытов показаны в табл. 1.

Таблица 1

Проведение	Показатель преломления катализата	Количество газа в мл	Вес полученного катализата в г
I	1,4552	4 000	13,6
II	1,4660	2 100	12,7
III	1,4750	1 950	11,9
IV	1,4830	1 310	11,3
V	1,4835	370	11,1

Исследование катализата

Катализат был подвергнут разгонке на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки (загружено 11,1 г) показаны в табл. 2.

Таблица 2

№ фракции	Пределы выкипания при 752 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес в г	%
I	109,7—112°	1,4856	0,8504	2,6	23,4
II	112—132,5°	1,4453	0,8056	1,7	15,3
III	132,5—137,5°	1,4800	0,8467	2,1	19,0
IV	137,5—142°	1,4931	0,8604	2,7	24,3
	Остаток	—	—	1,4	12,6
	Потери	—	—	0,6	5,4

Для установления индивидуального состава отдельных фракций катализата был использован метод комбинационного рассеяния света. Аппаратура, методика съемки и расшифровки спектров, применявшиеся в настоящей работе, аналогичны описанным ранее [16, 17].

В табл. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния фракций катализата метилциклогептана. В спектрах не приводятся СН-частоты в области 2600—3000 см⁻¹, так как для аналитических целей они имеют меньшее значение.

Сопоставление спектров фракции I (109,7—112°) и фракции II (112—132,5°) с литературными данными по спектрам диметилциклогексановых углеводородов [18, 19] и толуола [20] позволяет считать, что они состоят из толуола и 1,1-диметилдигексана. Толуол в обеих фракциях идентифицирован по полному набору частот.

Заключение о наличии 1,1-диметилдигексана и отсутствии спектроскопически определяемых количеств других изомерных диметилдигексанов основано на следующем:

1) в спектрах фракций I и II имеются все основные линии 1,1-диметилциклогексана (см. табл. 3), в спектре фракции II набраны курсивом только линии этого углеводорода, не перекрывающиеся с линиями толуола;

2) в спектрах фракций I и II отсутствуют наиболее интенсивные линии других изомерных диметилциклогексанов.

Поскольку в спектре дис-1,2-диметилциклогексана есть интенсивная линия $\Delta\nu$ 731(97), то при его наличии во фракциях следовало ожидать значительного увеличения интенсивности линии 731 см^{-1} толуола.

Однако в обеих фракциях отношение интенсивностей линий толуола 731 и 787 см^{-1} сохраняется неизменным, близким к отношению для чистого толуола. Поэтому присутствие дис-1,2-диметилциклогексана практически исключается (возможны только следы).

Далее, хотя в спектре метилциклогептана есть частота $\Delta\nu$ 709 см^{-1} [19], однако отнесение линии 706 см^{-1} в спектрах фракций I и II метилциклогептану исключается тем, что в спектре метилциклогептана $\Delta\nu$ 709 см^{-1} сопутствует $\Delta\nu$ 720 см^{-1} , равная ей по интенсивности и отсутствующая в спектрах фракций.

Количественное определение содержания 1,1-диметилциклогексана и толуола во фракциях I и II производилось по строгой фотометрической методике [17]. Для определения 1,1-диметилциклогексана использовалась линия $\Delta\nu$ 706 см^{-1} с интенсивностью 133 ед. (данные [18]); для определения толуола использовались линии $\Delta\nu$ 786 и 1004 см^{-1} с интенсивностями соответственно 303 и 668 ед. (по данным [20]). Использование данных [20] и [17] по спектрам комбинационного рассеяния ароматических углеводородов позволило установить качественный и ориентировочно количественный состав фракций III и IV.

Во фракции III по отсутствию наиболее интенсивных линий 506 (70), 735(588) и 1223(219) исключается присутствие *o*-ксилола; наличие *m*-ксилола установлено надежно по ряду частот (в спектре фракции III даны курсивом). Присутствие *n*-ксилола во фракции III установлено по линиям $\Delta\nu$ 459 (200) и 645(104), так как интенсивные в спектре фракции III линии 460(10) и 646(6) могут быть отнесены только к *n*-ксилолу.

Обнаружение этилбензола в присутствии *m*-ксилола затруднено вследствие наложения ряда их наиболее интенсивных линий. Однако наличие в спектре фракции III линий 623, 970 и 1605 см^{-1} , принадлежащих этилбензолу и не перекрывающихся с линиями *m*, *n*-ксилолов, свидетельствует о присутствии этилбензола. Во фракции III, повидимому, есть исходный метилциклогептан (линия 709 см^{-1}), однако более надежная его идентификация затруднена.

В табл. 3 приведен состав фракции III, основанный на приближенном расчете (использованы относительные почернения, указанные в скобках, и литературные данные [20] по интенсивностям линий чистых углеводородов).

Состав фракции IV расшифрован и рассчитан аналогично фракции III.

Для выделения гем-диметилциклогексана в чистом виде фракция I и II объединялись и встряхивались с двойным объемом серной кислоты ($d = 1,84$) в течение 45 мин. Несульфурющийся остаток обрабатывался равным объемом смеси Каттвинкеля в течение 15 мин., отмывался водой, раствором соды, снова водой, сушился и перегонялся над металлическим натрием.

Остаток (0,54 г) обладал следующими свойствами:

т. кип. $117 - 118,5^\circ$ (742 мм); n_D^{20} 1,4293; d_4^{20} 0,7792.

Таблица 3

	Спектры комбинационно-о рассеяния света, см ⁻¹ (для фракций в скобках приведены относительные почернения лин- ний, опред. из микрофотограмм)	Состав фракций	Примечание
Фракция I (109,7—112°)	$\Delta\nu$: 218(11) <i>b</i> ; 322(2); 350(4); 466(5); 521(22); 621(14); 704(8); 731(10); 787(40); 811(6); 830(4); 846(4) <i>d</i> ; 970(4); 1003(46); 1031(31); 1156(15); 1179(10); 1209(29); 1267(2); 1288(5); 1379(13); 1440(6) <i>v</i> , <i>d</i> ; 1586(12); 1605(21)	Толуол ~84—85%, 1,1-диметилцикло- гексан ~15—16%	Опред. по 786(303) и 1004(668) Опред. по 706(133) [20], [18].
Фракция II (112—132,5°)	$\Delta\nu$: 218(5) <i>v</i> , <i>ф</i> ; 306(1); 322(5); 350(3); 406(2); 421(3); 460(5); 523(9); 537(?); 559(5); 622(6); 706(22,5); 730(5); 787(19); 828(7); 850(4) <i>d</i> ; 938(2); 963(3); 1003(31); 1031(14); 1080(5) <i>d</i> ; 1155(6); 1177(5); 1193(6); 1210(9); 1250(4); 1264(5); 1298(4); 1354(3) <i>d</i> ; 1382(5); 1445(11) <i>b</i> ; 1471(6) <i>d</i> ; 1586(4); 1605(7)	1,1-диметилцикло- гексан ~87—88%, толуол ~12—13%	Опред. по тем же линиям, что и во фракции I. Кур- сивом даны линии 1,1-диметилцикло- гексана, не пере- крывающиеся с линиями толуола
1,1-диметил- циклогексан по [18]	$\Delta\nu$: 302(3); 322(18); 356(6); 406 (2); 427 (3); 450 (13); 557 (17); 706 (133); 780 (2 6) 828 (25); 852 (12); 919 (10); 939 (13); 963 (18); 986 (6); 1028 (30); 1052 (2); 1080 (7,5); 1151 (3); 1173 (4); 1190 (23); 1246 (13); 1267 (24); 1283 (7); 1297 (13); 1352 (4); 1441 (51); 1468 (23)		В скобках даны относит. интенсив- ности в ед. объек- тивной шкалы (I_{801} циклогек- сана = 250)
Фракция III (132—137,5°)	$\Delta\nu$: 196 (3) <i>b</i> ; 229 (7) <i>v</i> ; 276 (5); 318 (5) <i>v</i> ; 404 (2) <i>v</i> ; 460 (10); 516 (13); 537 (20); 585 (?); 623 (5); 646 (6); 709 (4) <i>d</i> ; 726 (31); 750 (2); 770 (9); 810 (7); 830 (19); 970 (3) <i>d</i> ; 1001 (40); 1031 (12) <i>v</i> ; 1053 (4); 1098 (4); 1153 (5); 1170 (5); 1204 (18); 1250 (14); 1268 (6); 1379 (16); 1443 (9) <i>v</i> ; 1592 (8); 1605 (13); 1617 (15)	<i>m</i> -Ксилол ~23% <i>p</i> -Ксилол ~13% Этилбензол ~28% Метилциклопеп- тан ~35—36%	Опред. по 538 (229) Опред. по 459 (200) и 645 (104) Опред. по 622 (47) [20] Опред. по 709 (30)
Фракция IV (137,5—142°)	$\Delta\nu$: 179 (3) <i>v</i> ; 200 (1); 228 (2); 255 (3); 276 (1,5); 310 (1) <i>b</i> , <i>d</i> ; 406 (1) <i>b</i> ; 434 (1); 458 (3); 505 (6); 517 (6); 536 (9); 583 (9); 621 (?); 645 (2); 726 (8); 735 (17); 770 (2); 808 (3); 830 (6); 862 (2); 930 (1?); 1001 (16); 1033 (4); 1053 (12); 1095 (2) <i>v</i> ; 1128 (2) <i>d</i> ; 1157 (4) <i>v</i> ; 1170 (1); 1202 (4,5); 1221 (10); 1251 (5); 1265 (1); 1382 (9); 1445 (4,5) <i>b</i> ; 1586 (6) <i>дв</i> ; 1610 (11) <i>дв</i>	<i>m</i> -Ксилол ~28% <i>o</i> -Ксилол ~61% <i>p</i> -Ксилол ~ 10—11% Есть следы этилбензола	Опред. по тем же линиям, что и во фракции III <i>o</i> -ксилол по 506 (70) и 735 (588). Спектр со зна- чительным фоном флюоресценции

Приведенные константы отвечают константам 1,1-диметилциклогексана. Б. А. Казанский и А. Л. Либерман приводят для 1,1-диметилциклогексана следующие константы:

т. кип. 119,3° при 750 мм; d_4^{20} 0,78099; n_D^{20} 1,4294.

Выводы

1. Изучены контактные превращения метилциклогептана в присутствии платинированного угля и впервые показано, что они протекают с образованием значительных количеств 1,1-диметилциклогексана.

2. Получены экспериментальные данные, указывающие на протекание разнообразных превращений метилциклогептана с образованием сложной смеси 1,1-диметилциклогексана, толуола, *о*-, *м*-, *п*-ксилолов и этилбензола.

Глубокоуважаемому академику Н. Д. Зелинскому приносим искреннюю благодарность за постоянное внимание к нашей работе.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского
и лаборатория молекулярной
спектроскопии

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. R. Willstätter и Вгисе. Ber., **40**, 3979 (1907), **40**, 4456 (1907).
2. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **43**, 1220 (1911); Ber., **44**, 3121 (1911).
3. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ. ЖОХ, **4**, 168 (1934).
4. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ. ЖОХ, **7**, 328 (1937).
5. Н. Д. Зелинский и Н. Н. Дельцова. Ber., **56**, 1716 (1923), Н. Д. Зелинский и Е. Г. Хохлова, Ber., **68**, 98 (1935).
6. Б. А. Казанский и А. Л. Либерман. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 3, 265.
7. R. Willstätter и Каметака. Ber., **41**, 1480 (1908).
8. Н. А. Розанов. ЖРХО, **61**, 2313 (1929).
9. L. Ruzicka. Helv. Chim. Acta, **19**, 434 (1936).
10. Н. Д. Зелинский. ЖРХО, **45**, 52 (1913).
11. М. Б. Турова-Поляк. ЖОХ, **7**, 369 (1937).
12. М. Б. Турова-Поляки П. Л. Раппопорт. ЖОХ, **13**, 353 (1943).
13. М. Б. Турова-Поляки Е. Н. Петрова. ЖОХ, **16**, 829 (1946).
14. E. Moseittig а. A. Вurger. J. Am. Soc., **52**, 3456 (1930).
15. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк. Ber., **58**, 1298 (1925).
16. М. Д. Тиличев, П. А. Акишин, Е. Г. Трещова и В. М. Татевский. Зав. лаб., **9**, 1080 (1948).
17. Е. Г. Трещова и В. М. Татевский. Вестник МГУ, № 11, 149 (1948).
18. П. А. Бажулин др. Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, № 5, 480.
19. П. А. Бажулин др. Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, № 1, 7.
20. П. А. Бажулин, С. А. Ухольин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков и Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, № 5, 105.

М. С. ЭВЕНТОВА и М. Г. КАРАПЕТЯН

ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КИСЛОРОДОМ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

Окисляющее действие кислорода на углеводороды, принадлежащие к различным классам, зависит не только от условий реакции, но и от природы и строения окисляемых углеводородов.

Представляет интерес выяснить механизм реакции окисления углеводородов различных классов, установить, является ли направление реакции окисления общим для углеводородов, относящихся к одному и тому же классу, и попытаться систематизировать углеводороды по степени их окисляемости кислородом.

Описанные до сих пор в литературе опыты окисления кислородом углеводородов не дают, однако, ответов на поставленные вопросы вследствие чрезвычайно разнообразных экспериментальных условий, использованных различными авторами, а иногда и противоречивых результатов, полученных ими при окислении одного и того же углеводорода в сравнительно близких условиях опыта.

Для того чтобы подойти к разрешению этих вопросов, необходимо сопоставить результаты, полученные при окислении углеводородов в совершенно одинаковых условиях, сравнить количества расходуемого в каждом случае кислорода и детально исследовать продукты окисления.

Не менее важно уточнение метода анализа получаемых продуктов окисления.

Предпринятое с этой целью исследование находится в тесной связи с рядом работ, проводимых в лаборатории академика Н. Д. Зелинского по изучению разнообразных превращений индивидуальных углеводородов при тех или иных процессах.

В настоящей работе изучено действие кислорода на следующие ароматические углеводороды: д и ф е н и л, содержащий два ароматических ядра, д и ф е н и л м е т а н, в котором два ароматических ядра соединены друг с другом при помощи одного метанового углеродного атома, α , β -д и ф е н и л э т а н, в котором два ароматических ядра соединены этановой цепочкой углеродных атомов, и т р и ф е н и л м е т а н, содержащий три ароматических ядра при одном и том же метановом углеродном атоме.

Остановимся кратко на описанных в литературе данных по окислению кислородом указанных выше углеводородов.

Д и ф е н и л, по наблюдениям Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна [1], при нагревании в течение 3 час. при 150° под давлением кислорода в 15 атм. остается совершенно неизменным.

Окисление д и ф е н и л м е т а н а изучали Стефенс и Родата [2], которые при 100° обнаружили среди продуктов реакции бензофенон, Ларсен [3], указавший на образование при 110° бензальдегида, и Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн [1], которые в условиях, приведенных для окисления дифенила, нашли кислоты, фенолы, смолы и небольшое количество бензофенона. Более подробно продукты окисления не были исследованы.

О продуктах окисления α , β -дифенилэтана в литературе не имеется никаких указаний.

Т р и ф е н и л м е т а н, как указывают Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн [1], при окислении в вышеприведенных условиях подвергается изменению на 50%. Основными продуктами реакции являются трифенилкарбинол и смолы (36,6%).

Недостаточно подробное изучение продуктов окисления всех углеводородов не дает возможности судить о механизме реакции и систематизировать углеводороды по признаку взаимного влияния отдельных групп в молекуле углеводорода.

Основная задача данного исследования значительно облегчается возможностью использования прибора МГУ для динамического окисления, сконструированного проф. П. П. Борисовым. Он представляет собой замкнутую систему, состоящую из реактора, поглотительных и измерительных приспособлений и циркуляционного насоса. Пользуясь этим прибором, можно вести измерения поглощаемого кислорода за любой промежуток времени, а также сохранить все продукты окисления для анализа.

Все указанные углеводороды подвергались действию кислорода в совершенно одинаковых условиях, а именно при 175° в течение 3 час. при скорости циркуляции кислорода через окисляемый углеводород, равной 6 л/час.

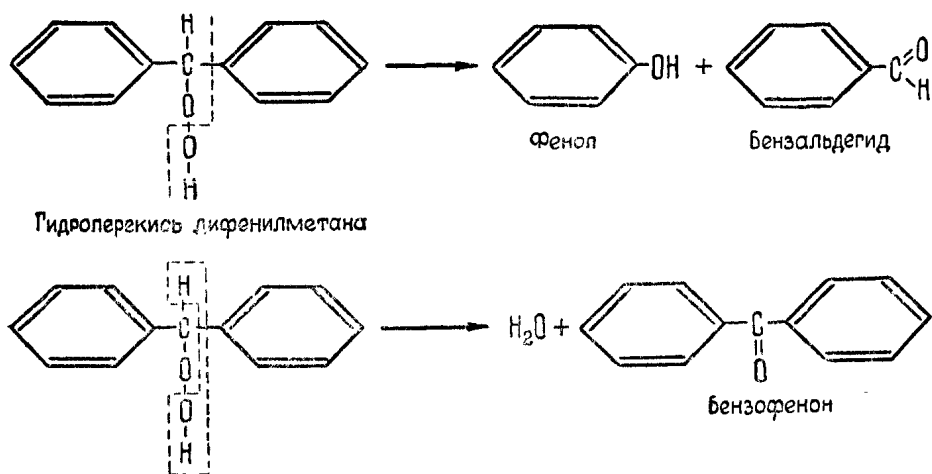
Исследование продуктов реакции окисления углеводородов позволяет сделать предположение о механизме реакции этого процесса.

Механизм реакции окисления дифенилметана

Среди продуктов окисления дифенилметана обнаружены следующие соединения: окись углерода (в газе), муравьиная кислота, фенол, бензальдегид, незначительное количество высокомолекулярного, повидимому, трициклического, соединения и смолы.

К. И. Иванов [4] доказывает, что автоокисление углеводородов проходит через стадию образования гидроперекиси. Гидроперекись дифенилметана впервые была выделена Гокком и Лапгом [5] при окислении дифенилметана при 65° в ультрафиолетовом свете. Отсутствие же такой гидроперекиси в наших опытах может быть объяснено распадом ее при нагревании в условиях опыта (175°). Обычно гидроперекиси разлагаются при нагревании выше температуры их плавления (температура плавления гидроперекиси дифенилметана 51°C [4]).

Исходя из анализа полученных продуктов, механизм реакции окисления дифенилметана можно представить себе следующим образом: если предположить, что в качестве промежуточного нестойкого соединения имело место образование гидроперекиси дифенилметана, то под влиянием температуры может произойти распад ее в двух направлениях:



Образование бензофенона (по 2-й схеме) наблюдали при окислении дифенилметана Стефенс и Родата [2] (при 100°), Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн [1] (в незначительном количестве в приведенных выше условиях); Ларсен [3], проводивший окисление при 110° и нормальном давлении, не обнаружил бензофенона. Им в продуктах окисления был найден бензальдегид.

Исходя из предположения, что образующийся по 2-й схеме бензофенон мог подвергнуться дальнейшему окислению, нами был проведен специальный опыт окисления бензофенона. Однако в обычных условиях опыта бензофенон совершенно не изменился. Следовательно, окисление дифенилметана по 2-й схеме, повидимому, не имело места.

Присутствие среди продуктов окисления фенола и бензальдегида свидетельствует о том, что дальнейшее расщепление гидроперекиси, повидимому, прошло по первой схеме.

Тот факт, что среди продуктов окисления не оказалось бензойной кислоты, в то время как бензальдегид легко окисляется в бензойную кислоту кислородом воздуха при комнатной температуре, потребовал дополнительного выяснения.

Можно было сделать предположение, что среди продуктов окисления имеются вещества, способные задержать дальнейшее окисление бензальдегида. Такое действие могли оказать либо фенол, либо муравьиная кислота. Сравнительно большое количество фенола и отсутствие продуктов его дальнейшего окисления свидетельствуют о том, что вещество, задерживающее окисление, стабилизирует и сам фенол в условиях данной реакции.

Образование муравьиной кислоты в данном случае можно представить себе путем распада гидроперекиси дифенилметана по углерод-углеродной связи. Специально проведенный опыт окисления бензальдегида с добавкой муравьиной кислоты в тех же условиях показывает, что муравьиная кислота, действительно, препятствует дальнейшему окислению бензальдегида. Взятый бензальдегид был выделен из реакции в неизменном состоянии; при этом не было обнаружено даже следов бензойной кислоты.

Измеряя через каждый час количество кислорода, расходуемого при окислении дифенилметана, можно было убедиться, что самое большее количество его расходуется в первый час окисления; далее наблюдается замедление поглощения кислорода, очевидно, под влиянием образующихся продуктов окисления. Для подтверждения этого предположения дифенилметан

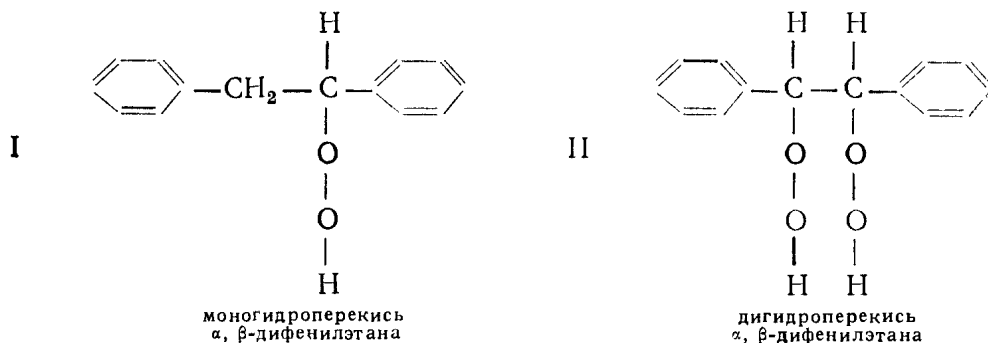
был окислен с добавлением муравьиной кислоты. Действительно, расход кислорода в этом опыте снизился, особенно к третьему часу окисления, почти в три раза (см. график № 1).

Механизм реакции окисления α , β -дифенилэтана

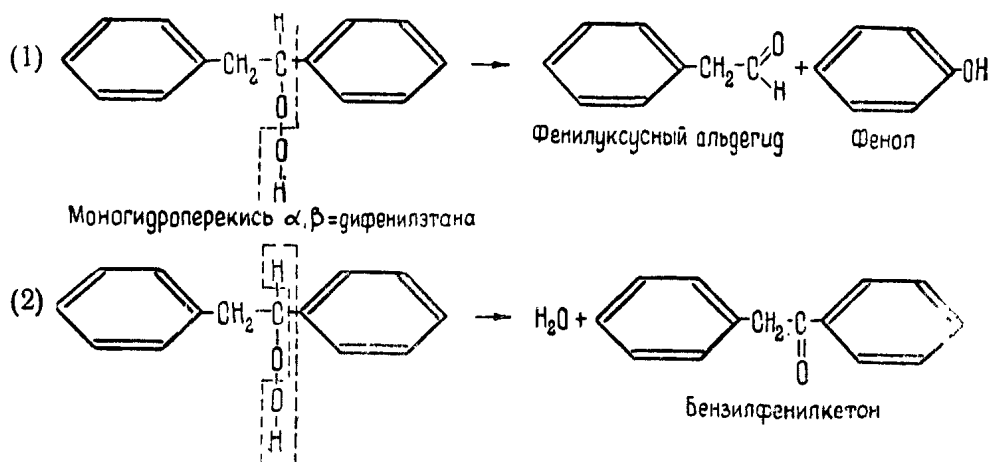
Среди продуктов окисления этого углеводорода в принятых условиях были найдены: окись углерода, щавелевая кислота, небольшое количество муравьиной кислоты, бензальдегид и бензойная кислота, фенол, незначительное количество высокомолекулярного (повидимому, тетрациклического) соединения и смолы.

По наблюдениям К. И. Иванова [6], молекула, содержащая несколько углеродных атомов, связанных с водородом, может дать моно- и дигидроперекиси.

В случае α , β -дифенилэтана в процессе окисления могли бы образоваться следующие гидроперекиси:

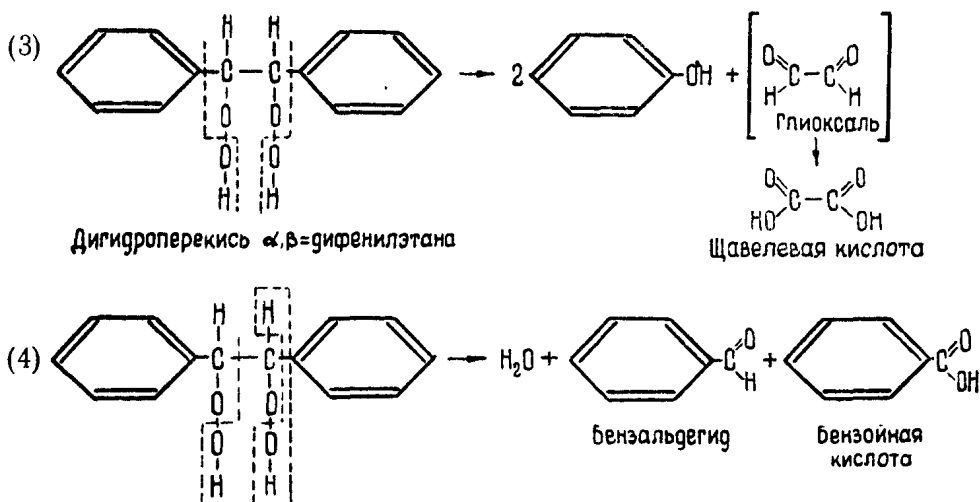


В первом случае моногидроперекись при расщеплении ее под влиянием температуры опыта могла привести к образованию следующих соединений:



Однако среди продуктов окисления ни одно из указанных карбонил-содержащих соединений не было обнаружено.

Распад дигидроперекиси α , β -дифенилэтана (II) под влиянием температуры мог идти следующим образом:



Наличие среди продуктов окисления углеводорода щавелевой и бензойной кислот, бензальдегида и фенола дает возможность сделать вывод, что процесс мог идти через промежуточную стадию образования дигидроперекиси с дальнейшим распадом ее по схеме (3) и (4).

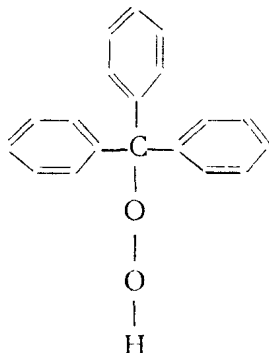
Задерживающее влияние на дальнейшее окисление бензальдегида могла оказать муравьиная кислота. Образование ее в данном случае могло идти или по пути разложения дигидроперекиси, или вследствие разложения щавелевой кислоты (разлагается при 150—200° по уравнению $\text{HOOC}-\text{COOH} = \text{HCOOH} + \text{CO}$).

В данном случае фактором, задерживающим окисление, могла быть и щавелевая кислота. Специально поставленный опыт окисления бензальдегида в присутствии щавелевой кислоты показывает, что щавелевая кислота задерживает окисление бензальдегида до бензойной кислоты (20% альдегида из всего взятого количества его при этом переходит в кислоту), но действие ее в этом направлении слабее, чем муравьиной кислоты.

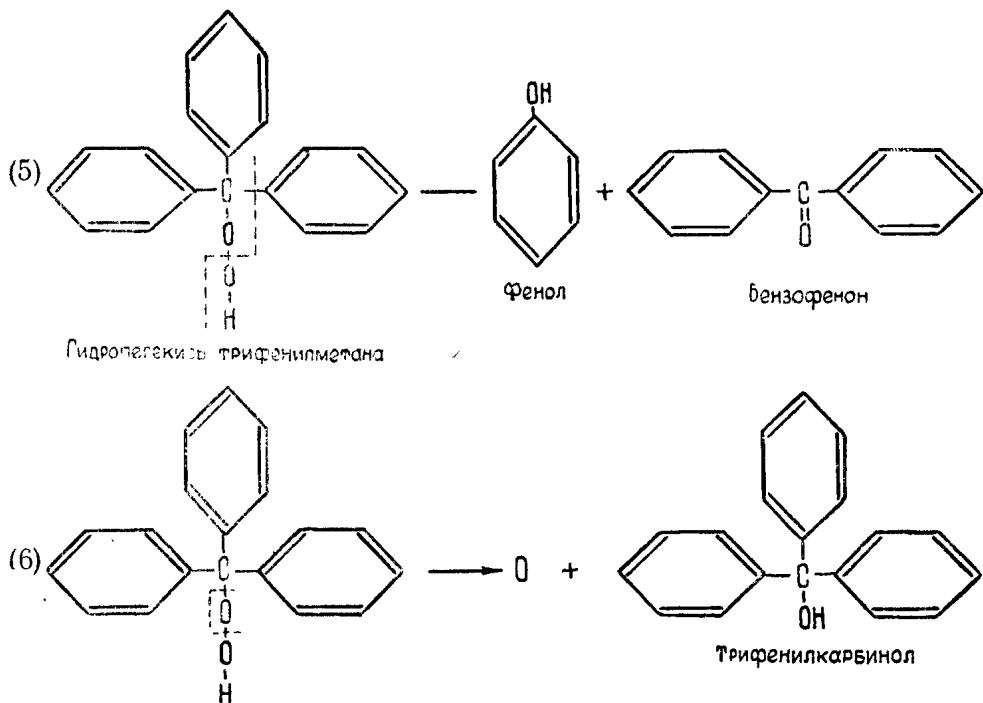
Механизм окисления трифенилметана

В продуктах окисления трифенилметана обнаружены: окись углерода, муравьиная кислота, трифенилкарбинол, фенол и смолы.

Гидроперекись трифенилметана имеет следующее строение:



При нагревании распад ее мог идти следующим образом:



По указанию К. И. Иванова [6], такое направление распада гидроперекиси имеет место при не очень высоких температурах.

Повидимому, распад третичной гидроперекиси по схеме (5) не имел места ввиду отсутствия среди продуктов окисления бензофенона и устойчивости его в принятых нами условиях, как это было указано ранее. Тот факт, что главным продуктом реакции окисления является трифенилкарбинол, говорит в пользу распада гидроперекиси по схеме (6). Фенол в данном случае является вторичным продуктом, образующимся в результате окисления трифенилкарбинола. Специально поставленный опыт окисления этого карбинола, даже в присутствии муравьиной кислоты, обычно задерживающей реакцию окисления, подтвердил образование фенола из трифенилкарбинола.

Рассматривая схемы окисления изучаемых углеводородов, можно прийти к выводам, что окисление углеводородов, близких по строению, в основном идет по одному и тому же направлению.

Сравнение же по количеству расходуемого кислорода для окисления таких углеводородов позволяет судить о влиянии длины парафиновой цепочки углеродных атомов, связывающей фенильные ядра, и о влиянии количества фенильных колец на окисление углеводорода.

С увеличением числа углеродных атомов в парафиновой цепочке склонность к окислению ароматических углеводородов повышается. Отсутствие же парафиновой цепочки (дифенил) придает такому ароматическому углеводороду исключительную устойчивость по отношению к воздействию кислорода.

Вхождение в молекулу ароматического углеводорода третьего фенильного ядра несколько увеличивает его склонность к окислению, но в значительно меньшей степени, чем удлинение парафиновой цепочки на один углеродный атом (α , β -дифенилэтан).

По возрастающей степени склонности к окислению изученные углеводороды можно расположить в следующий ряд: дифенил (не окисляется)—дифенилметан (окисляется на 11,8%)—трифенилметан (окисляется на 15,5%)— α , β -дифенилэтан (на 21,8%).

Ароматический характер этих углеводов обуславливает значительно меньшую склонность к окислению по сравнению с парафиновыми и олефиновыми углеводородами примерно с таким же молекулярным весом (по наблюдению одного из нас).

Все указанные ароматические углеводороды обнаруживают большую термическую устойчивость при нагревании их в атмосфере азота.

В приведенных условиях окисления склонность этих углеводов к смолообразованию невелика (2—3%). Значительное смолообразование, наблюдаемое Н. И. Черножуковым и С. Э. Крейном [1] (16,2—36,6%), скорее всего обусловлено применением этими авторами повышенного давления при опытах окисления.

Экспериментальная часть

Прибор МГУ для окисления описан в статье П. П. Борисова и Б. Л. Зальцман, помещенной в этом же сборнике (стр. 85).

Навеска углеводорода (10—30 г) помещается в реактор; прибор заполняется кислородом; после доведения температуры до 175° прибор закрывается и включается циркуляционный насос, при помощи которого осуществляется непрерывная циркуляция кислорода через весь прибор со скоростью 6 л/час, установленной перед опытом. Измерение количества расходуемого на окисление кислорода производится через каждый час. Длительность опыта 3 часа.

Количество расходуемого кислорода в мл
(см. график 1)

Таблица 1

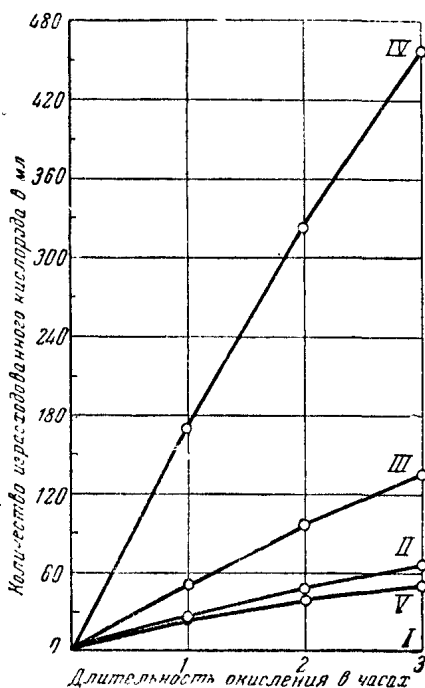
Исходные углеводороды	Взято для окисления в г	За 1-й час окисления	За 2-й час окисления	За 3-й час окисления	Всего за 3 часа
Дифенил	10	0	0	0	0
Дифенилметан . . .	10	27,1	20	18,8	65,9
Трифенилметан . . .	10	49,2	47,6	42,4	139,2
α , β -дифенилэтан . .	10	170,6	154,2	132,2	457,0

В каждом случае опыт повторен три раза.

По окончании опыта и охлаждении прибора до комнатной температуры из прибора отбирается в газовую бюретку проба газа для анализа. Из реактора и поглотителей извлекаются при помощи эфира продукты окисления.

Анализ продуктов окисления

Анализ газов был произведен на аппарате ВТИ; жидкие и твердые продукты окисления растворяются в эфире. Во всех случаях растворение было полное. Качественной реакцией на гидроперекиси (по окислению иодистого калия в ледяной уксусной кислоте) было установлено, что во всех случаях, кроме продуктов окисления трифенилметана, гидроперекиси отсутствуют. Для трифенилметана обнаружены следы гидроперекиси.



Зависимость количества израсходованного кислорода при окислении в течение 3 часов при 175° от строения углеводородов

I. Дифенил. II. Дифенилметан. III. Трифенилметан. IV. α , β -дифенилэтан.
V. Дифенилметан + муравьиная кислота (1:1).

Из эфирного раствора кислоты извлекаются многократной экстракцией 10%-ным раствором соды, фенолы — экстракцией остатка после содовой вытяжки 5%-ным раствором щелочи (NaOH).

1. Нейтральные продукты окисления

От оставшихся в эфирном растворе нейтральных продуктов окисления отгоняют эфир; для удаления смол остаток растворяют в изооктане, добавляют силикагель (20% по весу) и встряхивают на холоду в течение часа. Отфильтрованный силикагель помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют захваченные силикагелем ароматические углеводороды изооктаном. Полученный экстракт присоединяют к фильтрату, изооктан отгоняют в токе азота. Остаток представляет собой очищенные от смол нейтральные продукты реакции окисления. Смолы выделяются из силикагеля при помощи хлороформа экстракцией в аппарате Сокслета; от хлороформенного раствора отгоняется хлороформ в взвешенной колбе. Остаток взвешивается. Вес остатка соответствует количеству смол.

Нейтральный остаток подвергается функциональному анализу для определения присутствия карбонилсодержащих соединений (по образованию оксимов, гидрозонов или семикарбазонов) и спиртов (по образованию эфиров). Если в исследуемом веществе имеются альдегиды или кетоны, их выделяют в виде оксимов или семикарбазонов обычным путем.

Подбором соответствующих растворителей выделяются спирты.

Остающиеся углеводороды подвергаются перегонке в вакууме в токе азота. Остаток в колбе от разгонки освобождается от смолистых веществ, как указано выше, очищается перекристаллизацией и анализируется (температура плавления, молекулярный вес, элементарный анализ).

2. Кислые продукты окисления

а) Исследование содовой вытяжки. Содовая вытяжка нейтрализуется 2 н. серной кислотой до кислой реакции на конго-красное. Если в кислых продуктах реакции присутствует бензойная кислота, то при нейтрализации она выпадает в осадок, отфильтровывается и после перекристаллизации из горячей воды определяется температура плавления, а также производится смешанная проба плавления с препаративной бензойной кислотой.

От кислого раствора отгоняются летучие кислоты (муравьиная). Остаток извлекается эфиром; эфирная вытяжка высушивается безводным сернокислым натрием; после отгонки эфира выделяются нелетучие кислоты, которые определяются качественным анализом. В редких случаях среди этих продуктов был обнаружен фенол.

б) Исследование щелочной вытяжки. Щелочная вытяжка нейтрализуется 2 н. серной кислотой до слабокислой реакции на лакмус, тщательно экстрагируется эфиром; эфирная вытяжка высушивается сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток взвешивается; присутствие в нем фенола устанавливается качественными реакциями.

Окисление дифенила

10 г дифенила с т. пл. 71° подвергают окислению в указанных условиях. По окончании опыта объем кислорода в приборе остается постоянным. Анализ газа, взятого из прибора, указывает, что газ является чистым кислородом. Совершенно не измененное твердое вещество имеет ту же температуру плавления, что и исходный дифенил (71°). Никаких кислых или карбонилсодержащих соединений обнаружено не было. Нагревание дифенила в атмосфере азота приводит к тем же результатам.

Окисление дифенилметана

Дифенилметан, полученный действием хлористого алюминия на смесь хлористого бензила и бензола, тщательно очищается вымораживанием и перегонкой в вакууме в токе азота. Т. кип. $121-122^{\circ}$ при 10 мм; т. пл. 26° .

Из 40 г дифенилметана, взятого для окисления, было выделено неизменного углеводорода 35,3 г; окислению подверглось 4,7 г, что составляет 11,8% (на исходный углеводород).

Количество израсходованного кислорода см. табл. 1.

В газах обнаружены кислород и окись углерода; в жидких продуктах обнаружены следующие вещества:

а) *Муравьиная кислота*. Качественной реакцией на муравьиную кислоту служит реакция восстановления насыщенного водного раствора сулемы (белый цвет выпадающей в осадок каломели переходит в серый, а затем в черный); количественное содержание муравьиной кислоты определяется титрованием перманганатом.

б) *Фенол* выделяется из щелочной вытяжки; количество его определяется взвешиванием. Игольчатые кристаллы с т. пл. $42-42,5^{\circ}$. Качест-

венные реакции на фенол: 1) образование трибромфенола с бромной водой; 2) переводение в фенолфталеин с фталевым ангидридом.

в) *Бензальдегид* выделяется из нейтральных продуктов окисления в виде семикарбазона с т. пл. 211,5° (с разложением). После разложения семикарбазона нагреванием с соляной кислотой выделенный бензальдегид был обработан концентрированной щелочью (реакция Канниццаро); при этом образовалась бензойная кислота (т. пл. 121°).

г) *Высокомолекулярное соединение* с т. пл. около 205° (с разложением). Для него были определены молекулярный вес и проведен элементарный анализ.

Определение молекулярного веса:

0,0033 г вещ.: 0,0646 г камфоры; Δt 9°.

Найдено M 227.

4,855 мг вещ.: 16,359 мг CO₂; 2,832 мг H₂O

4,190 мг вещ.: 14,115 мг CO₂; 2,388 мг H₂O.

Найдено %: С 92,16, 91,97; Н 6,53, 6,38.

Тщательная очистка и более детальное его исследование были затруднены вследствие недостаточного количества полученного вещества.

д) *Смолы* получены после отгонки хлороформа.

Все расчеты произведены на исходный дифенилметан и результаты помещены в табл. 2.

Окисление бензофенона

Взято 10 г бензофенона с т. пл. 49°. После окисления в принятых в данном исследовании условиях никаких изменений не обнаружено. После реакции вещество обладало той же т. пл. (49°).

Окисление бензальдегида в присутствии муравьиной кислоты

Для окисления взято 5 г свежеперегнанного бензальдегида и 5 г муравьиной кислоты. В продуктах окисления бензойной кислоты не обнаружено. При окислении 10 г бензальдегида с 0,15 г муравьиной кислоты образовалось незначительное количество бензойной кислоты.

Окисление дифенилметана с добавкой муравьиной кислоты

К 10 г углеводорода было добавлено 0,15 г муравьиной кислоты. Смесь окислена в принятых условиях.

Расход кислорода в мл

См. график 1

За 1-й час	За 2-й час	За 3-й час	Всего за 3 часа
25	17	8,6	50,6

Нагревание дифенилметана в атмосфере азота при 175° в течение 3 час. при скорости циркуляции азота, равной 6 л/час, не дало изменений объема

газа в приборе. При анализе газа, взятого из прибора, обнаружен только азот. Наблюдается незначительное пожелтение. Продуктов разложения или уплотнения не обнаружено.

Окисление α , β -дифенилэтана

α , β -Дифенилэтан был получен при действии металлического натрия на хлористый бензил в эфирном растворе. После перекристаллизации получен углеводород в виде кристаллов белого цвета с т. пл. 52° .

Для окисления взято 26 г. Неизменившегося при окислении углеводорода выделено 20,4 г. Окислению подверглось 5,6 г, что составляет 21,5%.

В газах обнаружены окись углерода и кислород.

Среди жидких и твердых продуктов обнаружены:

- а) муравьиная кислота, качественные реакции см. выше;
- б) бензойная кислота с т. пл. 121° ;
- в) эфирная вытяжка из содового раствора содержит щавелевую кислоту (количество ее установлено по титрованию кислым раствором $KMnO_4$). Качественные реакции: красное окрашивание с сульфатом марганца и синее окрашивание при сплавлении с дифениламином и добавлении по охлаждению 1 капли этилового спирта;
- г) фенол,
- д) бензальдегид,
- е) смолы и
- ж) высокомолекулярное вещество с т. пл. 227° (с разложением).

Определение молекулярного веса высокомолекулярного вещества

0,0037 г вещ.; 0,1131 г камфоры: $\Delta t 4^\circ$

Найдено $M 326$.

4,980 мг вещ.: 15,600 мг CO_2 ; 2,810 мг H_2O

4,855 мг вещ.: 15,200 мг CO_2 ; 2,710 мг H_2O

Найдено %: С 85,48, 85,55; Н 6,31, 6,23.

Более тщательная очистка вещества была затруднена ввиду недостаточного его количества.

Полученные результаты сведены в табл. 2.

Нагревание α , β -дифенилэтана в атмосфере азота в припаятых условиях не вызвало никаких изменений исходного вещества.

Окисление бензальдегида с добавкой безводной щавелевой кислоты

Из бензальдегида и безводной щавелевой кислоты (по 4 г) при окислении в обычных условиях получена бензойная кислота с т. пл. 121° (0,92 г).

Окисление трифенилметана

Трифенилметан получен действием хлористого алюминия на хлороформ и бензол. После многократной перекристаллизации из бензола получен совершенно чистый, бесцветный кристаллический углеводород с т. пл. 93°

Из 40 г трифенилметана, взятого для окисления, выделено 33,8 г неизменившегося углеводорода. Окислению подверглось 6,22 г, что составляет 15,5% на исходное вещество.

Среди газообразных продуктов реакции обнаружены окись углерода и кислород.

Среди жидких и твердых продуктов найдены:

а) муравьиный альдегид реакцией на фуксинсернистую кислоту и серебряное зеркало, а также по формолитовой реакции с резорцином [7];

б) муравьиная кислота;

в) фенол (установлено ранее описанными качественными реакциями);

г) смолы;

д) следы перекиси, строение которой не было установлено из-за отсутствия достаточного для анализа количества;

е) трифенилкарбинол, который был выделен из нейтральных продуктов реакции растворением в спирте (трифенилметан в холодном спирте нерастворим). При нагревании всего нейтрального остатка с этиловым спиртом он перешел весь в раствор. По охлаждении выделившийся из раствора трифенилметан с т. пл. 93° был отфильтрован. После отгонки спирта от фильтрата осталось кристаллическое вещество с т. пл. 81—82°. Такой т. пл., согласно литературным данным, соответствует этиловый эфир трифенилкарбинола [8]. Для выделения чистого карбинола его эфир подвергался гидролизу в солянокислом растворе; выделившиеся кристаллы были очищены растворением в концентрированной серной кислоте (раствор окрасился в характерный для трифенилкарбинола красный цвет) и осаждением их из сернокислого раствора водой. После двукратного переосаждения карбинол был экстрагирован эфиром, эфирная вытяжка высушена поташом, эфир отогнан. Выделившиеся безцветные, блестящие кристаллы имели т. пл. 160—162°.

Количества полученных продуктов окисления см. в табл. 2.

Трифенилметан совершенно не изменяется при нагревании его в атмосфере азота в принятых условиях.

Окисление трифенилкарбинола с добавкой муравьиной кислоты

5 г трифенилкарбинола и 5 г муравьиной кислоты были окислены в ранее описанных условиях. За 3 часа на окисление было израсходовано 54,4 мл кислорода. Среди продуктов окисления качественными реакциями установлено присутствие фенола.

Таблица 2
Сравнительное количество продуктов окисления, полученных из четырех исследованных углеводов (в % на исходный углеводород)

Углеводороды	% углеводорода, подверг. окислению	СО	Перекиси	Муравьиный альдегид	Муравьиная кислота	Щавелевая кислота	Фенол	Бензальдегид	Бензойная кислота	Трифенилкарбинол	Высокомолекулярное соединение	Смолы	Потери
Дифенил	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Дифенилметан	11,8	1,5	—	—	1,8	—	2,5	1,4	—	—	0,8	2,7	1,1
α , β -Дифенилэтан	21,5	1,1	—	—	2,5	0,5	6,3	3,1	4,2	—	0,8	2,5	0,5
Трифенилметан	15,5	1,8	следы	следы	1,0	—	2,3	—	—	6,2	—	3,3	0,9

Выводы

1. а) Наибольшей устойчивостью при окислении кислородом при 175° в течение 3 час. и скорости циркуляции кислорода, равной 6 л/час, обладает углеводород, в котором два фенильных ядра непосредственно соединены друг с другом (дифенил);

б) углеводороды, в которых фенильные радикалы соединены при помощи парафиновой цепочки, способны окисляться;

в) склонность к окислению возрастает с увеличением числа углеродных атомов в парафиновой цепочке (дифенилметан — 11,8%, α , β -дифенилэтан — 21,5%);

г) вхождение третьего фенильного ядра увеличивает склонность углеводорода к окислению, но в меньшей мере, чем увеличение связующей фенильные ядра парафиновой цепочки на один углеродный атом (трифенилметан — 15,5%).

2. Предлагается схема механизма реакции окисления на основании анализа полученных продуктов окисления четырех углеводородов.

3. Обнаруженная в качестве продукта окисления муравьиная кислота задерживает окисление исходных углеводородов, а также образующегося бензальдегида. Такое же действие оказывает на бензальдегид и щавелевая кислота, но действие ее значительно слабее, чем муравьиной.

4. Все четыре исследованных углеводорода устойчивы при нагревании в течение 3 час. в атмосфере азота при 175°.

5. В выбранных условиях смолообразование при окислении очень незначительно (2—3%).

*Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Кафедра химии нефти*

Поступило в редакцию 15 ноября 1950 г.

Литература

1. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел, М.—Л., 1946, 124—126.
2. H. N. Stephens a. F. Roduta. J. Am. Soc. **57**, 2380 (1935).
3. R. Larsen, R. Thorpe a. F. Armfild. Ind. Eng. Chem., **34**, 183 (1942).
4. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, М.—Л., 1949, 147.
5. Н. Носка. S. Lang. Ber., **77**, 257 (1944).
6. К. И. Иванов. См. выше, 168.
7. Г. Рупе. Лекционные опыты по органической химии, 1935, 105.
8. М. Мамонтов. ЖРХО, **29**, 232 (1897).

Л. Н. АКИМОВА и Н. И. ГАВРИЛОВ

О МИКРОСТРУКТУРЕ БЕЛКА

Сообщение 9

О получении N-аминоацильных соединений дикетопиперазина

После того как Н. Д. Зелинским, В. С. Садиковым, Н. И. Гавриловым и Абдергальденом с большой достоверностью была доказана, нативность циклических форм связей, встал вопрос о положении этой структурной единицы в молекуле белка. На него различные авторы отвечали по-разному.

В. С. Садиков и Н. Д. Зелинский пытались представить себе связь в молекуле белка между отдельными дикетопиперазинами; такие гипотетические соединения, наподобие фишеровских пептидов, были названы ими пептинами (полипептинами [1]). Известна модельная структура на базе дикетопиперазинов, предложенная Ринч [2] и названная ею «циклолом».

Абдергальден пошел по иному пути. Не стремясь отыскать связь между отдельными дикетопиперазинами, он высказал предположение о соединении последних с аминокислотами. Такая связь должна осуществляться, по мнению Абдергальдена, при помощи азота дикетопиперазина и карбоксильной группы аминокислот или пептидов. Экспериментально ему не удалось доказать N-аминоацильный тип связи. Мы в свое время на основании экспериментальных данных [3] сделали предположение, что связь между дикетопиперазинами и аминокислотами является амидиноподобной. В дальнейших наших работах [4] мы экспериментально подтвердили возможность этой связи, доказав естественность ее со структурными формами белка (ферментацией). Тем не менее мы не исключали возможность и абдергальденовской трактовки связи N-аминоацильного типа [5].

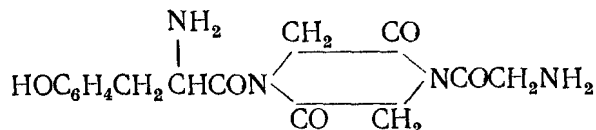
Дикетопиперазиновая теория, выдвинутая в 1923 г. Н. Д. Зелинским совместно с В. С. Садиковым, была основана главным образом на экспериментах по каталитическому гидролизу ряда белков, в результате которого из катализаторов были выделены циклические производные аминокислот.

Так, В. С. Садиковым в продуктах деструкции белка были обнаружены сложные ангидриды, состоящие из трех и более аминокислот (циклополипептиды):

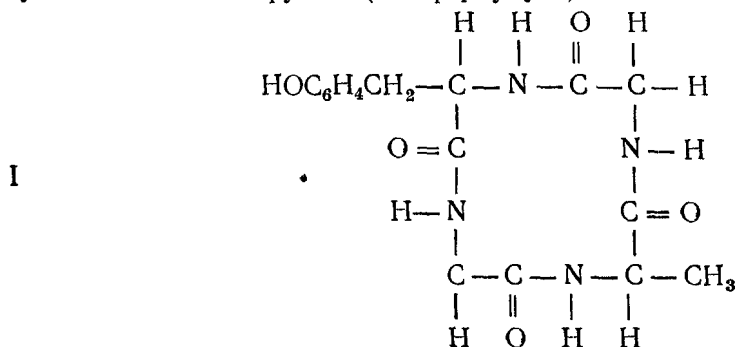
1. Ангидрид $C_{21}H_{38}O_4N_4$, содержащий 4 аминокислоты: два аланина и два лейцина. Мол. вес 402 [6].
2. Оксипролил оксипролил глицин [7] из щетины свиньи.
3. Пролилпролилвалин [8] из альбумина крови.
4. Пролиллейцилаланин [9] из казеина.
5. Пролилпролил оксипролил глицин [10] из гусиных перьев.
6. Серилаланилаланил глицин [11] из шелка.
7. Пролилпролил лейцин [12]. Мол. вес 310, из казеина.

К сожалению, подлинная структура этих соединений не была до конца расшифрована.

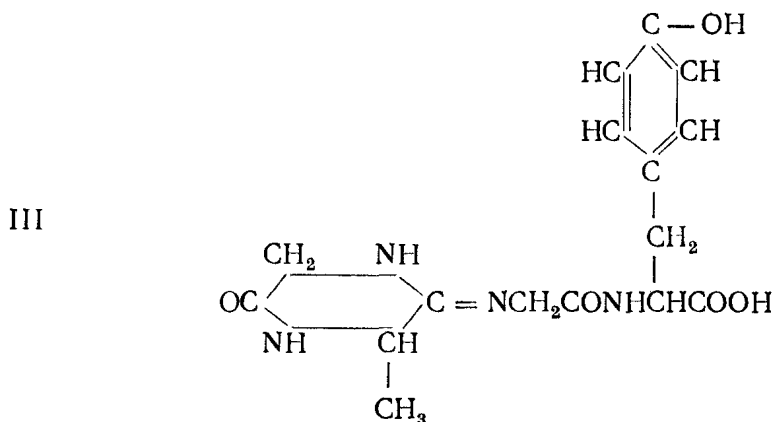
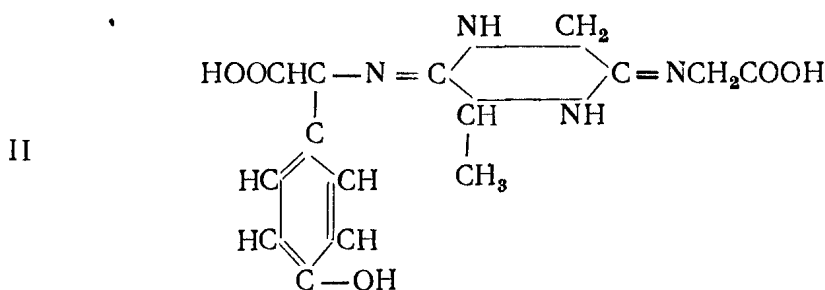
Абдергальден [13] выделил из шелка и казеина такие ангидриды, которые определенно содержали дикетопиперазиновое кольцо. При определении молекулярного веса оказалось, что они состояли из трех или четырех аминокислот. Такой сложный цикл мог образоваться только за счет связи аминокислот (тирозина, с одной стороны, и гликоколя—с другой) с азотом дикетопиперазина (глицилаланилангидрида). Весьма интересна полная характеристика этого вещества, полученного при гидролизе фиброина шелка 70% H_2SO_4 , на основании которой Абдергальден пришел к такой структуре:



Считая вначале выделенное вещество тетрапептидом, тирозилглицилаланилглицином, Абдергальден синтезировал аналогичный тетрапептид и сравнил их друг с другом. Изолированное из шелка соединение не давало нингидринной реакции [14] при обычном проведении ее, и реакция была положительной только после продолжительного кипячения с нингидрином. Наличие тирозина определялось положительной милоновой реакцией. Выделенное вещество характеризовалось также пикриновой реакцией и слабой биуретовой, появляющейся с течением времени. Тетрапептид, полученный синтетическим путем, напротив, давал нингидринную реакцию и не давал пикриновой. Абдергальден изучил также поведение этого вещества по отношению к 1 н. щелочи. Если нагреть выделенное вещество со щелочью или оставить стоять в течение нескольких часов при комнатной температуре, то пикриновая реакция исчезает. В то же время появляются нингидринная реакция и интенсивная биуретовая красного цвета. Последнее свидетельствует о разрыве кольца и образовании более длинной пептидной цепи. На основании этих только качественных свойств Абдергальден пришел к выводу, что выделенное вещество не идентично тетрапептиду и является N, N'-диаминоацильным производным дикетопиперазина. Но это соединение, как следует из приписанной ему формулы, должно было бы обладать свободными аминными группами и основным характером. Абдергальден же ограничивается лишь констатацией у этого соединения качественной нингидринной реакции. Он считает возможным для этого соединения и другую структуру — циклотетрапептида (в виде замкнутого четырехчленного кольца), из которого ясно следуют нейтральный характер вещества и отсутствие аминной группы (см. формулу I):



Этому соединению мы гипотетически придаем на основании описанных Абдергальденом свойств амидинную структуру (см. формулы II и III):



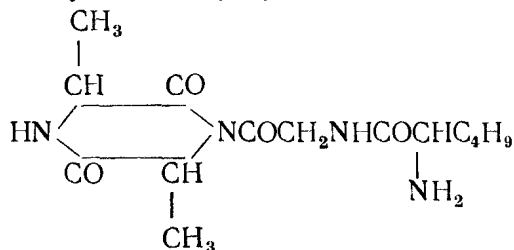
Первые данные о конденсации дикетопиперазинов с аминокислотами были получены уже в 1914 г. Майяром [9]. При обработке смеси аминокислот небольшим количеством глицерина им была выделена смесь веществ, которая давала все типичные для белка реакции. Она не содержала свободных аминокислот и на этом основании могла быть рассмотрена как состоящая из дикетопиперазинаминокислотных производных. Однако индивидуальных веществ не было изолировано. Таким образом, Майяр обратил внимание на возможность образования связей между дикетопиперазинами и аминокислотами.

Действительно, интересными в этом направлении опытами следует считать попытки Абдергальдена [10] получить синтетически соединения N-аминоацильного типа. Многочисленные вещества, выделенные Н. Д. Зеллинским с сотрудниками и Э. Абдергальденом при частичном гидролизе белков, рассматривались авторами как соединения дикетопиперазинов с аминокислотами. Поэтому представляло большой интерес синтезировать аминокислотные ангидриды, в построении которых участвуют более чем две аминокислоты. Изучение поведения этих соединений при ферментативных процессах, при образовании медных комплексов преследовало одновременно цель установления возможности присутствия в белках подобных структур.

Абдергальдену и Швабу [15] удалось при нагревании ангидридов с аминокислотами выделить продукты их конденсации. Так, Абдергальден, пытаясь расшифровать на моделях работу Майяра, нагревал лейцил-глицил-ангидрид с лейцином в глицерине и в результате получил, по его мнению, ангидрид с одной аминокислотой у азота. Выход полученного вещества составлял 0,09 г из взятых в реакцию 0,7 г ангидрида и 0,54 г

(1 моль) лейцина. Качественных реакций автор не приводит. По анализам и молекулярному весу выделенное соединение совпадает с лейцил-(глицил-лейцил)-ангидридом. На основании только данных анализа автор считает это соединение N-аминоацильным производным лейцил-глицинового ангидрида. Аналогичная конденсация была повторена с другой аминокислотой — тирозином [15]. Но нагревание лейцилглицилангидрида с тирозином в глицерине не привело и в этом случае к индивидуальному соединению. Полученное вещество характеризовалось лишь положительными ангидридной, нингидринной и милоновой реакциями. Отсутствие анализов и выхода делают предположения автора об N-аминоацильной структуре этого соединения весьма неуверительными.

При кипячении аланилангидрида [16] с дипептидом (лейцилглицином) в анилине исследователям удалось изолировать вещество, представляющее собой соединение этих двух компонентов. По результатам анализа (свойствам — положительные ангидридная и нингидринная реакции) ему была приписана следующая структура:



Полученное соединение не давало биуретовой реакции. Подобная реакция была проведена и с сериновым ангидридом [17], и с тем же самым дипептидом, лейцилглицином, в анилине. При этом авторы ограничиваются лишь констатацией у соединения нингидринной реакции, указывая при этом на расщепляемость N-ацильной связи панкреатином [17]. Ни выхода, ни анализа, ни свойств, кроме отсутствия биуретовой реакции, авторы не дают.

Весьма интересными являются наблюдения Абдергальдена и Шикеля [18], которые получали депептид аланилтриптофан. Ими было замечено, что при переведении бромпропионилтриптофана в соответствующий дипептид посредством аммиака легко идет образование ангидрида. Изучение свойств последнего указывает на его комбинацию с дипептидом. Интересно, что у изолированного промежуточного соединения не было обнаружено свободных аминных групп и не удалось отделить ангидрид от дипептида. Спектрографическое исследование вещества показало в ходе абсорбционной кривой большое сходство с кривой смеси обоих компонентов, однако отсутствовало полное совпадение.

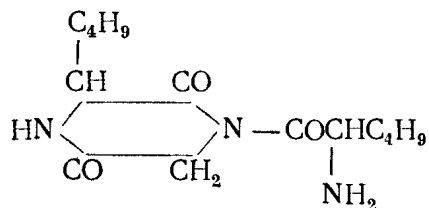
На основании всего перечисленного, авторами было заключено, что они имеют дело с N-аминоацильным соединением ангидрида.

Помимо рассмотренных реакций Абдергальденом и Швабом [19] был использован также метод приготовления дикетопиперазинов, связанных с аминокислотами, не непосредственным действием друг на друга этих веществ, а циклизацией трипептидов. Полученные трипептиды, синтезированные по Фишеру, переводились в соответствующие метиловые эфиры и оставались в аммиачном растворе метилового спирта при комнатной температуре. Во всех случаях через определенные промежутки времени были получены кристаллические вещества, которые давали положительную ангидридную реакцию в содовом растворе с пикриновой кислотой, отрицательную нингидринную реакцию и не содержали свободных аминных групп. Но

и здесь, как и в большинстве случаев, характеристика веществ ограничивалась только качественными реакциями, и лишь у немногих соединений был проведен полный анализ.

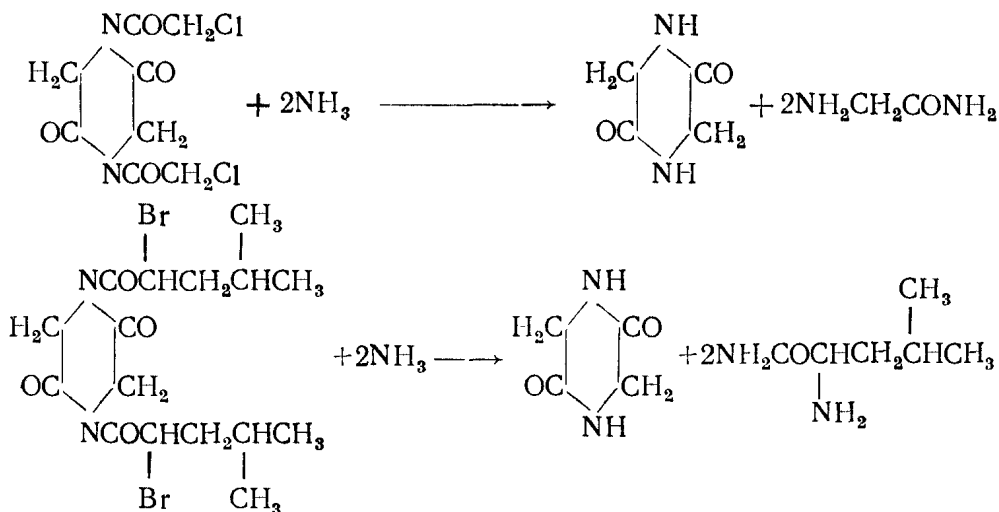
Кроме реакций с эфирами трипептидов были проведены исследования со свободными пептидами.

Так, при нагревании трипептида лейцилглициллейцина [20] с 15-кратным количеством глицерина при 180—190° авторы наблюдали образование ангидрида без отщепления аминокислоты. Продукт реакции обладал свойствами замещенного дикетопиперазина (положительные нингидринная и ангидридная реакции) и отвечал соединению следующего строения:



Однако каких-либо других доказательств такого строения ими не было приведено. А как показали позднейшие работы [21], подобная циклизация метиловых эфиров трипептидов — диглицилглицина, аланилглицилглицина и лейцилглицилглицина, проведенная по Абдергальдену, приводит не к дикетопиперазинаминокислотным производным, а к свободным дикетопиперазинам и аминокислотам или к циклотрипептиду.

При проведении многочисленных исследований по выяснению структуры белка и возможной связи дикетопиперазинов с аминокислотами по азоту Абдергальден с сотрудниками использовали реакцию аминирования дихлорацильных производных дикетопиперазина аммиаком [22]. Для этого авторы синтезировали ряд N-галуидоацильных производных дикетопиперазина: N, N'-дихлорацетилдикетопиперазин, N, N'-α-дибромизокапроилдикетопиперазин. К сожалению, при дальнейшей обработке названных соединений аммиаком происходил с одновременной заменой галоида на аминогруппу их распад с образованием соответствующих глицил- или лейциламидов и дикетопиперазина [23] по схеме:



В ряде работ Абдергальден пытался получить соединения дикетопиперазинов с галоидацилами [25], считая их предварительной ступенью для получения N-аминоацильных производных дикетопиперазина. Но, как показали дальнейшие исследования, аминировать такие соединения оказалось невозможным [21].

Таким образом, неоднократные опыты, проведенные Абдергальденом с сотрудниками по синтезу N-аминоацильных производных дикетопиперазинов, не дали удовлетворительных результатов. Многочисленные попытки связать дикетопиперазин с аминокислотами или пептидами непосредственным действием их друг на друга оканчивались неудачей.

В связи с тем, что в большинстве случаев характеристика веществ ограничивалась только анализами, а в некоторых случаях и их не было приведено, можно определенно сказать, что авторы не имели дело с индивидуальным веществом, за исключением соединения, полученного нагреванием лейцилглицилангидрида с лейцином в глицерине и представляющего, по мнению авторов, лейцил-(глициллейцил)-ангидрид [15].

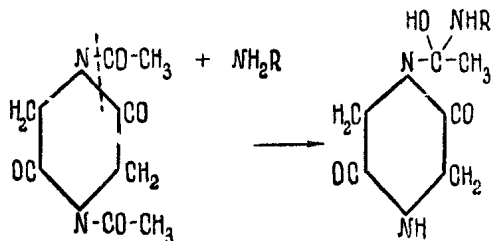
Все вышеизложенное дает основание считать, что работы Абдергальдена по образованию N-аминоацильной формы связи дикетопиперазинов не являются достаточно обоснованными.

Эти работы Абдергальдена нашли довольно сильное опровержение в ряде статей главным образом Бергмана с сотрудниками и отчасти в работе нашей и Х. Н. Лерман [21].

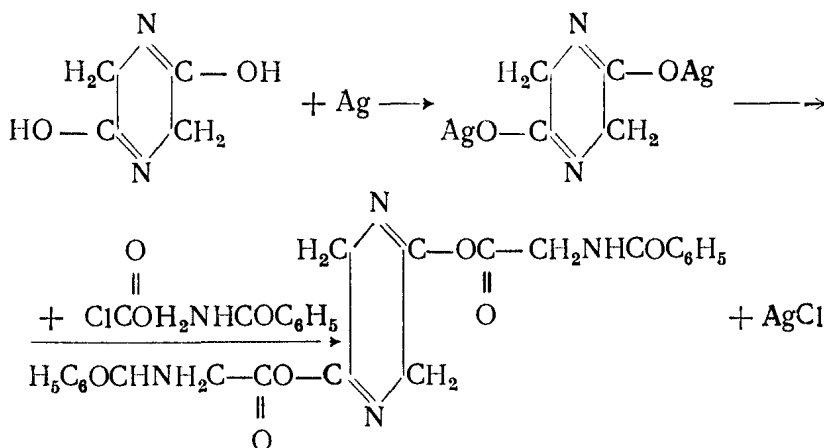
Мы показали невозможность получения N-аминоацильных соединений аминированием N-галоидацильных дикетопиперазинов, а также циклизацией метиловых эфиров трипептидов.

При этом мы отмечаем во всех случаях образование дикетопиперазина.

Исходя из своих наблюдений, Бергман предполагает, что дикетопиперазин, водород азота которого замещен аминокислотой, в свободном состоянии должен быть неустойчив. Автор в ряде статей [24] указывал на непрочность N, N'-ацилированного дикетопиперазина, обусловленную большой реакционной способностью стоящих у азота ацильных остатков. Вот почему такие соединения дикетопиперазина с аминокислотами по азоту должны быть непрочны. Подобно диацетилдикетопиперазину, такого типа соединения должны были бы характеризоваться чрезвычайной лабильностью к аммиаку и основным аминогруппам. С этой точки зрения отрицательные опыты Абдергальдена с сотрудниками по синтезу N-дикетопиперазинаминокислотных производных можно объяснить их легкой расщепляемостью и трудностью выделения:

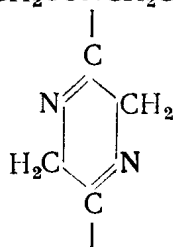


Аналогичные реакции были обследованы в работах Бруннера [25], который применил для синтеза амидинов ациламиды. Получение ациламинных соединений по энолам дикетопиперазинов, проведенное Каррером [26], не дало положительных результатов:



После того как нам удалось доказать амидинную форму связи и ее естественность к структурным формам белка, мы обратили внимание на возможность и N-аминоацильного соединения циклопептидов с цепочковыми пептидами. Рассматривая неуспех Абдергальдена и наш по получению N-аминоацильных производных, связанный с недоучетом своеобразной реакционности N-ацильных соединений дикетопиперазинов, мы все же считаем исключительно важным синтез этих соединений, могущих находиться в микроструктуре белка. Эта форма связи и была нами осуществлена. Исходя из легкости ацилирования дикетопиперазинов хлорангидридами кислот, мы получили хлорангидриды гликоколя, защищая амино-группу фталильной-, толуолсульфо- и бензилсульфогруппами.

N,N'-Дифталилглициндикетопиперазин мы сочетали с эфиром гликоколя по нашей схеме получения экзо-ациламидинов и получили:



два фталилглицилглицинпептида, соединенных посредством дигидропиперазинового мостика.

Доказательством строения этого соединения является гидролиз его до фталилглицилглицина и гликоколя, идущий при 40° под действием 1%-ной соляной кислоты.

Экспериментальная часть

I. 1,4-Дифталилглицил-2,5-дикетопиперазин

1,9 г фталилглицилхлорида [27], тщательно истертых с 0,48 г дикетопиперазина, нагревались в 25 мл ксилола 20 мин. на водяной бане (кипящей), а затем 5 час. на сплаве Вуда при 142°. Осадок промыт бензолом и обработан для удаления дикетопиперазина кипящей водой. Осадок, не растворившийся в воде, промыт спиртом и эфиром. Т. пл. 385° (с разложением).

Выход — 83%. Частично растворим в кипящем ксилоле и уксуснометиловом эфире, а также в ацетоне. Пикриновая и нингидринная реакции отрицательны; биуретовая — трипептидного типа (при стоянии со щелочью). Перекристаллизовывается из нитробензола.

Найдено %: С 58,98; Н 3,31; N 11,43
 $C_{24}H_{16}O_8N_4$. Вычислено %: С 59,01; Н 3,28; N 11,48

II. 1,4-Дитолуолсульфоглицил-2,5-дикетопиперазин

3,7 г толуолсульфоглицилхлорида [28], растворенных в 50 мл нитробензола, нагревали с 0,85 г дикетопиперазина при 140° в течение 2 час. К профильтрованному горячему раствору прибавили абсолютный эфир. Выпавший осадок отфильтровали, промыли спиртом и эфиром. Т. пл. 220°. Дает положительную ангидридную реакцию. По анализу является моноацилированным дикетопиперазином.

Найдено %: С 47,85; Н 4,51; N 13,21
 $C_{13}H_{15}O_5N_3S$. Вычислено %: С 48,0; Н 4,61; N 12,92

III. 1,4-Дибензилсульфоглицил-2,5-дикетопиперазин

1,3 г бензилсульфоглицилхлорида [29], растворенных в 30 мл нитробензола, нагревали с 0,3 г дикетопиперазина при 140° в течение 30 мин. Горячий раствор, профильтрованный через стеклянный фильтр, осажден абсолютным эфиром. Выпавший при стоянии осадок отфильтрован и промыт спиртом. Перекристаллизовали из нитробензола. Т. пл. 226° с разложением. Положительная — ангидридная и отрицательная — нингидринная реакции.

Найдено %: С 49,18; Н 4,51; N 10,58
 $C_{22}H_{24}O_8N_4S_2$. Вычислено %: С 49,25; Н 4,47; N 10,45

IV. Диэкто-N-фталилглицилглицинэтиловый эфиргидрат-2,5-дигидропиперазинамидин

К 5 г 1,4-дифталилглицил-2,5-дикетопиперазина в 25 мл абсолютного эфира прибавляли 2,1 г (2 моля) этилового эфира гликоколя. Раствор взбалтывали на качалке в течение недели. В фильтрат, отделенный от осадка (осадок 1), пропускали ток сухого HCl. Выпавший при этом осадок представлял солянокислую соль эфира гликоколя. Осадок 1 обрабатывали хлороформом на холоду. Выпавший при концентрации хлороформенного фильтрата осадок обработали уксуснометиловым эфиром. Небольшая часть растворилась и при концентрации дала осадок с т. пл. 183°. Большая часть не растворилась и представляла вещество с т. пл. 145° и с кристаллической формой в виде пластинок. По анализам это вещество с т. пл. 145° является амидином. Отрицательные нингидринная и пикриновая реакции.

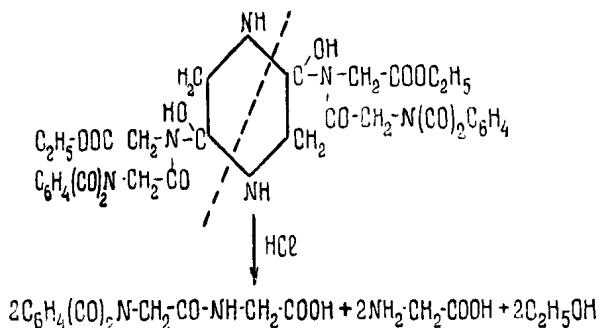
Найдено %: С 55,24; Н 4,95; N 11,98
 $C_{32}H_{34}O_{12}N_6$. Вычислено %: С 55,33; Н 4,89; N 12,11

Вычисл.: мол. в. 694. Найдено (Раст): М 678,7.

Для доказательства перегруппировки фталилглицилной группы из эндоположения азота пиперазинового кольца в экзо-положение азота боковой

аминокислоты был поставлен гидролиз этого соединения 1%-ной HCl с ферментом и без фермента. После двухдневного стояния в термостате в обоих растворах выпал осадок, оказавшийся фталилглицилглицином. Для анализа это вещество перекристаллизовали из воды. Т. пл. 229,5°, кристаллическая форма под микроскопом (иголки), полное отсутствие ангидридной реакции и биуретовой, проведенной, как с CuCl_2 , так и с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, указывает на то, что выделенное нами вещество представляет фталилглицилглицин. Синтетический фталилглицилглицин [20] плавится при 230° и не дает депрессии с выше полученным веществом.

Схема распада амидина в 1%-ной HCl:



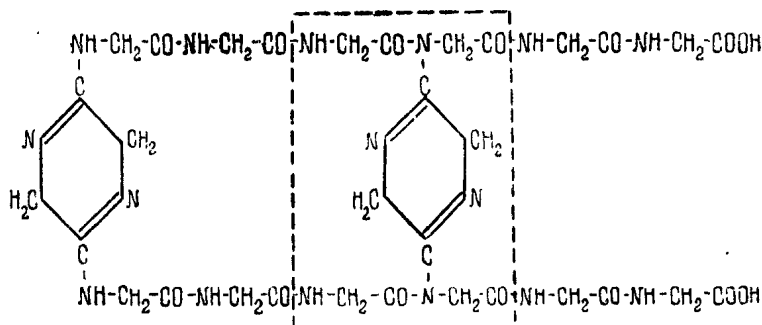
Дикетопиперазина обнаружить не удалось. Присутствие его в этом соединении было доказано по появлению нингидринной реакции в фильтрате, после нейтрализации соляной кислоты. Этим опытом подтвердилось сделанное ранее предположение о местонахождении фталилглицилной группы у азота боковой цепи.

Выводы

1. Осуществлен синтез дважды N-аминоацилированного дикетопиперазина. Для защиты амино-группы при ацилировании хлорангидридами гликоколя применялись фталил-толуолсульфо- и бензилсульфопроизводные.

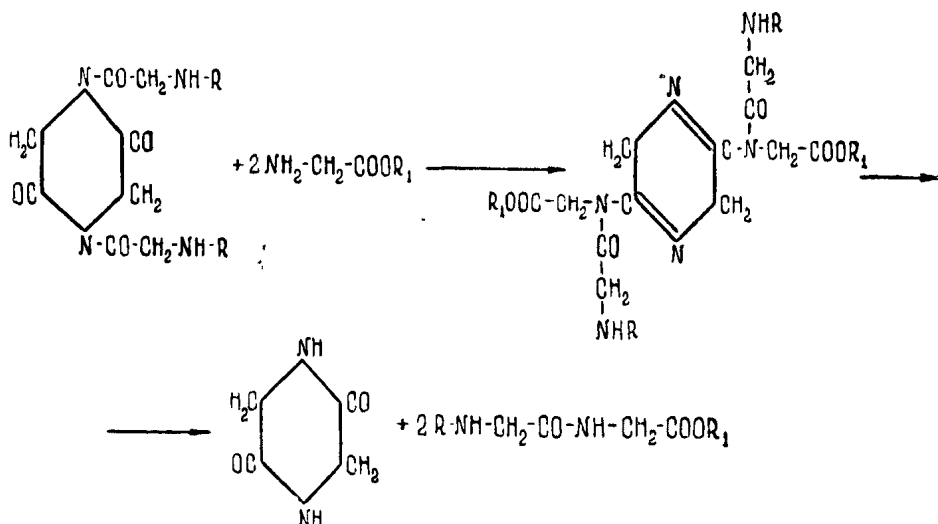
2. Фталилглицилная группа у азота дикетопиперазина обладает свойствами подвижной ацильной группы и с эфиром гликоколя образует экзопил (фталилглицил)-глициновый амидин дигидропиперазина.

3. Синтезом этого соединения показана возможность выдвинутой одним из нас (Н. И. Гавриловым) сложной (пептонной) микроструктуры белка.



Из этой структуры осуществлен центральный фрагмент.

4. N-ациламинные группы легко перегруппировываются в экзо-положение, если карбонил замещен аминоацильным остатком, и в дальнейшем могут служить моделью (согласно реакции М. Бергмана, расшифрованной нами) синтеза пептидной связи:



Лаборатория химии белка
акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. В. С. Садиков. Курс биологической химии, стр. 220, Л., 1935.
2. Wrinch, Proc. Roy. Soc., **160**, A, 59 (1937); A. 907, **161**, 505 (1937); Trans. Far. Soc., **33**, 1368 (1937); Phyl. Mag., Ser. 7, 24 (Suppl.), 240 (1937).
3. Н. И. Гаврилови А. В. Коперина. ЖОХ, **17**, 335 (1947).
4. Н. И. Гаврилови Л. Н. Акимова. ЖОХ, **17**, 822 (1947); Л. Н. Акимова, Н. И. Гаврилови Н. Д. Зелинский. ЖОХ, **17**, 801 (1947); Н. Д. Зелинский, Н. И. Гаврилови Л. Н. Акимова. ЖОХ, **17**, 842 (1947).
5. Л. Н. Акимова и Н. И. Гаврилов. ДАН, **74**, № 2, 251 (1950); Л. Н. Акимова и Н. И. Гаврилов. ДАН, **73**, № 6, 1189 (1950).
6. Bioch. Z., **143**, 305 (1923).
7. Z. phys. Ch., **134**, 113 (1924).
8. Z. phys. Ch., **134**, 113 (1924).
9. Maillard. Ann. Chim. Phys. (9), **2**, 210 (1914).
10. Z. phys. Ch., **127**, 128, 281 (1924).
11. Z. phys. Ch., **136**, 134 (1924).
12. Bioch. Z., **221**, 304 (1924).
13. E. Abderhalden u. E. Fischer. Ber, 40, 3544 (1907).
14. E. Abderhalden u. E. Schwab. Z. phys. Ch., **139**, 169 (1924).
15. E. Abderhalden u. E. Schwab. Z. phys. Ch., **149**, 298 (1925).
16. E. Abderhalden u. E. Schwab. Z. phys. Ch., **158**, 66 (1926).
17. E. Abderhalden u. E. Schwab. Z. phys. Ch., **171**, 78 (1927).
18. E. Abderhalden u. Schikel. Z. phys. Ch., **164**, 271, 274 (1927).
19. E. Abderhalden u. E. Schwab. Z. phys. Ch., **164**, 271, 274 (1927); **171**, 82 (1927).
20. E. Abderhalden u. E. Schwab. Z. phys. Ch., **148**, 263 (1925).
21. Н. И. Гаврилови Х. Н. Лерман. ЖОХ, **11**, 127 (1941).

22. E. Abderhalden u. E. Klarman. Z. phys. Ch., **129**, 323 (1923).
 23. E. Abderhalden u. E. Klarman. Z. phys. Ch., **135**, 199 (1924).
 24. M. Bergmann a. J. E. Tietzman. J. Biol. Chem., **155**, 535 (1944); M. Bergmann u. L. Zervas. Z. phys. Ch., **175**, 145 (1928); M. Bergmann, F. Stern u. Ch. Witte. Lieb. Ann., 449, 277 (1926); M. Bergmann. Z. phys. Ch., **62**, 315 (1909).
 25. K. Brunner, W. Seeger, S. Dittrich. Monatsh, **45**, 69 (1924); **48**, 127 (1927).
 26. P. Karrer, Ch. Gränacher, A. Schlosser. Helv. Chim. Acta, **6**, 1108 (1923).
 27. J. Pr. Ch. (2), **27**, 418 (1883); J. Am. Soc., **71**, 1856 (1949).
 28. E. Fischer. Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, стр. 198, Берлин, 1906.
 29. J. Am. Soc., **36**, 383 (1914).
-

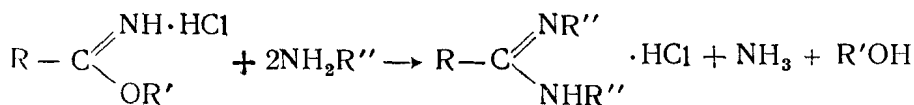
А. Н. БАКШЕЕВ и Н. И. ГАВРИЛОВ

ОБ ИМИНОЭФИРАХ И АМИДИНАХ АМИНОКИСЛОТ

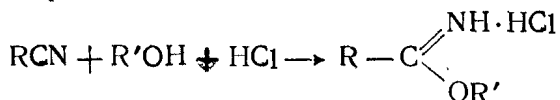
Выдвинутая академиком Н. Д. Зелинским и одним из нас [1] теория строения белка, являясь развитием ранее предложенной «дикетопиперазиновой» теории строения, содержит в своей основе положение об участии амидинных связей в построении молекулы белка. Н. Д. Зелинскому, Н. И. Гаврилову и Л. Н. Акимовой [2] удалось получить соединения, в которых осуществлена амидинная связь между ядром дикетопиперазина и пептидами (также дикетопиперазином и аминокислотами); тем самым впервые экспериментально показана возможность вхождения циклических структур в пептидные цепи.

Что касается вопроса об амидинах аминокислот вообще, представляющих большой интерес с точки зрения вышеупомянутой теории, то в химической литературе эти данные очень скудны и относятся главным образом к патентной литературе [3]. Поэтому осуществление синтеза этих соединений представляло определенный интерес.

Из довольно многочисленных методов получения амидинов, описанных в литературе, нами был выбран как наиболее подходящий метод, основанный на реакции солей иминоэфиров с аминами:



широко применимый для синтеза амидинов как ароматического, так и алифатического рядов [4]. Необходимые для этого синтеза соли иминоэфиров обычно получают взаимодействием соответствующих нитрилов, спирта и хлористого водорода:



Высокая, как правило, лабильность и реакционная способность этих соединений предопределяют ряд предосторожностей при их синтезе: эквимолекулярное соотношение реагентов, их сухость, низкая температура реакции. Этот метод имеет общее значение для синтеза разнообразных иминоэфиров, хотя существование для него некоторых ограничений не позволяет считать его универсальным. Одно из таких ограничений — неприменимость метода в своем классическом виде для синтеза иминоэфиров

аминокислот; причина заключается в невысокой, как правило, растворимости солей аминонитрилов в реагирующем спирте, что приводит только к частичному превращению. Не улучшает положения и применение безгидроксильных растворителей (эфир, бензол, хлороформ и др.) вследствие нерастворимости в них солей аминонитрилов, однако *N*-ацилированные иминоэфиры аминокислот таким путем получают довольно успешно из соответствующих ацилированных аминонитрилов [5].

Хотя соли изоалкилмочевины $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{OR} \end{array} \cdot \text{HCl}$, формально относя-

щихся к классу иминоэфиров аминокислот, довольно легко получают из цианамиды, спирта и хлористого водорода в достаточно жестких условиях (избыток спирта, повышенная температура [6]), все же, принимая во внимание относительно большую устойчивость и невысокую реакционную способность этих соединений, можно сомневаться в применимости такой методики для синтеза иминоэфиров α -аминокислот. Действительно, попытка получить подобным способом иминоэфир из *N*-фенилглициннитрила [7] $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CN}$ дала очень низкий выход желаемого соединения.

Бедность литературных данных по вопросу синтеза иминоэфиров аминокислот заставила нас попытаться осуществить синтез этих соединений.

Наше внимание привлекла работа Курциуса [8], нашедшего, что при обработке хлоргидрата аминоацетонитрила большим избытком насыщенного хлористым водородом этилового спирта самопроизвольно выделяется кристаллическое вещество, которое, как показал анализ, является дихлор-

гидратом аминоацетиминоэтилового эфира $\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot 2\text{HCl}$.

Выход соединения равнялся 45% теории (позднее Фрайденберг [9] смог добиться выхода только 18%).

Стремясь улучшить выход аминоацетиминоэфира, мы нашли, что метиловый эфир по подобной методике получается со значительно лучшим выходом (80%). Однако аналогичное проведение реакции с гомологами аминоацетонитрила в большинстве случаев не приводило к самопроизвольному выделению иминоэфиров из реакционной смеси. Это обстоятельство заставило нас искать метод выделения этих соединений и разрешить вопрос о устойчивости их в реакционной среде.

В результате проведенных опытов выяснилось, что процесс превращения α -аминонитрилов в иминоэфир протекает быстро и полно, и образующиеся соли иминоэфиров довольно устойчивы в избытке насыщенного хлороводородом спирта. Это позволило, применяя абсолютный эфир для выделения образовавшихся соединений из реакционной смеси, получать желаемые соединения достаточно чистыми и с хорошими выходами. Таким путем были получены из соответствующих α -аминонитрилов дихлоргидраты следующих иминоэфиров: аминоацетиминометилового

$\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ (выход 80% от теории; т. пл. 198—199° с разл.), ди-

метиламиноацетиминометилового $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ (выход 79% от

теории; т. пл. 197—199°), диметиламиноацетиминоэтилового (выход

81% от теории; неустойчив), аминоизобутироиминотилового $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ (выход 82,5% от теории; т. пл. 244—247°), аланиниминотилового (выход 60,5% от теории), N-фенилглициниминотилового (выход 71,5% от теории; т. пл. 185—186°).

Полученные соединения представляют бесцветные кристаллические вещества, довольно легко распадающиеся при хранении до соответствующих диметиламиноацетиминоэтилового эфира.

По аналогичной методике удается получить иминоэфиры и из β -аминитрилов. Так, из β -диметиламинопропионитрила получается с 76%-ным выходом дихлоридат β -диметиламинопропиоиминотилового эфира

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \cdot 2\text{HCl}$ (разл. при 100°). Заметно ббльшая скорость превращения α -аминитрилов в иминоэфиры по сравнению с β -аминитрилом должна являться следствием активирующего влияния аммонизованной аминогруппы в α -положении.

По той же методике был приготовлен из *m*-аминобензонитрила дихлоридат *m*-аминобензиминометилового эфира $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \cdot 2\text{HCl}$ (62% теории; т. пл. 238—240° с разл.).

Таким образом, полученные результаты по синтезу различных иминоэфиров позволяют считать разработанный метод достаточно общим. Правда, он имеет, подобно классическому методу синтеза иминоэфиров, известные ограничения — при попытке получения иминоэфира из α -фенилглицинитрила $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ вместо ожидаемого соединения количественно выделился α -фенилглицинамид $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$.

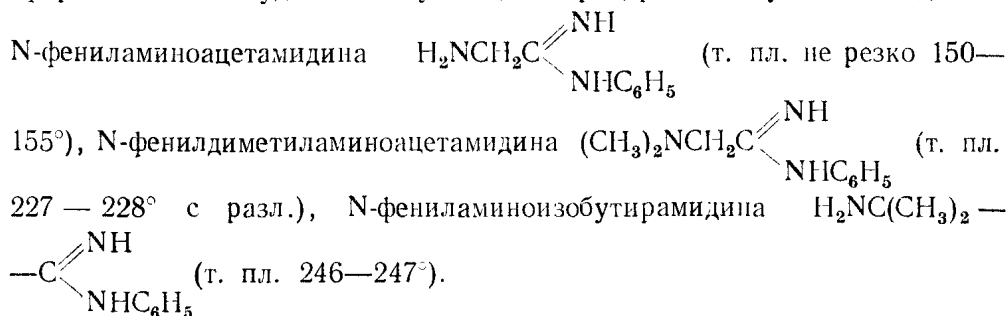
Образование амида вместо ожидаемой соли иминоэфира наблюдал также Штейнкопф [10] при проведении реакции с некоторыми замещенными ацетонитрилами по классическому методу. Согласно данным этого исследователя, склонность к образованию аномального продукта реакции (амида вместо соли иминоэфира) увеличивается с ростом числа и силы отрицательных заместителей в ацетонитриле.

Наша неудача при получении иминоэфира из α -фенилглицинитрила согласуется с этими данными: введение в молекулу глицинитрила, помимо имеющейся в α -положении электроотрицательной аммонизованной аминогруппы, дополнительно фенильного ядра, усиливающего влияние первого заместителя, создает достаточные условия для аномального течения реакции. Замена фенильной группы на метильную, обладающую электроположительным характером, дает, как и следовало ожидать, соль

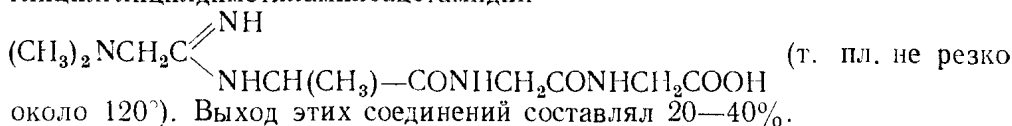
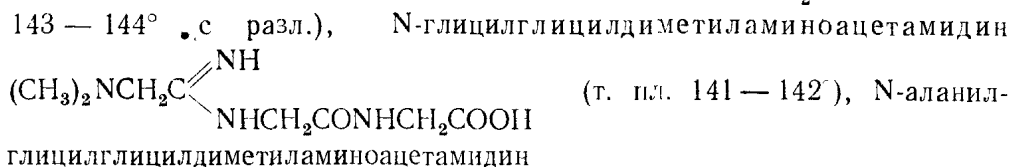
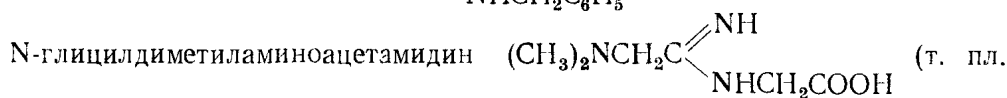
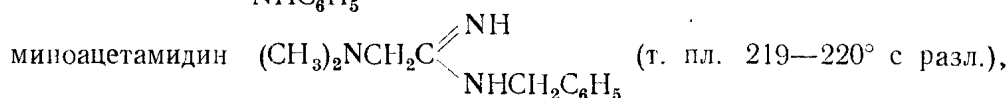
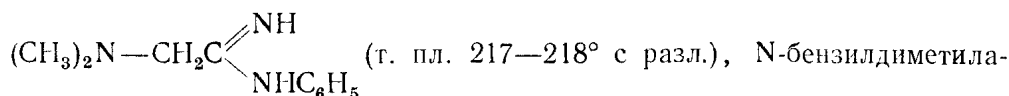
иминоэфира (аланиниминотилового эфира $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3) - \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$).

При изучении свойств полученных иминоэфиров аминокислот нас интересовала, в согласии со сказанным ранее, их способность при реакции с аминами превращаться в амидины.

Проводя реакцию в среде эфира, из соответствующих солей иминоэфиров и анилина удалось получить дихлоргидраты следующих амидинов:

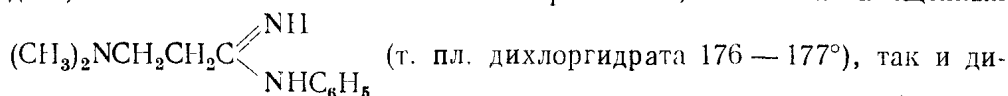


Основываясь на найденном нами свойстве диметиламиноацетидаминов давать хорошо кристаллизующиеся и плохо растворимые в метиловом спирте пикраты, мы несколько упростили получение последних, и методика их синтеза сводилась к следующему: спиртовый раствор пикрата амина прибавлялся к дихлоргидрату диметиламиноацетиминометилового эфира; последний при этом быстро растворялся, и вскоре начиналось выделение желтых кристаллов соли амидина. В виде дипикратов были получены следующие амидины: N-фенилдиметиламиноацетидамин



Все перечисленные соединения являются монозамещенными амидинами. Склонность диметиламиноацетиминометилового эфира давать соединения этого типа явствует из того факта, что, несмотря на различные соотношения при реакции с анилином (до 4 молей анилина на 1 моль иминоэфира), неизменно получался один и тот же продукт реакции—N-фенилдиметиламиноацетидамин.

В то же время соответствующий представитель β-ряда — β-диметил-аминопропиоиминометиловый эфир — при взаимодействии с анилином дает, в зависимости от соотношения реагентов, как монозамещенный



замещенный $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (т. пл. дихлоргидрата 193—194°) амидины.

Иминоэфиры аминокислот с первичной аминогруппой (например, аминоацетиминометиловый и аминоизобутириминометиловый эфиры), имея две функциональные группировки, способные взаимодействовать друг с другом (аминная и иминоэфирная), открывают возможность использования этих соединений одновременно в качестве и иминоэфирной и аминной компонент в реакции. Таким путем могут получиться своеобразные амидинные поликонденсаты — линейные амидины аминокислот с многократными амидинными связями. При этом возможно образование и циклических форм.

Так как получаемые при синтезе иминоэфиры аминокислот выделяются в виде дихлоргидратов, необходимо было для осуществления реакции из полученных солей удалить одну молекулу хлороводорода. Этого достигали, исходя из резко различной основности аминной и иминоэфирной группировок, обработкой дихлоргидрата иминоэфира пиридином. Проведение такой реакции с дихлоргидратом аминоизобутириминометилового эфира привело к дихлоргидрату аминоизобутирамида (т. пл. 264—266° с разл.).

Дихлоргидрат аминоацетиминометилового эфира при подобной обработке дал вещество, отличающееся по своим свойствам и от соответствующего амида и от исходного иминоэфира. Сходство свойств полученного соединения со свойствами *N*-фенилдиметиламиноацетида позволяет считать, что реакция прошла в желаемом направлении. Для более точного суждения о полученном соединении необходимы дальнейшие исследования.

Лаборатория химии белка
акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов. Вестн. Моск. ун-та, № 7, 57 (1947).
2. Н. Д. Зелинский, Н. И. Гаврилов и Л. Н. Акимова. ЖОХ, **18**, 948, 960 (1948).
3. E. G. Dittus. Ber., **763**, 680 (1948); C. A., 1943, 5013; Ам. пат. 2252721, C. A., 1941, 7651; 2252722; C. A., 1941, 7657; Анг. пат. 528915; C. A., 1941, 7976.
4. A. Pinner. Ber., **10**, 1889 (1877); Imidoather und ihre Derivate, Berlin, 1892.
5. W. Bachmann, M. Cronyn. The Chemistry of penicillin, 879 (1949).
6. J. Stieglitz u. F. Lengfeld. Ber., **27**, 926 (1894); J. Stieglitz u. H. Мс-кее. Ber., **32**, 1494 (1899); **33**, 807 (1900); J. Stieglitz u. R. Noble. Ber., **38**, 2242 (1905).
7. T. Paradies. Ber., **36**, 4302 (1903).
8. T. Curcius. Ber., **31**, 2489 (1898).
9. K. Freudenberg u. H. Eichel, F. Leitet. Ber., **653**, 1183 (1932).
10. W. Steinkopfu. W. Malinowski. Ber., **45**, 2898 (1911).

М. М. БОТВИНИК, С. М. АВАЕВА, В. А. ОДИНЕЦ и В. Г. ЯШУНСКИЙ

К ВОПРОСУ О ГИДРОКСИЛЕ В БЕЛКЕ

Работы последнего десятилетия заставляют пересмотреть наши представления о числе и о роли гидроксильных групп в молекуле белка. Ниже приведена табл. 1 по содержанию функциональных групп в различных бел-

Таблица 1

Полярные группы в белках (рассчитано в г-мол на 10^5 г белка) [1]

Белок	Основные группы	Карбоксил	Амид	Фенол	Гидроксил	Сульфгидрил	Индол
Сальмин	70	—	—	—	10,3	—	—
Мнозин	16,1	18,0	9,9	2,2	9,7	—	0,5
Альбумин сыворотки крови	16,9	15,8	7,45	3,1	9,1	0,7	0,1
β -лактоглобулин	12,3	17,5	9,0	2,4	9,7	1,1	1,1
Эдестин	17,0	13,5	16,3	3,1	11,9	0,5	0,85
Фибриноген человека	14,3	11,8	10,8	3,5	13,5	0,4	1,8
Гемоглобин лошади	16,2	9,5	6,7	2,0	10,8	0,55	1,0
Альбумин яйца	11,5	13,9	9,1	2,5	8,5	2,8	1,5
Желатин	7,75	10,3	0,5	0,5	14,5	—	—
Инсулин	7,8	9,3	11,3	8,4	7,9	0	0
Кератин шерсти	9,7	7,2	9,5	2,9	17,0	—	1,0
Фиброин шелка	1,05	2,78	0,0	5,5	13,2	—	—
Серпидин	5,4	—	10,4	3,0	37,1	—	0,3
Глядин	3,74	0	37,5	2,06	7,5	—	0,35
Зеин	2,04	0,63	23,6	3,23	1,07	—	—

ках [1]. Из нее со всей очевидностью следует, что оксигруппа в ряде случаев доминирует, а во многих случаях составляет значительную часть полярных функциональных групп белка. В свете этих данных своевременно вспомнить, что первые оксиаминокислоты были синтезированы П. Г. Меликишвилли и студентом Н. Д. Зелинским [2], а β -окси- α -аминоасляная кислота была выделена впервые из гусиных перьев Н. Д. Зелинским и В. С. Садиковым [3].

Поверхность молекулы белка обладает огромным числом дискретных точек, в которых разыгрываются многие физические и химические реакции. Свойства белка в значительной степени являются функцией относительного содержания различных аминокислот. Растворимость, гидратация, основные и кислые свойства, заряд молекулы и т. д. являются в известной мере отражением соотношения полярных и неполярных групп. Однако было бы неверным объяснять всю многообразную гамму свойств белков одними функциональными группами. Вся молекула как таковая, последователь-

ность расположения, характер связи и характер упаковки аминокислотных остатков являются одной из основных причин поведения молекул белка в целом. С другой стороны, характер упаковки определяется также и полярными группами. Цистиновые мостики в кератинах делают молекулу жесткой. Полярными группами обуславливается появление водородных связей. Последние определяют способность к большей или меньшей гидратации молекулы в зависимости от того, образуются ли эти водородные связи между полярными группами в самом белке или между белком и растворителем. Гидроксильные группы также склонны к образованию водородных связей.

Не менее существенны свободные функциональные группы в биологических и биохимических процессах. Способность некоторых белков проявлять ферментативные свойства и способность всех белков подвергаться ферментативному расщеплению зависит в значительной степени от функциональных групп. Но эта специфическая особенность изучена еще сравнительно мало и почти совершенно не изучена по отношению к гидроксильным группам. Инертность гидроксила затрудняет его определение. В связи с этим до последнего времени многие исследователи ограничивались определением значения гидроксила только как одной из полярных групп в общем контексте сопоставления реакций белка.

Первый специфический реагент на алифатическую гидроксильную группу был предложен в 1946 г. [4]. Концентрированная серная кислота при низких температурах (-18°) реагирует количественно с оксигруппой алифатического ряда. Тирозин в этих условиях только сульфировается, степень этерификации очень невелика. В незначительной степени сульфировается индольное кольцо. Цистеин образует сульфоновые производные; гуанидинная и имидазольная группы не реагируют.

Аналогично ведет себя фосфорная кислота [5] в смеси с фосфорным ангидридом, образуя фосфорнокислые эфиры. Но эта реакция менее специфична, так как фосфорная кислота реагирует в значительной степени и с тирозином. В табл. 2 дано сравнение числа сульфатных и фосфатных групп, введенных в молекулу белка, с числом оксиаминокислот в белке.

Таблица 2
Сравнение числа введенных в белок сульфатных и фосфатных групп с содержанием алифатических β -оксиаминокислот.
Расчет на 10^4 г белка

Белок	H_2SO_4	H_3PO_4	β -оксиаминокислоты
			г-мол
Серин	37,7	35,8	—
γ -глобулин	17,3	14,2	16,8
Желатина	15,2	15,6	4,8
Фиброин шелка	16,9	16,5	16,6*
Яичный альбумин	13,6	15,5	10,0
Казеин	10,5	—	9,4*
Зен	9,7	—	7,4
β -лактоглобулин	8,6	—	8,3*
Инсулин	7,9	8,2	6,7*
Глютин пшеницы	7,5	5,8	5,6
Грамицидин	5,9	6,1	4,8
Глиадин	7,9	7,4	4,6
Протамин сульф.	5,4	—	7,6

* По Рису [13].

Из нее следует довольно близкое совпадение числа введенных сульфатных и фосфатных групп с числом оксиаминокислот жирного ряда в белке. Повышенные количества серной и фосфорной кислот, связанные желатиной, вызваны, вероятно, высоким содержанием оксипролина. Однако авторы сами отмечают, что оба метода не лишены недостатков. Фосфорная кислота и еще в большей степени серная — далеко неиндифферентные реагенты и могут вызывать побочные процессы.

Интересно отметить, что казеин, у которого часть оксигрупп связана с фосфорной кислотой, присоединяет тем не менее серную кислоту в количестве, отвечающем всему содержанию оксиаминокислот. Приходится допустить, что серная кислота вытесняет фосфорную. Тем более вероятно, что серная кислота окажется способной разорвать и другие эфирные связи, если они имеются в молекуле белка. Далее, защита оксигруппы сульфатным остатком для определения роли гидроксила тоже не позволяет получить однозначных результатов, так как в молекулу вводится сильно кислая, легко гидратируемая группа, содержащая гидроксил.

Авторы не приводят подробного описания полученных препаратов. Они отмечают лишь, что у глютена пшеницы после обработки серной кислотой наблюдается повышенная способность к гидратации, а фиброин шелка после блокировки гидроксильных групп фосфорной кислотой становится воднорастворимым.

Сульфатированный инсулин не теряет своей активности [6]. Наоборот, трипсин [7] теряет свои ферментативные функции после обработки серной кислотой. Авторы полагают, что гидроксильная группа алифатических оксиаминокислот является местом связи трипсина с субстратом.

Все приведенные выше работы, так же как и более ранние исследования по ацилированию [8] и алкилированию [9] белков, не решают вопроса о роли гидроксила в белке. Сложность изучения этой проблемы вызвана в значительной степени инертностью гидроксильной группы, которая возрастает по мере увеличения числа полярных групп в соединении. Так, реакционная способность гидроксила в оксиаминокислотах резко снижена.

С целью выяснения возможных путей подхода к изучению роли гидроксила в белке мы исследовали реакционную способность гидроксила в оксиаминокислотах, в частности по отношению к оксазолону; мы ставили при этом и вторую цель — получение эфирной связи аминокислоты по оксигруппе, о чем изложено будет несколько ниже.

Идея использования оксазолонов в реакциях с аминокислотами не нова. Впервые ее использовал Мор [10], Бергманн [11] разработал на ее основе метод синтеза пептидов.

Однако по отношению к оксигруппе и, в частности, к оксигруппе оксиаминокислот эта реакция почти не исследована. Известно, что оксазолон реагирует со спиртами. С насыщенными оксазолонами реакция идет при незначительном нагревании, с ненасыщенными — при нагревании и в присутствии щелочных или кислых катализаторов. Скорость реакции почти не зависит от характера спирта [12]. Реакция оксазолонов с аминокислотами не изучена.

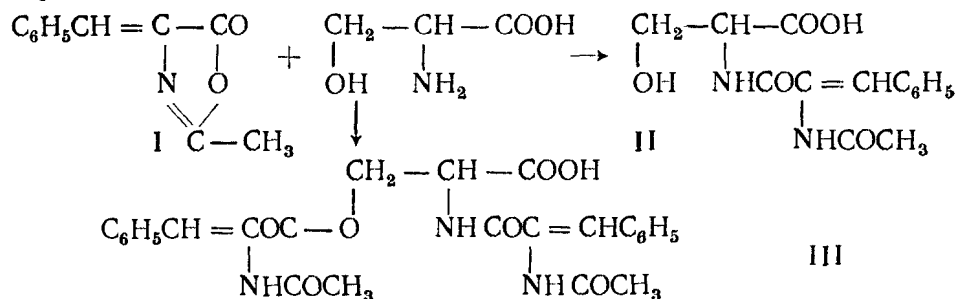
В оксиаминокислотах гидроксил становится значительно более инертным. Число известных О-производных оксиаминокислот сравнительно невелико. Они приведены в табл. 3. Такие активные ацилирующие агенты, как кетен, фенилизотиоцианат, *n*-нитробензоилхлорид, 3,5-динитробензоилхлорид и другие, не вступают в изученных до сих пор условиях в реакцию с оксиаминокислотами.

Таблица 3

О-ацильные и О,N-диацильные производные β-оксиаминокислот

	<i>t</i> ° пл. в °С
О-ацетил- <i>d, l</i> -серин	143—144
N, O-добензоил- <i>d, l</i> -серин	124
О-бензоил-N-ацетил- <i>d, l</i> -серин	192—194
O, N-дикарбобезоокси- <i>d, l</i> -серин	94
N-бензоил-О-ацетил- <i>d, l</i> -треонин	138—140
О-бензоил- <i>d, l</i> -серин	149—150
О-ацетил- <i>d, l</i> -треонин	146—149
O, N-добензоил- <i>d, l</i> -треонин	169—170
О-метил- <i>d, l</i> -аллотреонин	230—238
O, N-добензоил- <i>d, l</i> -оксивалин	117
О-метил- <i>d, l</i> -оксивалин	250
О-этил- <i>d, l</i> -серин	256

В литературе описан только один случай реакции оксиаминокислоты с ненасыщенным оксазолоном. Бергманн и Микелей [12] действовали на натриевую соль серина 2-метил-4-бензилиден-5-оксазолоном (I) в ацетонной среде. Основным продуктом реакции был N-ацетилциннамойлсерин (II) и побочным N, O-диацетилциннамойлсерин (III), выход которого составлял 18%



Мы несколько изменили условия реакции и повысили выход последнего соединения до 35%. После гидрирования водородом в присутствии палладия нами впервые был получен пептид N, O-ди-[ацетилфенилаланил]-серин (IV).

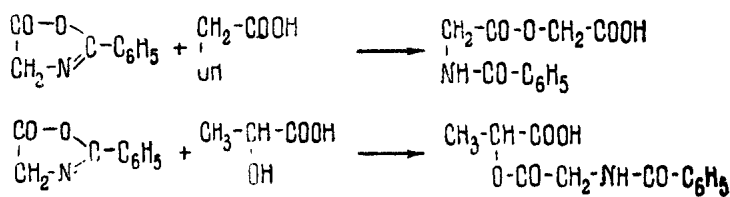
Все остальные попытки синтеза O-производных β-оксиаминокислот и оксикислот с ненасыщенными оксазолонами оказались безуспешными. Ни молочная, ни гликолевая кислоты не реагировали с 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолоном и 2-метил-4-бензилиден-5-оксазолоном [14]. Поэтому были использованы насыщенные оксазоланы, в первую

очередь наиболее реакционный из них 2-фенил-5-оксазолон

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C} - \text{CO} \\
 | \quad \diagup \quad \diagdown \quad \text{O} \\
 \text{N} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$

Последний обладает двумя реакционными возможностями: 1) реагировать с раскрытием кольца, 2) вступать в реакцию конденсации по метиленовой группе. Мы полагали, что окажется возможным использовать его легкую расщепляемость, так как «полупериод жизни» 2-фенил-5-оксазолана в воде при комнатной температуре составляет только 23,5 мин.

В опытах с оксикислотами эти предположения подтвердились: 2-фенил-5-оксазолон и 2-нитрофенил-5-оксазолон легко реагировали с гликолевой и молочной кислотами, образуя гиппурилгликолевую, гиппурилмолочную и *n*-нитрогиппурилгликолевые кислоты.



Однако в оксиаминокислотах гидроксил оказался настолько инертным, что 2-фенил-5-оксазолон реагировал по некоторым другим направлениям, не вступая в реакцию с оксигруппой. Эти реакции представлены схемой.

Схема реакций 2-фенил-5-оксазолонa

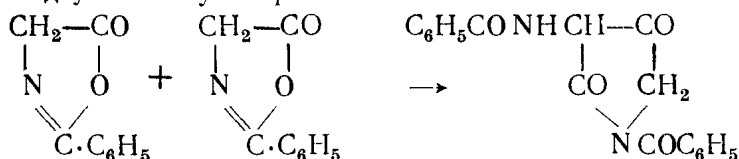
	Реагент	Среда	Результат реакции
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array} $	Ацетон	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=C-CO} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{NH-COC}_6\text{H}_5 \end{array} $
» »	То же	Ацетонокислая	Реакция не прошла
» »	» »	Ацетонощелочная	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C-CO} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
» »	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} $	Ацетонощелочная	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C-CO} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
» »	То же	Бензольнощелочная	Реакция не прошла
» »	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} $	То же	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH-CH}_2\text{-CO} \\ \quad \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array} $
» »	—	Триметиламин	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH-CH-CO} \\ \quad \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array} $
» »	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} $	Бензольнощелочная	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH-CH-CO} \\ \quad \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array} $ Смола

Первые опыты были поставлены с N-бензоилфенилсеринем в среде ацетона. В нейтральной среде произошла переазлактонизация и был получен 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон (I) [15]. В слабокислой среде были вы-

делены исходные соединения. В щелочной среде наблюдалась конденсация ацетона с 2-фенил-5-оксазолоном с образованием 2-фенил-4-изопропилиден-5-оксазолона (II). В опытах с фенилсеринем наблюдались аналогичные явления; 2-фенил-5-оксазолон реагировал в щелочной ацетоновой среде с ацетоном (III); в растворе бензола оксазолон вообще не вступал в реакцию.

Были поставлены аналогичные опыты с жирными β -оксиаминокислотами. Серин и β -оксинорвалин нагревались в бензольном растворе с 2-фенил-5-оксазолоном. В обоих случаях реакция не прошла.

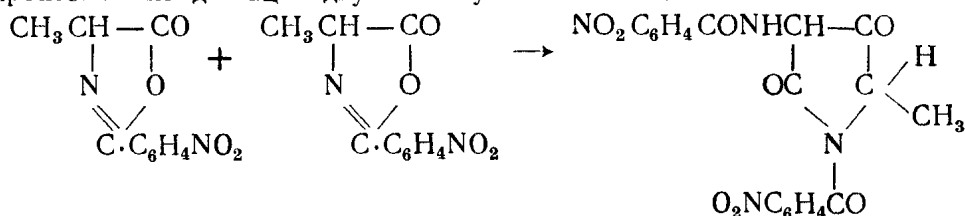
В опытах с β -оксинорвалином было получено желтое кристаллическое вещество с т. пл. 115—120°. Оно не давало нингидринной реакции и реакции с бензойным ангидридом на оксиаминокислоты. Таким образом, полученное соединение представляло продукт конденсации самого оксазолона. По содержанию азота (8,65%), по характеру расщепления водой, слабым раствором щелочи и 10%-ной HCl оно соответствовало N-бензоил-3-бензамино-2,4-дикетопирролидину (IV), который образуется в результате конденсации двух молекул 2-фенил-5-оксазолона:



Подробнее это соединение исследовано не было.

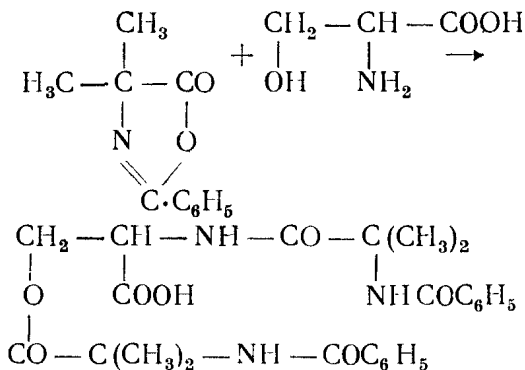
Подобного рода конденсация 2-фенил-5-оксазолона наблюдалась в очень многих случаях. Так, Бокельхайде и Шрамм [16] нашли, что при действии различных жирных кетонов на гиппуровую кислоту в условиях реакции Эрленмейера образуется N-бензоил-3-бензамино-2,4-дикетопирролидин с выходом 18%. Мы нашли, что при хранении 2-фенил-5-оксазолона с эквимолекулярным количеством триэтиламина в запаянной ампуле при комнатной температуре конденсация идет самопроизвольно, и выход пирролидинового производного достигает 54%.

Для того чтобы избежать побочных реакций и повысить реакционную способность оксазолона, были поставлены опыты в растворе ацетона между серином и 2-*n*-нитрофенил-4-метил-5-оксазолоном с эквивалентным количеством щелочи. Однако и в этом случае реакция пошла по другому направлению. Было получено соединение с т. пл. 210°, отвечающее по анализу димеру 2-*n*-нитрофенил-4-метил-5-оксазолона. Оно не давало нингидринной реакции и реакции на β -оксиаминокислоты с бензойным ангидридом. При нагревании с 0,1 н. щелочью отщепляло *n*-нитробензойную кислоту. Это же самое соединение получалось при взбалтывании 2-*n*-нитрофенил-4-метил-5-оксазолона в ацетонощелочном растворе. Анализ и поведение вещества заставляют предполагать, что и в этом случае произошла конденсация двух молекул оксазолона:



Для полного исключения подобных конденсаций были проведены реакции между серином и 2-фенил-4,4-диметил-5-оксазолоном. Предварительные

опыты показали, что в этом случае образуется О, N-дибензоиламиноизо-бутирилсерин:



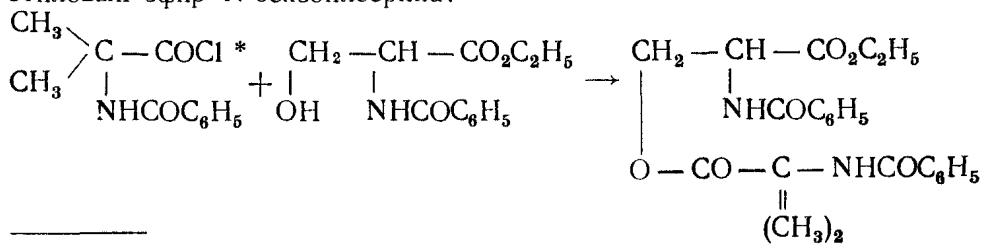
Ниже приведены ацилирующие средства, испробованные на оксиаминокислотах. Большинство из них в обычных условиях ацилирования гидроксильной группы не реагирует с оксигруппой в β-оксиаминокислотах.

Ацилирующие средства:

Не реагируют	Реагируют
Кетен	Хлористый ацетил; уксусный ангидрид, бензоилхлорид
n-нитробензоилхлорид	
3,5-Динитробензоилхлорид	
Бензолсульfoxлорид	
β-Нафталинсульfoxлорид	
2-фенил-5-оксазолон	
2-/n-Нитрофенил/4-метил-5-оксазолон	2-Фенил-4-бензаль-5-оксазолон
2-Фенил-4,4-диметил-5-оксазолон	Карбобензоксихлорид
Фенилизотианат	Серная кислота
Фенилгидантоин	Фосфорная кислота

Оксиаминогруппа становится несколько более активной в эфирах β-оксиаминокислот. К такому выводу приводят опыты с хлорангидридами ацилированных аминокислот. Хлорангидрид гиппуровой кислоты не реагировал ни с бензоилсеринем, ни с бензоилтреонином. Но при действии хлорангидрида N-бензоилфенилаланина на этиловый эфир N-бензоилсерина Кауфман и Нейрат [17] получили этиловый эфир О-(N-бензоилфенилаланил)-N-бензоилсерина.

Мы получили этиловый эфир О-(N-бензоиламиноизобутирил)-N-бензоилсерина действием хлорангидрида N-бензоиламиноизомасляной кислоты на этиловый эфир N-бензоилсерина:



* или $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} - \text{CO}$
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{N} \quad \text{O} \cdot \text{HCl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Окажется ли гидроксил в эфирах оксиаминокислот достаточно реакционноспособным, чтобы реагировать также с оксазолонами, будет исследовано в дальнейшем. Во всяком случае эти первые результаты говорят о том, что оксигруппа в белках должна оказаться более активной, чем в свободных оксиаминокислотах.

В полученных О-аминоацилированных соединениях исследовалась степень прочности эфирной связи. О-гиппурилгликолевая, О-нитрогиппурилгликолевая, О-гиппурилмолочная кислоты, N,O-ди(α -ацетиламиноциннамоил)-серин и N,O-ди(α -ацетилфенилаланил)-серин гидролизовались водой при 100° и слабым раствором щелочи при pH = 8 и 37°. Результаты анализа приведены в виде кривых на рис. 1 и 2 и в табл. 5 и 6. Из них следует,

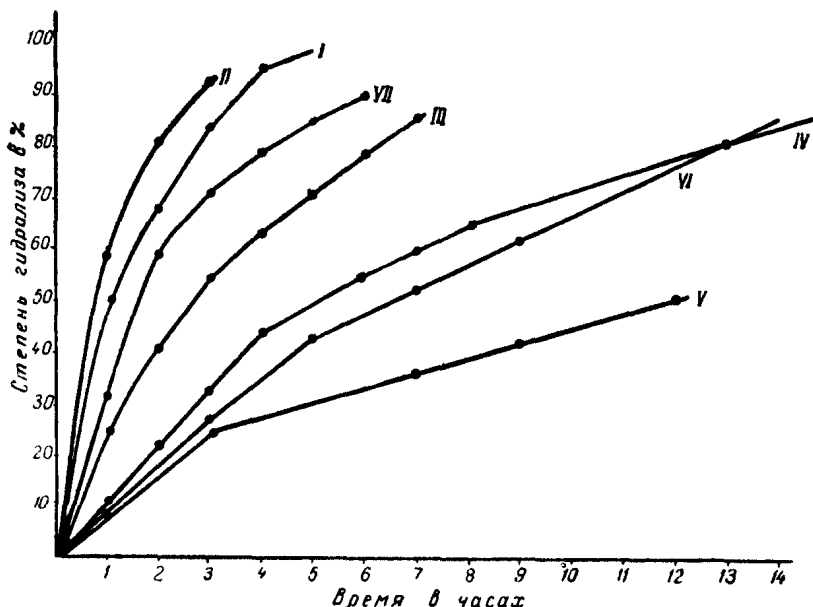


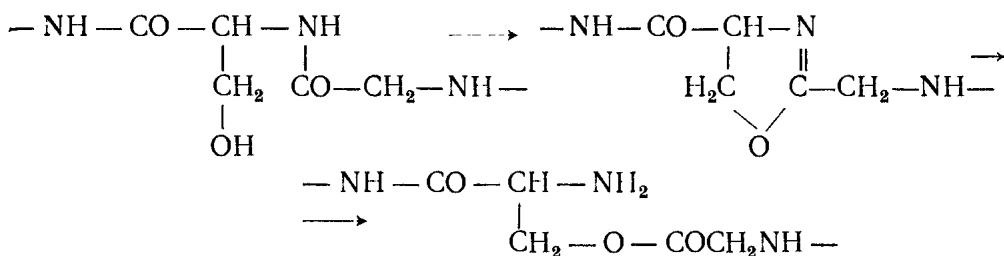
Рис. 1. Гидролиз эфирной связи О-аминоацилированных оксикислот и оксиаминокислот водой при 100°

I. Гиппурилгликолевая кислота; II. Нитрогиппурилгликолевая кислота; III. Ацетилгликолевая кислота*; IV. N,O-ди-(α -ацетилфенилаланил)-серин; V. N,O-ди-(α -ацетиламиноциннамоил)-серин; VI. Ацетилмолочная кислота*; VII. Гиппурилмолочная кислота

что эфирная связь в этих соединениях легко расщепляется даже водой. Эти модельные опыты показывают, что при обычных методах выделения белков, и особенно при их гидролизе, подобная связь должна легко расщепляться.

До сих пор эфирная связь установлена только в фосфопротеидах [18]. Однако известно, что О-ацетилированные белки отщепляют уксусную кислоту под действием панкреаса [19]. На модельных опытах показано, что эфиры ацилированных аминокислот расщепляются трипсином [20]. Известна лабильность эфиров N-ацилированных оксиаминокислот [21]. Ацил легко переходит с атома азота на атом кислорода. Реакция эта обратима. Л. Т. Соловьев [22], а затем Денюэль и Казаль [23] нашли, что при кислотном гидролизе скорость отщепления оксиаминокислот больше, чем остальных аминокислот, и авторы также объясняют этот факт образованием эфирной связи:

* По данным Пат (Lieb. Ann., 358, 98 (1907)).



Высокое содержание оксиаминокислот в ряде белков, в частности в фибриллярных белках, заставляет думать, что гидроксил играет особую специфическую роль, образуя лабильные связи в белках или между белками.

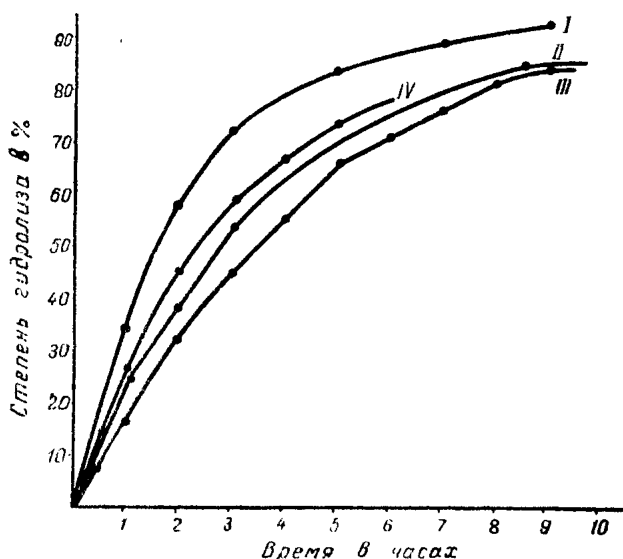


Рис. 2. Гидролиз эфирной связи O-аминоацилированных оксикислот и оксиаминокислот

I. Гиппурилгликолевая кислота $t^{\circ} 37^{\circ}$, pH8; II. Гиппурилмолочная кислота $t^{\circ} 37^{\circ}$, pH8; III. N,O-ди(α-ацетиламиноциннамоил) - серин $t^{\circ} 100^{\circ}$, pH8; IV. N,O-ди (α-ацетилфенилаланил)-серин $t^{\circ} 100^{\circ}$, pH8

В качестве предварительного экспериментального подхода мы попробовали применить для обнаружения эфирной связи гидроксамовую реакцию. Последняя была предложена Файглем [24] как качественная реакция на сложноэфирную, амидную и ангидридную группировки. При действии гидроксилamina и хлорного железа появляется красно-фиолетовая окраска. Мы проверили эту реакцию на некоторых амидах, O- и N-ацилированных аминокислотах, пептидах и дикетопиперазинах и нашли, что скорость реакции эфирной связи несколько больше, чем амидной. Если проводить последнюю в строго выбранных условиях, то реагирует только эфирная связь. Опыты были поставлены на белках. Из полученных результатов (табл. 4) можно прежде всего заключить, что в выбранных условиях пептидная связь не реагирует, так как различные по типу белки не дают гидроксамовой реакции. При введении в белок ацетильных групп по кислороду (O-ацетилсерин и O-ацетилфиброин шелка)* реакция проходит очень быстро. Интересно сравнение результатов реакции с серицином,

* Получены М. Ботвиник и Е. Цинцевич.

фиброином шелка и коконом. Серицин не дает окраски, фиброин шелка — очень слабую и кокон — положительную. Этот факт дает основание предположить, что в коконе серицин и фиброин шелка связаны не механически, а эфирнообразно. Методы выделения обоих белков из кокона не противоречат этому предположению.

Т а б л и ц а 4

Действие гидроксамовой кислоты на ацилированные аминокислоты, амиды кислот, белки и т. д.

Наименование вещества	Окраска
Аспарагин	Желтая
N-бензоилсерин	»
N,O-добензоилфенилсерин	Фиолетовая
Глицил-глицинангидрид	»
Фенилаланинангидрид	Желтая
Лейцилглицинангидрид	Желто-коричневая
Серицин	Желтая
O-ацетилсерин	Фиолетовая
Фиброин шелка	Слаборозовая
O-ацетилфиброин шелка	Фиолетовая
Кокон тутового шелкопряда	»
Глобулин сыворотки крови человека	Желтая
Псевдоглобулин	»
Альбумин сыворотки крови человека	»
Эдестин	»
Зеин	Слаборозовая
Глиадин	Желто-коричневая
Парная дерма (средний слой)	Красно-коричневая
Желатина	»
Кератин	Желто-коричневая

Приведенные результаты являются только предварительными. Дальнейшее применение гидроксамовой реакции, возможно, позволит разрешить интересную и важную проблему о форме связи гидроксила в белковой молекуле.

Экспериментальная часть

Реакция N-бензоил-β-фенилсерина с 2-фенил-5-оксазолоном

1. В слабокислой среде. 0,96 г 2-фенил-5-оксазолона, 0,8 г N-бензоил-β-фенилсерина, 30 мл ацетона и 3 капли 1 н. H_2SO_4 взбалтывались при комнатной температуре в течение 30 час. После удаления ацетона в вакууме остаток обрабатывался 2%-ным раствором соды. Нерастворившаяся в соде часть растворялась в спирте. Из спиртового раствора выделен этиловый эфир гиппуровой кислоты. Т. пл. 57—60°, по литературным данным 60°. Содовый раствор обрабатывался соляной кислотой, при этом выпало масло, которое вскоре закристаллизовалось. Т. пл. 153—154°. Т. пл. N-бензоил-β-фенилсерина 158°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 158°.

2. В слабощелочной среде. К раствору 0,55 г N-бензоил-β-фенилсерина в эквимолекулярном количестве 1 н. щелочи прибавлялись 0,644 г 2-фенил-5-оксазолона в 20 мл ацетона и смесь взбалтывалась при комнатной температуре 15 час. После прибавления эквивалентного коли-

чества 1 н. соляной кислоты ацетон отгонялся в вакууме. В колбе выпали желтые кристаллы. Они были перекристаллизованы из абсолютного спирта; т. пл. 98—99°. Смешанная проба плавления с 2-фенил-4-изопропилиден-5-оксазолоном не давала депрессии.

Реакция фенилсерина с 2-фенил-5-оксазолоном

1. К 1,26 г фенилсерина в 7,5 мл 0,935 н. щелочи прибавлялось 1,15 г 2-фенил-5-оксазолон в 30 мл ацетона. Реакционная смесь взбалтывалась в течение 2 час. Затем к ней прибавлялось эквивалентное количество 1 н. соляной кислоты и ацетон отгонялся в вакууме. Выпавший осадок отфильтровывался, растворялся в спирте и высаживался водой. Выпавшее масло быстро закристаллизовалось; т. пл. 96—98°. Смешанная проба плавления с 2-фенил-4-изопропилиден-5-оксазолоном не давала депрессии.

2. К 2,72 г фенилсерина в 15,8 мл 0,951 н. щелочи прибавлялся раствор 2,5 г 2-фенил-5-оксазолон в 25 мл бензола и смесь взбалтывалась; спустя 4 часа, бензольный раствор отделялся, бензол отгонялся и остаток обрабатывался 2%-ным раствором соды. Нерастворившийся осадок имел т. пл. 80°. Смешанная проба плавления с 2-фенил-5-оксазолоном не давала депрессии. Из первоначального водного слоя выделена гипшуровая кислота; т. пл. 185°.

Действие триэтиламина на 2-фенил-5-оксазолон

1,45 г 2-фенил-5-оксазолон и 0,45 г триэтиламина оставлялись стоять неделю при комнатной температуре в запаянной ампуле. Реакционная смесь представляла твердую красно-бурую массу.

Основная часть ее растворялась в соде и при кипячении в воде; при этом оставалось небольшое количество смолы. Водный раствор обрабатывался разбавленной серной кислотой. Выпавший осадок обесцвечивался кипячением в метиловом спирте с животным углем. После перекристаллизации из метилового спирта и сушки при 105° получено 0,787 г 3-бензамидо-1-бензоил-2,4-дикетопирролидина. Выход 54,3%; т. пл. 138°; по литературным данным 138° [25]. Полученное вещество дает реакцию с FeCl_3 , растворяется в соде, водном аммиаке и горячем спирте. Расщепляется 1/10 н. NaOH с образованием двух эквивалентов кислоты. После непродолжительного нагревания с 10%-ной соляной кислоты появляется нингидриновая реакция.

0,3 г 3-бензамидо-1-бензоил-2,4-дикетопирролидина растворялись в 20 мл 2 н. щелочи. Через 3 часа раствор подкислялся 20%-ной соляной кислотой. Выпавший творожистый белый осадок 3-бензамидо-2,4-дикетопирролидина отфильтровывался и перекристаллизовывался из метилового спирта; т. пл. 206—207°; по литературным данным 206° [25].

Реакции 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон

1. Синтез *n*-нитробензоилаланина. 3 г аланина растворялись в 40 мл 1 н. NaOH , в 5 порций при перемешивании прибавлялись 7,4 г хлорангидрида *n*-нитробензойной кислоты. После фильтрования раствор подкислялся 10%-ной соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывался, многократно промывался водой и высушивался; т. пл. 178°; в литературе не описан. Легко растворим в эфире, уксусноэтиловом эфире; растворим в ацетоне и спирте. Плохо растворим в бензоле. Выход 6,5 г — 84%

Определение азота по Дюма:

5,247 мг вещ.: 0,543 мл N_2 (19° ; 740 мм)

Найдено %: N 11,78

$C_{10}H_{10}O_5N_2$. Вычислено %: N 11,80

Определение эквивалента кислоты:

0,1305 г вещ.: израсходовано 5,81 мл 0,1 н. NaOH

0,1395 г вещ.: израсходовано 6,17 мл 0,1 н. NaOH

Найдено экв.: 224,6, 225,5

$C_{10}H_{10}O_5N_2$. Вычислено экв.: 238

2. Синтез 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон. 0,6 г *n*-нитробензоилаланина заливались 5 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и нагревались на водяной бане при 70° 15 мин. Прозрачный желтый раствор упаривался в вакууме при 35° на водяной бане, отжимался на пористой тарелке и перекристаллизовывался из бензола; т. пл. 127° ; в литературе не описан.

Оксазолон очень легко растворим в спирте, диоксане, дихлорэтано, петролейном эфире, ацетоне, эфире и четыреххлористом углероде. Легко растворим в бензоле и толуоле. Не растворим в изооктане и лигроине.

Определение азота по Дюма:

4,684 мг вещ.: 0,518 мл N_2 (21° , 752 мм)

5,659 мг вещ.: 0,612 мл N_2 (21° , 752 мм)

Найдено %: N 12,70, 12,41

$C_{10}H_8O_4N_2$. Вычислено %: N 12,54

Гидролиз оксазолон:

0,0839 г 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон заливались водой и оставлялись на ночь. Затем реакционная смесь прогревалась несколько минут.

Израсходовано: 3,71 мл 0,1 н. NaOH

$C_{10}H_8O_4N_2$. Вычислено: 3,81 мл 0,1 н. NaOH

3. Конденсация 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон с серином. 1 г серина растворялся в 10 мл 1 н. щелочи и к ним добавлялся раствор 5 г 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон в 150 мл ацетона. Смесь перемешивалась в течение двух дней при комнатной температуре. К темнокоричневому раствору, содержавшему довольно большое количество осадка, добавлено эквивалентное количество соляной кислоты до нейтральной реакции. При этом часть осадка растворилась. Нерастворившаяся часть была отфильтрована (осадок I) и раствор упарен в вакууме. Образовавшееся масло растиралось с этиловым спиртом, при этом выпадали игольчатые кристаллы (осадок II). Из спиртового раствора после упаривания в вакууме вновь выпадало масло, которое медленно кристаллизовалось. Осадок II растворялся в воде и соде. Он очищался растворением в ацетоне и высаживанием водой. Т. пл. 210° . Вещество не дает нингидриной реакции, которая не появляется также после нагревания с 0,1 н. щелочью. Качественная реакция на серин сплавлением с бензойным ангидридом отрицательна [26].

4,205 мг вещ.: 8,385 мг CO_2 ; 1,398 мл H_2O

4,558 мг вещ.: 9,095 мг CO_2 ; 1,435 мл H_2O

Найдено %: С 54,42, 54,45; Н 3,72, 3,52
 $C_{20}H_{16}O_8N_4$. Вычислено %: С 54,52; Н 3,63

5,480 мг вещ.: 0,612 мл N_2 (19°, 738 мм)

5,530 мг вещ.: 0,632 мл N_2 (19°, 738 мм)

Найдено %: N 12,78, 12,97

$C_{20}H_{16}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,54

Анализ вещества отвечает димеру 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон — N-(*n*-нитробензоил)-2,4-дикето-3-нитробензамино-3,5-диметилпирролидину.

Осадок I растворялся в воде, давал пингидринную реакцию и качественную реакцию на серин.

4. Конденсация 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон в ацетоне. 0,9 г 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолон растворялись в ацетоне, добавлялся 1 мл 1 н. щелочи и смесь взбалтывалась 6 час. при комнатной температуре. Затем раствор обрабатывался водой до прекращения образования мути и смесь слегка кипятилась. При этом выпадало вещество в виде однородных длинных игл; т. пл. 210°. Проба смешанного плавления с описанным в опыте № 3 соединением не давала депрессии.

Реакция серина с 2-фенил-4,4-диметил-5-оксазолоном

0,5 г серина, 0,5 мл 1 н. щелочи и 2,5 г 2-фенил-4,4-диметил-5-оксазолон нагревались в растворе ацетона на водяной бане при 50—60° в течение 10 час. После удаления ацетона в вакууме прибавлялось эквивалентное количество серной кислоты. При этом выпал осадок в количестве 2,38 г, который был расфракционирован перекристаллизацией из воды. Была выделена N-бензоиламиноизомазная кислота с т. пл. 194°. Смешанная проба плавления с синтетическим препаратом бензоиламиноизомазной кислоты не давала депрессии. При упаривании маточного раствора выпало масло, которое разделялось на ряд фракций перекристаллизацией из воды и спирта. Были получены маслянистые вещества с т. пл. 50—70°. Вещества очень легко переходят в масло и трудно кристаллизуются. Они обладают следующими свойствами: дают положительную реакцию на серин, отрицательную нингидринную и положительную гидроксамовую реакции. Титруются, как кислоты, и гидролизуются слабым раствором щелочи с увеличением степени кислотности. Перечисленные свойства позволяют предположить, что эти вещества представляют смесь N-бензоиламиноизобутирилсерина и N,O-ди-(бензоиламиноизобутирил)-серина.

Определение кислотности:

	1	2	
	0,0218 г вещ.;	0,0268 г вещ.	
Израсходовано:	2,43 мл	3,09 мл	1/40 н. NaOH
$C_{14}H_{18}O_5N_2$. Вычислено:	2,96 мл	3,64 мл	1/40 н. NaOH
$C_{25}H_{29}O_7N_3$. Вычислено:	2,18 мл	2,69 мл	1/40 н. NaOH

Реакция N-бензоилсерина с хлорангидридом бензоиламиноизомазной кислоты

0,5 г хлорангидрида бензоиламиноизомазной кислоты и 0,42 г N-бензоилсерина кипятились в растворе хлороформа 10 час. Нерастворившаяся

часть осадка отфильтровывалась. Осадок представлял белое вещество с т. пл. 155°. Смешанная проба плавления с N-бензоилсеринном — 155°.

0,0344 г вещ.: израсходовано 6,65 мл 1/40н. NaOH

Найден эквивалент 209

$C_{10}H_{11}O_4N$. Вычислен эквивалент 209
(N-бензоилсерин)

Реакция этилового эфира N-бензоилсерина с хлорангидридом N-бензоиламиноизомажляной кислоты

2 г эфира N-бензоилсерина и 2,25 г хлорангидрида бензоиламиноизомажляной кислоты в растворе хлороформа нагревались в течение 8 час. на водяной бане при 60—65°. Нерастворившийся осадок отфильтрован и фильтрат упарен в вакууме. Получившееся масло растворялось в спирте и к раствору прибавлялась по каплям вода до появления мути. Этиловый эфир O-(бензоиламиноизобутирил)-N-бензоилсерина выделялся в виде белых длинных игл. Выход 0,5 г; т. пл. 128°; в литературе не описан.

Анализ.

Гидролиз этилового эфира O-(бензоиламиноизобутирил)-N-бензоилсерина:

1) 0,0328 г эфира заливались 7,97 мл 1/40 н. щелочи и кипятились на водяной бане в течение 3 час. К гидролизату прибавлялось 8,27 мл 1/40 н. соляной кислоты и избыток кислоты оттитровывался.

2) 0,0221 г эфира заливались 7,97 мл 1/40 н. щелочи и гидролизвались, как описано в первом опыте.

1 2

Израсходовано: 6,12 мл 4,03 мл 1/40 н. NaOH
 $C_{23}H_{26}O_6N_2$. Вычислено: 6,11 мл 4,10 мл 1/40 н. NaOH

Синтез N, O-ди-(α -ацетилфенилаланил)-серина

1. Получение N, O-ди-(α -ацетиламиноциннамоил)-серина (А). Реакция проводилась по методу Бергмана и Микелей [11] со следующими изменениями: время реакции было увеличено до 7 час. и температура повышена до 45—50°. Выход при этом повышался с 18 до 35%. Кроме того, при повторной обработке N-(α -ацетиламиноциннамоил)-серина 2-метил-4-бензаль-5-оксазолоном получается еще некоторое количество вещества (А).

2. Гидрирование N, O-ди-(α -ацетиламиноциннамоил)-серина. 2,8 г N, O-ди-(α -ацетиламиноциннамоил)-серина растворялись в абсолютном метиловом спирте и гидрировались водородом на палладиевом катализаторе в течение 18 час. Поглонилось 275 мл водорода — по теории 262 мл. После отделения от катализатора раствор упаривался в вакууме. Выпавшее масло при сильном охлаждении и продолжительном стоянии закристаллизовалось; т. пл. 82—85°; выход 2,25 г—79,8%; в литературе не описано.

Гидролиз эфирной связи аминокислотированных оксикислот

Таблица 5

Гиппурилгликолевая кислота	Время	Степень гидролиза		Гиппурилмолочная кислота	Время	Степень гидролиза		п-Нитрогиппурилмолочная кислота	Время	Степень гидролиза	
		мл NaOH	%			мл NaOH	%			мл NaOH	%
0,1448 г + 20 мл воды, 100°	1 час	12,75	49,6	0,1248 г + 20 мл воды, 100°	1 час	6,56	31,9	0,1155 г + 20 мл воды, 100°	1 час	9,2	58,1
	2 »	17,26	68,1		2 »	12,28	59,5		2 »	12,8	80,9
	3 »	21,35	84,2		3 »	14,68	71,1		3 »	14,6	92,3
	4 »	24,05	94,9		4 »	16,13	78,2				
	5 »	24,9	98,2		5 »	17,42	84,5				
						6 »	18,16		88,2		
0,1334 г + 20 мл NaOH, pH 8; 37°	30 мин.	3,69	15,8	0,1338 г + 20 мл NaOH pH 8; 37°	30 мин.	3,36	15,2				
	1 час.	8,12	34,8		1 час	6,1	27,5				
	2 »	13,56	58,1		2 »	8,75	39,6				
	3 »	17,06	73,1		3 »	11,9	53,8				
	4 »	18,7	80,0		4 ч. 30 м.	14,7	66,5				
	5 »	19,63	84,1		5 ч. 30 м.	16,58	75,0				
	7 »	19,9	89,5		8 ч. 30 м.	18,81	85,1				
	9 »	21,78	93,5		9 ч. 30 м.	19,2	86,6				

Таблица 6

Гидролиз эфирной связи у аминокислот с ацилированными оксиаминокислотами

N, C-ди-(α -ацетиламино-циннамоил)-серин	Время	Степень гидролиза		N, O-ди-(α -ацетилфенилаланил)-серин	Время	Степень гидролиза		N, O-ди-(α -ацетилфенилаланил)-серин	Время	Степень гидролиза		
		мл NaOH	%			мл NaOH	%			мл NaOH	%	
0,1384 г + 10 мл ацетона + 10 мл NaOH, pH 8; 100°	30 мин.	0,86	7,2	0,1712 г + 20 мл NaOH, pH 8; 100°	30 мин.	2,31	16,1	0,0917 г + 20 мл NaOH, pH 8; 37°	30 мин.	0,8	10,32	
	1 час	1,92	16,1		1 час	3,85	26,8		1 час	1,1	14,2	
	2 »	3,93	32,8		2 »	6,77	47,1		2 »	1,85	23,87	
	3 »	5,3	45,1		3 »	8,63	60,01		3 ч. 45 м.	2,25	29,03	
	4 »	6,58	54,9		4 »	9,85	67,1		4 ч. 45 м.	2,45	31,61	
	5 »	8,04	67,1		5 »	10,24	71,2		6 ч. 30 м.	2,95	38,06	
	6 »	8,5	71,8		6 »	11,05	76,6		8 час	3,25	41,94	
	7 »	9,17	76,5		0,1545 г + 20 мл воды; 100°	1 »	1,35		10,17	11 »	3,90	50,32
	8 »	9,96	83,1			3 »	3,53		27,1	14 »	4,30	55,48
9 »	10,14	84,4	5 »	5,63		43,2	19 »	4,70	60,67			
			7 »	6,8		51,39	43 »	5,90	76,19			
0,1539 г + 10 мл воды + 10 мл ацетона; 100°	3 »	3,42	25,65	9 »	8,25	62,36						
	7 »	4,67	34,98	11 »	9,81	74,2						
	9 »	5,67	42,60	13 »	10,7	81,01						
	13 »	6,68	50,11	15 »	11,23	86,3						

7,015 мг вещ.: 15,605 мл CO₂; 4,065 мл H₂O

6,070 мг вещ.: 13,485 мл CO₂; 3,490 мл H₂O

Найдено %: С 60,70, 60,53; Н 6,48, 6,43

C₂₅H₂₉O₇N₃·1/2H₂O. Вычислено %: С 60,97, Н 6,09

3,566 мг вещ.: 0,277 мл N₂ (22°, 732 мм)

6,192 мг вещ.: 0,473 мл N₂ (21°, 733 мм)

Найдено %: N 8,67, 8,56

C₂₅H₂₉O₇N₃·1/2H₂O. Вычислено %: N 8,53.

Синтез О-гиппурилмолочной кислоты

1,5 г 2-фенил-5-оксазолонa, 0,84 г молочной кислоты и 30 мл эфира нагревались при перемешивании в течение 6 час. при 35—40°. Осадок из хлопьевидного стал мелкозернистым. Образовавшееся вещество отфильтровывалось и перекристаллизовывалось из воды. Получено 1,35 г О-гиппурилмолочной кислоты; т. пл. 163—165°; в литературе не описана.

6,400 мг вещ.: 13,490 мг CO₂; 3,010 мг H₂O

5,982 мг вещ.: 12,600 мг CO₂; 2,790 мг H₂O

Найдено %: С 57,35, 57,48, Н 5,26, 5,22

C₁₂H₁₃O₅N. Вычислено %: С 57,37; Н 5,18

9,720 мг вещ.: 0,483 мл N₂ (24°, 764 мм)

7,990 мг вещ.: 0,395 мл N₂ (24°, 760 мм)

Найдено %: N 5,74, 5,68

C₁₂H₁₃O₅N. Вычислено %: N 5,57

Определение эквивалента кислоты:

0,1013 г вещ.: израсходовано 4,01 мл 0,1 н. NaOH

0,1201 г вещ.: израсходовано 4,88 мл 0,1 н. NaOH

Найдено экв.: 252, 246.

C₁₂H₁₃O₅N. Вычислено экв.: 251.

Синтез О-(*p*-нитрогиппурил) гликолевой кислоты

0,45 г гликолевой кислоты, 0,45 г 2-*p*-нитрофенил-5-оксазолонa и 10 мл эфира нагревались в течение 2 час. при 35—40° на водяной бане. Образовавшийся светложелтый осадок отсасывался и промывался несколько раз эфиром. Получено 0,52 г О-(*p*-нитрогиппурил)-гликолевой кислоты; т. пл. 170—171°; в литературе не описана.

4,940 мг вещ.: 8,260 мг CO₂; 1,630 мг H₂O

7,320 мг вещ.: 12,275 мг CO₂; 2,400 мг H₂O

Найдено %: С 45,63, 45,76; Н 3,69, 3,70

C₁₁H₁₀O₇N₂·1/2 H₂O. Вычислено %: С 45,35; Н 3,78

5,400 мг вещ.: 0,454 мл N₂ (24°, 760 мм)

6,150 мг вещ.: 0,508 мл N₂ (20°, 760 мм)

Найдено %: N 9,66, 9,62

C₁₁H₁₀O₇N₂·1/2 H₂O. Вычислено %: N 9,62

Проведение гидроксамовой реакции [24]

Небольшое количество исследуемого вещества, взятое на кончике ножа, обрабатывают 0,3 мл 2,5%-ного спиртового раствора солянокислого гидроксилamina и 0,3 мл 2,5%-ного спиртового раствора NaOH. Смесь упаривают на водяной бане при 76—79° в течение 4—5 мин., но не более. К сухому остатку прибавляют 5 мл раствора хлорного железа. Развивается красно-фиолетовая окраска. Необходимо одновременно ставить контрольные опыты с известными веществами (например, ацетилированной аминокислотой).

Приготовление реактива хлорного железа

0,4 г железа или эквивалентное количество хлорного железа растворяют в 5 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 5 мл 70%-ной HClO₄ и выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в 100 мл воды; 2 мл раствора переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1 мл 70%-ной HClO₄ и доводят до метки 90% спиртом.

Лаборатория химии белка
акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. G. Tristram. *Advances in Protein Chem.*, **V**, 83 (1949).
2. Н. Д. Зелинский. *ЖРХО*, **16**, 687 (1884).
3. В. С. Садиков и Н. Д. Зелинский. *Bioch. Z.*, **147**, 30 (1924).
4. H. Reitz, H. Ferrel, H. Fraenkel-Conrat a. H. Olcott. *J. Am. Soc.*, **68**, 1024 (1946).
5. H. Ferrel, H. Olcott a. H. Fraenkel-Conrat. *J. Am. Soc.*, **70**, 2101 (1948).
6. H. Glendening, D. Greenberg a. H. Fraenkel-Conrat. *J. biol. Chem.*, **167**, 125 (1947).
7. H. Fraenkel-Conrat, R. S. Bean, H. Lineweaver. *J. biol. Chem.*, **177**, 385 (1949).
8. К. Пшенова. *Биох.*, **2**, 111 (1937); О. Роганова. *Биох.*, **1**, 1 (1935); М. Знаменская и А. Агатов. *Тр. Лабор. по изуч. белка*, **9**, 91 (1936); З. Каипова и З. Сосина. *Биох.*, **2**, 763 (1937); S. Goldschmidt, F. Föner. *Lieb. Ann.*, **483**, 190 (1930); S. Goldschmidt, Schön. *Z. physiol. Ch.*, **183**, 244 (1923).
9. S. Blackburn, H. R. Middlebrook a. H. Phillips. *Nature*, **159**, 57 (1948); S. Blackburn, H. Phillips. *Biochem. J.*, **38**, 171 (1949); A. H. Gordon, A. J. P. Martin, R. L. M. Synge. *Biochem. J.* **37**, 538 (1943).
10. E. Mohr, F. Strohschein. *Ber.*, **42**, 2321 (1909).
11. M. Bergmann, A. Miekeley. *Lieb. Ann.*, **458**, 90 (1927).
12. H. Lettré, M. Fernholz. *Z. physiol. Ch.*, **266**, 37 (1940).
13. M. W. Rees. *Biochem. J.*, **40**, 632 (1946).
14. М. Ботвинник и И. Северин. *ЖОХ*, **20**, 1062 (1950).
15. М. Ботвинник и С. Аваева. *Ученые Записки МГУ*, **132**, 288 (1950).
16. W. Bockelheide, H. M. Schramm. *J. Org. Ch.*, **14**, 298 (1949); *The chemistry of penicillin* (1949).
17. S. Kaufman u. H. Neurath. *Arch. biochem.*, **21**, 437 (1949).
18. P. Lipmann. *Bioch. Z.*, **262**, 3 (1933); C. Rimington. *Biochem. J.*, **21**, 272, 1179, 1187 (1927); S. Posternak. *C.r.*, **184**, 306 (1927).
19. B. M. Hendrix a. W. J. Winge. *J. biol. Ch.*, **177**, 798 (1949).
20. S. Kaufman u. H. Neurath. *Arch. biochem.*, **21**, 431 (1949).
21. M. Bergmann, A. Miekeley. *Z. physiol. Ch.*, **140**, 128 (1924).
22. Л. Т. Соловьев. *Сессия Медицинской АН СССР*, 1948.
23. P. Desnuelle, A. Casal. *Biochim. et Biophys. Acta*, **2**, 64 (1948).
24. F. Feigl, V. Anger, O. Frehden. *Mikrochem.*, **15**, 9 (1934); *Hill. Ind. Eng. Ch.*, an. Ed., **18**, 317 (1946).
25. L. Rügheimer. *Ber.*, **21**, 3325 (1888).
26. М. Ботвинник, Г. Гаухман и И. Северин. *ДАН*, **63**, 269 (1948).

Е. А. МОРОЗОВА

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХРОМАТОГРАФИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА БУМАГЕ К АНАЛИЗУ ЦИКЛИЧЕСКИХ АНГИДРИДОВ АМИНОКИСЛОТ

К настоящему времени накопилось много фактического материала, подтверждающего реальное существование в молекуле белка циклических ангидридов аминокислот наряду с полипептидными цепочками.

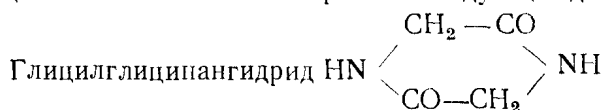
Наличие дикетопиперазиновой реакции у нативных белков, нахождение дикетопиперазинов в различных гидролизатах протеинов, выделение пиперазинов после восстановления нативного белка, последние работы Н. И. Гаврилова по синтезу амидинов, состоящих из дигидропиперазинов и аминокислот—все это является убедительным подтверждением теории Н. Д. Зелинского о преформированности дикетопиперазинов в молекуле белка, выдвинутой им еще в 1914 г. [1].

Предложенный и осуществленный в 1923 г. Н. Д. Зелинским и В. С. Садиковым каталитический способ гидролиза белка— кратковременное (3—6 час.) воздействие на белок разбавленными кислотами под давлением при 180° — открыл новые пути выделения дикетопиперазинов, особенно благодаря примененному ими методу последующей экстракции ангидридов из автоклавных гидролизатов различными органическими растворителями.

Исследование Н. Д. Зелинского совместно с В. С. Садиковым [2] промежуточных продуктов расщепления белков (гусиного пера, рога, коллагена и животных — мыши, морской свинки, кролика и других) показало, что в автоклавных гидролизатах наряду с аминокислотами содержится значительное количество циклических ангидридов аминокислот, различной степени стойкости и сложности, и состоящих иногда более чем из двух аминокислот.

Ряд дикетопиперазинов был выделен и другими исследователями при полном и ступенчатом гидролизе белков [3]. Однако точное установление состава и строения циклических ангидридов аминокислот всегда требовало огромного труда. Учитывая, что в последние годы метод хроматографического распределения на бумаге [4] приобрел широкое распространение для быстрой и точной идентификации и анализа смесей аминокислот и пептидов, мы решили применить данный метод для анализа циклических ангидридов аминокислот.

Хроматографический метод распределения на бумаге особенно удобен, так как он требует незначительных количеств вещества и прост в выполнении. С этой целью нами были синтезированы следующие дикетопиперазины



где l — расстояние от центра кружочка (начальное положение ангидрида) до центра пятна; L — расстояние от центра кружочка до фронта растворителя.

Таким образом, из полученной хроматограммы находим следующие значения R для вышеуказанных ангидридов (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты распределения R для циклических ангидридов аминокислот в н.-бутиловом спирте на бумаге при комнатной температуре

Название ангидрида	Коэффициенты распределения R
I. Глицилглицинангидрид	0,12
II. Глицилаланинангидрид	0,35
III. Саркозилсаркозинангидрид	0,47
IV. Глициллейцинангидрид	0,75
Смесь ангидридов: I, II, III, IV	0,15; 0,35; 0,47; 0,72

Мы решили далее применить разработанный нами метод распределительной хроматографии на бумаге, основанный на качественной реакции diketопиперазинов с 3,5-динитробензойной кислотой, для идентификации циклических ангидридов аминокислот, выделенных нами после многочасовой экстракции уксусноэтиловым эфиром автоклавного гидролизата желатины. Последний был получен при обработке желатины 2%-ным раствором муравьиной кислоты в течение 3 час. при 180° и давлении 10 атм. Все исследуемые ангидриды давали только сильную темнооранжевого цвета реакцию с пикриновой кислотой в содовом растворе и фиолетовую окраску с 3,5-динитробензойной кислотой. Биуретовая и нингидриновая реакции были отрицательные.

Хроматограммы были получены при комнатной температуре, при 20-часовой экспозиции в тех же двух жидких фазах — неподвижная—водная, и подвижная—н.-бутиловый спирт, и также проявлялись раствором 3,5-динитробензойной кислоты (табл. 2).

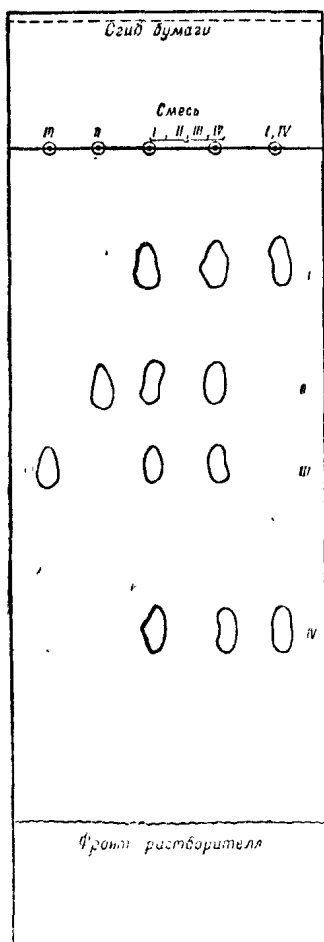
Таблица 2

Коэффициенты распределения (R_1) для циклических ангидридов аминокислот, выделенных из автоклавного гидролизата желатины (уксусноэтиловая фракция)

Ангидриды	Коэффициенты распределения R_1
№ 1	0,30; 0,31*
№ 2	0,30
№ 3	0,39; 0,39
№ 4	0,41; 0,45; 0,43
№ 5	0,34; 0,37
№ 6	0,75; 0,72
№ 7	0,43; 0,44
№ 8	0,36

* В таблице приведены цифры, вычисленные из разных хроматограмм.

Все исследованные ангидриды давали на каждой хроматограмме по одному пятну, что указывало на индивидуальность веществ.



Хроматограмма циклических ангидридов аминокислот на бумаге

I. Глицилглицинангидрид.
II. Глицилаланинангидрид.
III. Саркозилсаркозинангидрид.
IV. Глициллейцинангидрид

Таким образом, нам удалось обнаружить в продуктах автоклавного гидролизата желатины некоторые циклические ангидриды, состоящие более чем из двух аминокислот.

Впервые подобного рода ангидриды, как мы указывали в начале нашей работы, были выделены в 1923 г. Н. Д. Зелинским и В. С. Садиковым из гусиных перьев после гидролиза 1%-ной соляной кислотой в автоклаве при 180° в течение 6 час. Начиная с этого времени, мы встречаем в литературе ряд других работ, целью которых являлось выделение новых циклических ангидридов. Для этого был использован метод ступенчатого распада белков (4—5-дневный гидролиз их

Вышеуказанные ангидриды подвергались далее гидролизу серной кислотой, и для анализа образующихся смесей аминокислот опять применялся метод хроматографии распределения на бумаге. Небольшие количества ангидридов помещались в маленькие ампулки с 25%-ной серной кислотой. Ампулки заплывались и нагревались на глицериновой бане при $130—135^{\circ}$. Через 10 час. ампулки вскрывались, раствор каждой ампулки тщательно нейтрализовался едким кали до pH 7, если нужно упаривался, фильтровался и затем употреблялся для анализа на содержание в нем аминокислот методом хроматографического распределения на бумаге, основанном на качественной реакции аминокислот с нингидрином. Техника метода подробно описана выше на стр. 356 в применении к ангидридам аминокислот.

Капельки фильтратов также наносились в заранее очерченные кружочки в верхней части полосы фильтровальной бумаги, в один из которых всегда помещалась контрольная смесь из известных аминокислот. Подвижной фазой в данном случае служил фенол, насыщенный водой, и неподвижной — вода, насыщенная фенолом. После 20-часовой экспозиции полоса фильтровальной бумаги вынималась из камеры, отмечался фронт продвижения растворителя, и бумага высушивалась в сушильном шкафу при 110° не менее 2 час. до полного исчезновения запаха фенола. Затем бумага проявлялась 0,1%-ным раствором нингидрина в водонасыщенном н.-бутиловом спирте и опять сушилась 10 мин. при той же температуре. В результате на бумаге появляются фиолетовые пятна, каждое из которых соответствует определенной аминокислоте (пролин дает желтое пятно). Совпадение места расположения пятна с соответствующим пятном известной аминокислоты «в контроле» показывает их идентичность. Результаты сведены в табл. 3.

70%-ной серной кислотой при комнатной температуре). Не анализируя все работы в этой области, мы укажем на некоторые из них. Так, из гусиных перьев при гидролизе 70%-ной серной кислотой удалось выделить циклический ангидрид, в состав которого входили 1 молекула гликоколя и 3 молекулы пролина [5]. После 2-дневного действия 70%-ной серной кислоты на фиброин шелка в термостате (37°) был изолирован ангидрид, состоящий из 2 молекул гликоколя, 1 молекулы аланина и 1 молекулы тирозина [6]. При частичном гидролизе казеина — 4-дневное нагревание с 10%-ной серной кислотой при 80° — был выделен ангидрид, в состав которого входили аланин, лейцин и пролин [7].

Таблица 3

Коэффициенты распределения r для аминокислот, полученных после гидролиза циклических ангидридов аминокислот, выделенных из уксусноэтиловой фракции автоклавного гидролизата желатины

№ ангидрида	Коэффициенты распределения (r) для аминокислот из ангидрида	Коэффициенты распределения (r) для известных аминокислот (контроль)	Аминокислоты, входящие в состав ангидрида по результатам хроматографии
1	1) 0,40, 2) 0,58, 3) 0,8		№ 1: гликоколь, аланин, лейцин
2	1) 0,39, 2) 0,58, 3) 0,78	гликоколь 0,40	№ 2: гликоколь, аланин, лейцин
3	1) 0,40, 2) 0,57, 3) 0,80	аланин 0,58	№ 3: гликоколь, аланин, лейцин
4	1) 0,40, 2) 0,58, 3) 0,88 ж	лейцин 0,80	№ 4: гликоколь, аланин, пролин
5	1) 0,41, 2) 0,58	пролин 0,88, желтое пятно (ж)	№ 5: гликоколь, аланин
6	1) 0,40, 2) 0,80		№ 6: гликоколь, лейцин
7	1) 0,36 2) 0,53 3) 0,85 ж	гликоколь 0,36, аланин 0,55	№ 7: гликоколь, аланин, пролин
8	1) 0,36, 2) 0,54	пролин 0,84 ж, оксипролин 0,65 ж	№ 8: гликоколь, аланин

* Методом одномерной хроматографии не удается разделить лейцин, изолейцин, и норлейцин; для их разделения, как и для разделения некоторых других аминокислот, необходимо применение двухмерной хроматографии.

Дальнейшее развитие применения метода хроматографии распределения для идентификации и анализа циклических ангидридов аминокислот непосредственно в гидролизатах белков, возможно, позволит обнаружить ряд новых более сложных ангидридов, разрушающихся вследствие своей нестойкости в процессе их выделения.

Выводы

1. Применен метод хроматографии распределения на бумаге для разделения и анализа синтетических дикетопиперазинов. Метод основан на качественной реакции ангидридов с 3,5-динитробензойной кислотой.

2. Установлены коэффициенты распределения на бумаге в н.-бутиловом спирте при комнатной температуре следующих дикетопиперазинов: глицилглицинангидрида (0,12), глицилаланинангидрида (0,35), саркозилсаркозинангидрида (0,47) и глициллейцинангидрида (0,75).

3. Метод хроматографии распределения на бумаге применен для идентификации и установления состава циклических ангидридов аминокислот,

выделенных из уксусноэтиловой фракции гидролизата желатины, полученного при 3-часовом нагревании желатины в автоклаве с 2%-ной муравьиной кислотой при 180°.

4. При помощи хроматографии распределения в автоклавном гидролизате желатины наряду с дикетониперазинами обнаружены циклические ангидриды, состоящие из трех аминокислот: глицина, аланина и лейцина, и глицина, аланина и пролина.

*Лаборатория химии белка
акад. Н. Д. Зелинского*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

Литература

1. Н. Д. Зелинский. Естественный и искусственный катализ белковых тел, Вестник Об-ва им. Леденцова, **19**, вып. 2, 1 (1914); Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов. Вестн. МГУ, **7**, 57 (1947); Н. И. Гаврилов и Л. Н. Акимова. ЖОХ, **17**, 2101 (1947); Н. И. Гаврилов и А. В. Коперина. ЖОХ, **17**, 355 (1947).
2. Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков. Bioch. Z., **136**, 241 (1923); **137**, 401 (1923); **138**, 156 (1923); Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов. Bioch. Z., **182**, 11 (1927).
3. Н. И. Гаврилов и К. Лавровский. Bioch. Z., **190**, 278 (1927); Н. И. Гаврилов и Е. Стахеева. Bioch. Z., **238**, 53 (1931).
4. R. Consdon, A. H. Gordon, A. J. P. Martin. Bioch. J., **38**, 224 (1944).
5. E. Abderhalden, Suzuki. Z. physiol. Ch., **128**, 281 (1923).
6. E. Abderhalden, Schwab. Z. physiol. Ch., **139**, 169 (1924).
7. E. Abderhalden. Z. physiol. Ch., **131**, 284 (1923).

М. А. ПРОКОФЬЕВ, З. А. РУМЯНЦЕВА, Д. Я. РОСИНА и Э. Д. СОПАЧ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОПИРИМИДИНОВ

Пиримидиновые соединения изучаются с давних пор. Особый интерес, проявляемый исследователями к этим соединениям, объясняется прежде всего тем, что некоторые из них (урацил, тимин, цитозин, 5-метилцитозин) входят в состав нуклеиновых кислот, играющих крайне важную роль в жизнедеятельности клеток [1]. В последние годы многие пиримидиновые соединения испытывались как антималярийные препараты, причем некоторые из них показали положительный терапевтический эффект [2].

Однако производные аминопиримидинов по аминной группе, особенно те, у которых аминная группа находится в положении 2 или 4, почти не описаны [3]. Весьма мало исследовались аминопиримидиновые соединения, имеющие в своем составе структурные элементы белка (моно- или полиаминоацильные цепочки, дикетопиперазиновые циклы и т. д.).

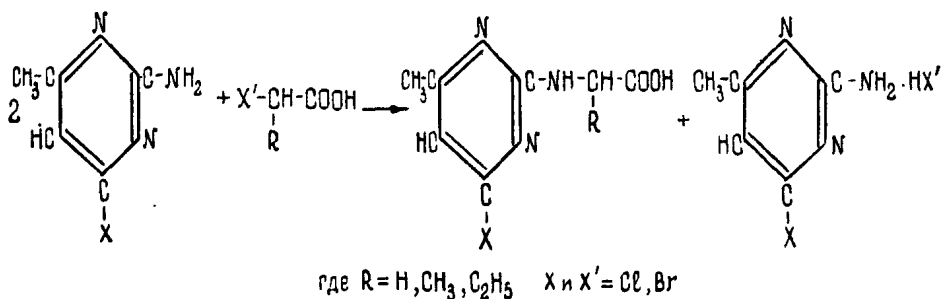
Вместе с тем синтез и исследование свойств такого рода соединений мог бы пролить свет на такую важную проблему, какой является проблема связи между нуклеиновыми кислотами и белками в нуклеопротеидах.

А. Н. Белозерским [4] с сотрудниками было убедительно показано, что в нуклеопротеидах, помимо ионной связи между нуклеиновой кислотой и белками, существуют другого типа связи, повидимому, за счет функциональных групп белков, с одной стороны, и функциональных групп нуклеиновых кислот, с другой стороны. Это имеет место в так называемых «кистинных нуклеопротеидах», которые не удается обычными способами расфракционировать на нуклеиновые кислоты и белки.

С. Е. Манойлов [5] подверг смесь нуклеиновой кислоты с аминокислотами (тирозин, триптофан и др.) в боратном буфере при pH 9,3 с панкреатином давлению в 6000 атм. Автор обнаружил в ряде опытов уменьшение аминного азота, определяемого по Ван-Сляйку, смещение максимума поглощения света с 2620 до 2560—2570 Å и соответственное уменьшение количества свободной аминокислоты в растворе. Эти наблюдения дали авторам право с большой долей убедительности высказать предположение, что в нуклеопротеидах возможна амидная связь, осуществляемая между аминогруппами пуринов или пиримидинов и карбоксильной группой аминокислот или полипептидов.

Нами разрабатывались методы синтеза N-аминопроизводных аминопиримидинов в трех основных направлениях: синтез N-пиримидиламинокислот, N-моно- или полиаминоацильных производных аминопиримидинов и синтез соединений, в которых пиримидиновый цикл связан через аминную группу с дикетопиперазиновым циклом.

Синтез пиримидиламинокислот был осуществлен по следующей схеме:



Реакция протекает в плаве α -галогидоалифатической кислоты при 110—130°. Метод отделения пиримидиламинокислот основан на их нерастворимости в холодной воде, в то время как галоидоводородные соли аминок-пиримидинов хорошо растворимы в ней.

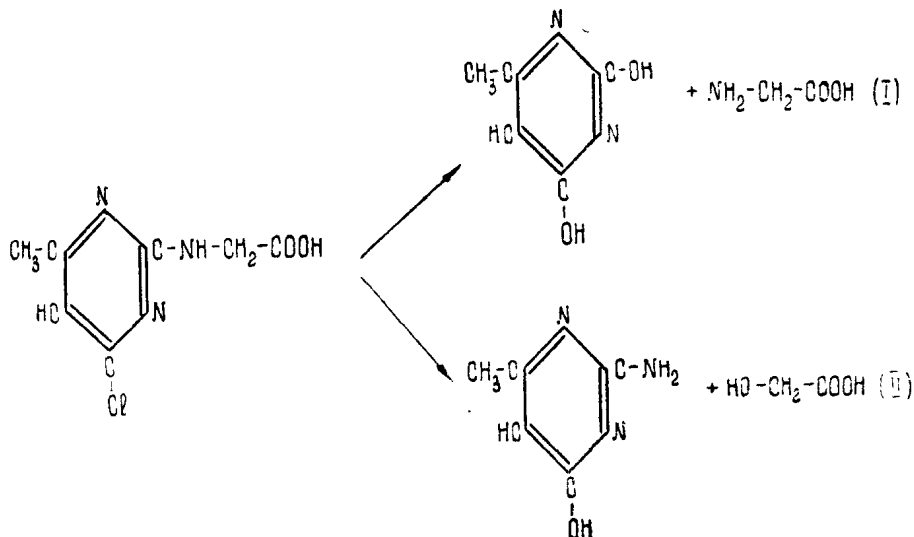
При реакции между α -бромалифатическими кислотами и 4-хлор-2-аминопиримидинами, наряду с образованием соответствующих пиримидиламинокислот, происходит замена хлора на бром.

N-пиримидиламинокислоты образуются не только из 2-аминопиримидинов, но и из 4-аминопроизводных.

В 4-хлор-(бром)-пиримидиламинокислотах галоид легко гидролизруется под действием воды, а еще лучше в присутствии небольшого количества щелочи. Таким путем нами были получены 4-оксипроизводные пиримидил-(2)-аминокислот. N-пиримидиламинокислоты титруются количественно щелочью с фенолфталеином.

Синтезированные этими методами пиримидиламинокислоты сведены в табл. 1.

Очень важным было изучить гидролиз этих соединений. Можно было ожидать, что гидролиз пойдет по одной из следующих схем:



Длительный гидролиз N [4-хлор-6-метилпиримидил-(2)-]-гликокола в 5%-ной соляной кислоте привел к образованию 2-амино-4-окси-6-метил-

пиримидина и гликолевой кислоты. Это указывает, что гидролиз идет по схеме II. Отсюда следует, что мало вероятна связь между нуклеиновой кислотой и белком в нуклеопротеиде по типу пиримидиламинокислот. При гидролизе нуклеопротеидов на основные структурные элементы не наблюдалось образования α -оксикислот или таких полипептидов, которые содержали бы α -оксиацильные остатки.

Таблица I

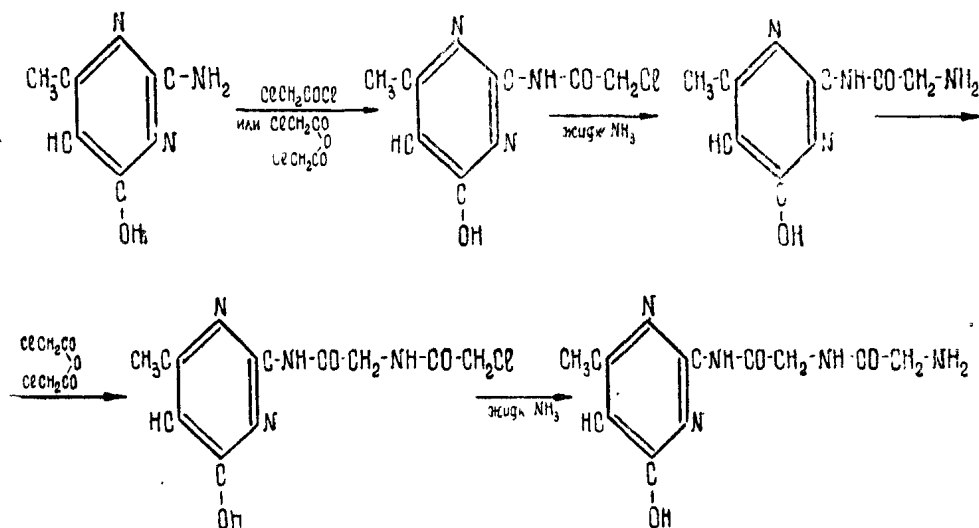
Пиримидиламинокислоты

№ п/п	Название соединений	Т. пл. в °С	Характеристика вещества
1	N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)-]-гликокол	260—262 (с разложением)	Блестящие пластинки (из воды). Хорошо растворимы в горячей воде, спирте. Не растворяются в холодной воде, эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе
2	N-[2-окси-6-метилпиримидил-(4)-]-гликокол	255—260 (с разложением)	Иглы (из 40%-ного спирта). Хорошо растворяются в спирте. Слабо в горячей воде. Не растворяются в обычных органических растворителях
3	α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)-]-аланин	168—170	Блестящие пластинки (из 30%-ного спирта). Хорошо растворимы в спирте, в горячей воде. Не растворяются в эфире, ацетоне, хлороформе и бензоле
4	α -N-[4-окси-6-метилпиримидил-(2)-]-аланин	276 (с разложением)	Блестящие пластинки. Растворяются в горячей воде, спирте. Не растворимы в холодной воде, эфире, хлороформе
5	α -N-[4-бром-6-метилпиримидил-(2)-]-аланин	158	Блестящие чешуйки (из 30%-ного спирта). Хорошо растворимы в спирте, плохо в горячей воде. Не растворяются в эфире, бензоле, хлороформе.
6	α -N-[4-окси-6-метилпиримидил-(2)-]-аминомасляная кислота	274—275 (с разложением)	Белый порошок. Хорошо растворим в спирте. Не растворяется в воде и обычных органических растворителях

Синтез N-моно-(ди)-аминоацильных производных аминопиримидинов производился по следующей схеме (см. стр. 352).

Хлорацетилирование аминопиримидинов обычно производилось хлорацетилхлоридом посредством постепенного прибавления эфирного раствора этого реагента в охлажденный щелочной раствор аминопиримидина. В других случаях хлорацетилирование приходилось проводить кипячением хлороформенного раствора соответствующего аминопиримидина с ангидридом хлоруксусной кислоты.

Аминирование хлорацетильных производных как на стадии получения моноаминоацильных, так и на стадии синтеза диаминодиацильных про-



изводных проводилось жидким аммиаком. Попытки применить для этого водный раствор аммиака были безуспешными, так как образующиеся аминокислотные соединения в этих условиях гидролизуются. Спиртовые растворы аммиака пригодны для реакции аминирования, но довольно сильный алкоголиз резко снижает выходы синтезируемых веществ. В некоторых случаях мы получали производные с закрытой аминогруппой, если на хлорацетильное производное аминопиримидина действовали фталымидом калия в ксилоле.

Для изучения сравнительной картины гидролиза был синтезирован ряд аминокислотных производных аминопиримидинов, ранее не описанных в литературе. Синтез их был произведен обычным способом посредством кипячения соответствующих аминопиримидинов в уксусном ангидриде. Полученные препараты и их характеристики приведены в табл. 2.

N-ацетиламинопроизводные пиримидинов даже при длительном кипячении с водой не гидролизуются. Гидролитическая стойкость хлорацетильных производных резко снижается. Уже 3-часовое кипячение в воде 2-хлорацетиламино-4-окси-6-метилпиримидина приводит к полному гидролизу его. Еще более нестойки аминокислотные производные, которые при непродолжительном кипячении с водой нацело гидролизуются до соответствующего аминопиримидина и аминокислоты или глицилглицина, если гидролизовать 2-диглициламино-4-окси-6-метилпиримидин. Пептидная связь остается незатронутой, а амидная, как это видно из схемы реакции, гидролизуются:

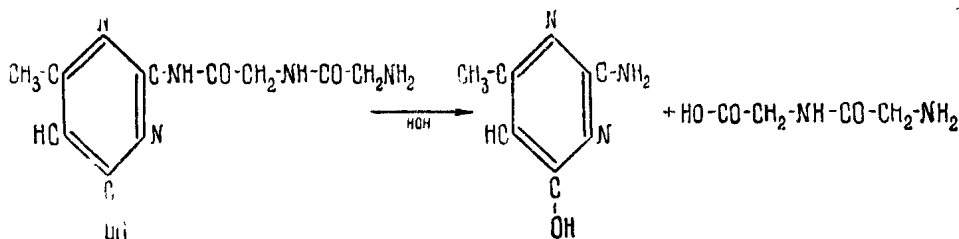
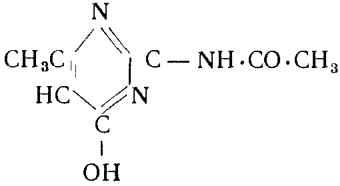
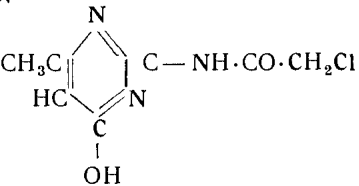
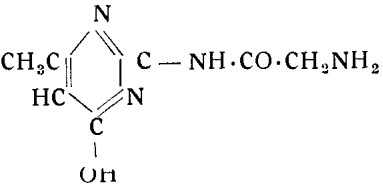
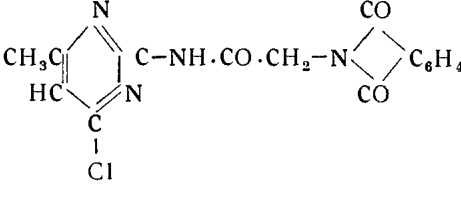
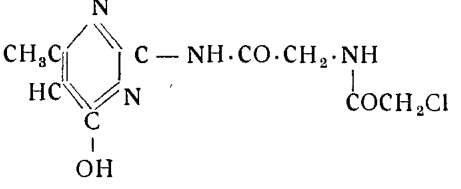
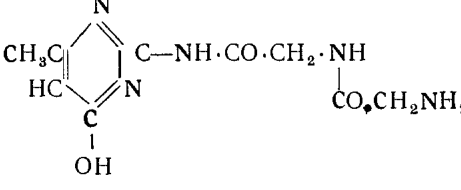


Таблица 2

**N-ацетильные, N-хлорацетильные и N-аминоацетильные
производственные аминопиримидинов**

№ по пор.	Название веществ	Т. пл. в °С	Характеристика вещества
1	2-ацетиламино-4-окси-6-метилпиримидин 	216—218	Белое кристаллическое вещество из метилового спирта. Растворимо в горячем спирте. Трудно растворимо в кипящем эфире
2	2-ацетиламино-4-хлор-6-метилпиримидин	148—149	Кристаллическое вещество. Растворимо в горячем спирте. Плохо—в холодном спирте
3	2-ацетиламино-4, 6-диметилпиримидин	103	Кристаллы (из смеси 2 ч. эфира и 1 ч. спирта). Растворимы в воде, бензоле, ацетоне, хлороформе. Плохо растворяются в эфире
4	4-ацетиламино-2,6-диметилпиримидин	185—186	Кристаллы (из воды). Хорошо растворимы в горячей воде; плохо в холодной воде. Очень хорошо в спирте (получено Пиннером [9] другим методом)
5	2-хлорацетиламино-4-окси-6-метилпиримидин 	170—171	Белые чешуйки. Хорошо растворимы в горячей воде и горячем спирте
6	2-хлорацетиламино-4-хлор-6-метилпиримидин	148	Кристаллы (из метилового спирта). Растворяются в воде, горячем спирте, хлороформе. Не растворимы в эфире
7	4-хлорацетиламино-2,6-диметилпиримидин	110—111	Чешуйки (из бензола). Вещество растворимо в горячем спирте, бензоле, хлороформе. Не растворяются в спирте на холоду
8	2-глициламино-4-окси-6-метилпиримидин 	287—289 (с разложением)	Порошок. Растворим в горячей воде, плохо в горячем спирте. Не растворяется в ацетоне, бензоле, хлороформе

Продолжение

№ п/п	Название веществ	Т. пл. в °С	Характеристика вещества
9	2-фталилглициламино-4-хлор-6-метил- пиримидин 	225	Иглы (из ксилола). Растворимы в горячей воде и горячем спирте
10	2-хлорацетилглициламино-4-окси- 6-метилпиримидин 	140—142	Кристаллы (из воды). Хорошо растворимы в горячем спирте. Не растворяются в эфире, хлороформе, бензоле
11	2-диглициламино-4-окси-6-метилпиримидин 	238—240 (с разложением)	Порошок. Растворяется в горячей воде. Не растворяется в ацетоне, бензоле, хлороформе, эфире

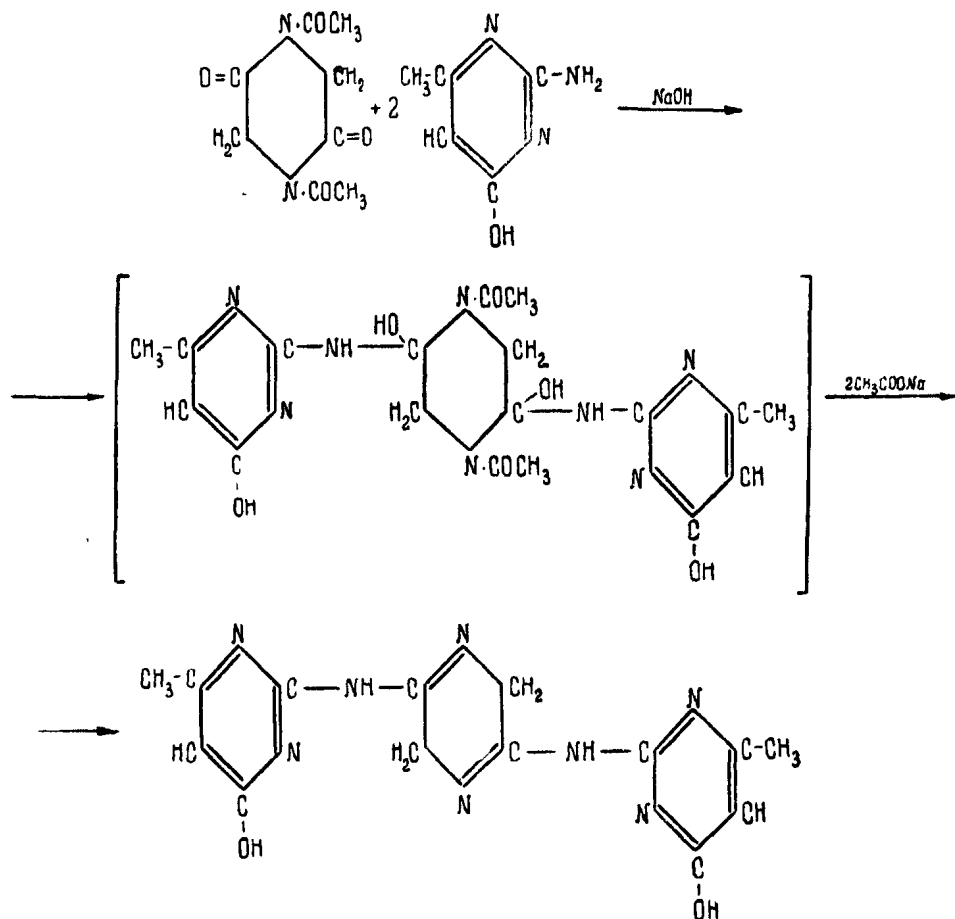
Если закрыть аминную группу фталильной группировкой, стойкость соединения к гидролизу повышается. Так, только при 4-часовом кипячении 2-N-фталилглициламино-4-окси-6-метилпиримидина с 5%-ной HCl удается гидролизовать это соединение по амидной связи.

То обстоятельство, что аминокислотные и пептидные производные аминокислот легко гидролизуются с образованием аминокислот у пиримидинового цикла и карбоксила в полипептидной цепочке, в сочетании с наблюдениями А. Н. Белозерского и С. Е. Манойлова, дают основания предполагать возможность такого рода амидной связи между нуклеиновой кислотой и белком в нуклеопротеидах.

Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов [6] убедительно показали значение дикетопиперазинового цикла в структуре микромолекулы белка. Дикетопиперазиновый цикл является основным структурным элементом, формирующим полипептидные цепи в структуре белковой молекулы. Не исключена возможность, что дикетопиперазиновый цикл через функциональные группы азотистых оснований нуклеиновых кислот образует молекулу нуклеопротеида. В литературе не описаны соединения, содержащие в своем составе дикетопиперазиновые и пиримидиновые циклы.

Н. И. Гаврилову и Л. Н. Акимовой [7] удалось удачно использовать реакцию между диацетилдикетопиперазином и аминокислотами для синтеза так называемых амидинов.

По аналогии с этими наблюдениями мы нашли, что при взаимодействии эквимолекулярных количеств 2-амино-4-окси-6-метилпиримидина, N-диацетил- или N-дихлорацетилдикетопиперазина и NaOH в водном растворе на холоду происходит реакция, ведущая к образованию 2,5-N-ди[2'-амино-4'-окси-6'-метилпиримидил-(2)-]-пиперазина или таутомерного ему 2,5-N-ди-[2'-амино-4'-окси-6'-метилпиримидил-(2)-]-пиперазиамидина по схеме:



Препарат представляет собой белые кристаллы с т. пл. 290—295° (с разложением), хорошо перекристаллизовывается из воды, не растворяется в обычных органических растворителях, не дает пикриновой реакции. Если гидролизовать вещество кипячением в течение часа с 5%-ным раствором соды, то появляются положительные пикриновая, биуретовая и нингидринная реакции. Из гидролизата были выделены diketопиперазин и 2-амино-4-окси-6-метилпиримидин.

При гидролизе 2,5-N-ди-[2'-амино-4'-окси-6'-метилпиримидил-(2)-]-пиперазина нагреванием с 10%-ной соляной кислотой вначале появляется пикриновая реакция, а затем биуретовая и нингидринная. После 2-часового

гидролиза из гидролизата выделен 2-амино-4-окси-6-метилпиримидин и хроматографически определен гликокол.

Исследование гидролитической стойкости этого соединения, таким образом, не исключает возможности дальнейшего изучения подобного рода структур для определения их значения в нуклеопротеидах.

Экспериментальная часть

1. Получение N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)-]-гликокола

К 12 г хлоруксусной кислоты (0,126 г-мол), нагретой до 80°, постепенно прибавлялось при перемешивании механической мешалкой 9 г 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина (0,063 г-мол), растертого в тонкий порошок. Температура плава поднималась до 110—115°. После получасового нагрева плав красно-бурого цвета переносился в фарфоровую чашку и после охлаждения тщательно растирался с водой для удаления хлоруксусной кислоты и хлористоводородной соли аминопиримидина.

Сырой N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)-]-гликокол обесцвечивался кипячением с животным углем в водном растворе и перекристаллизовывался из воды. Получено 2,8 г; выход 21,1%. Вещество представляет собою тонкие перламутровые пластинки. Плавится при 260—262° при внесении запаянного капилляра в предварительно нагретый до 240° медный блок. Хорошо растворимо в горячей воде и спирте. Не растворяется в холодной воде, эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне.

Найдено %: N 20,85, 20,79 (Кьельдаль); 21,12 (Микро Дюма);

Cl 18,04 (Микро Карнус)

$C_7H_8ON_2$. Вычислено %: N 20,85; Cl 17,62.

2. Получение N-[2-окси-6-метилпиримидил-(4)-]-гликокола

Вещество получалось из 4-амино-2-хлор-6-метилпиримидина и хлоруксусной кислоты, аналогично изложенному выше.

Нерастворившееся после длительной обработки водой вещество перекристаллизовывалось из 40%-ного водного спирта. Иглы плавятся при 255—260° с разложением при быстром подъеме температуры и внесении капилляра в предварительно нагретый до 220° медный блок. Хорошо растворяются в спирте, плохо в кипящей воде. Не растворяются в обычных органических растворителях.

Найдено %: N 23,43, 23,41

$C_7H_9O_3N_3$. Вычислено %: N 23,0.

Определение карбоксила. Навеска вещества 0,0080 г. Пошло на нейтрализацию 4,5 мл 0,01 н. NaOH. Вычислено 4,4 мл 0,01 н. NaOH.

3. Получение α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)-]-аланина

Вещество получалось из α -хлорпропионовой кислоты и 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина обычным методом, за исключением температурного

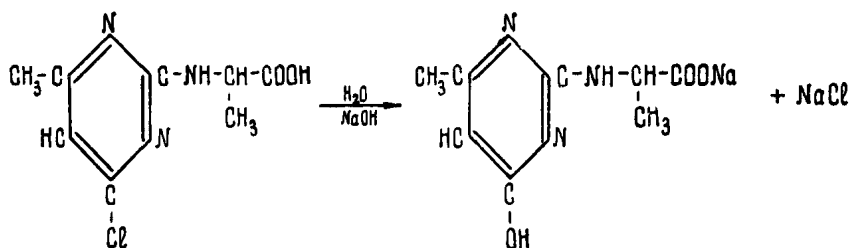
режима. Производное пиримидина вводилось при 105° , плав выдерживался в течение получаса при 120° .

Сырой α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)]-аланин перекристаллизовывался из 30%-ного водного спирта. Выход 29% от теории. Вещество представляет собой тонкие блестящие пластинки, которые плавятся при быстром нагревании в медном блоке при 168 — 170° . Хорошо растворимо в спирте, гораздо хуже в кипящей воде. Не растворяется в холодной воде, эфире, ацетоне, хлороформе и бензоле.

Найдено %: N 19,63, 19,41 (Кьельдаль)

$C_8H_{10}O_2N_3Cl$. Вычислено %: N 19,48.

Карбоксил определялся следующим образом. К навеске вещества прибавлялось определенное избыточное по сравнению с расчетом количество 0,1 н. раствора NaOH. Содержимое колбы кипятилось в течение 20 мин. до растворения вещества. Избыток NaOH оттитровывался 0,1 н. H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина. Результаты титрования показывают, что реакция идет по схеме:



Навеска вещества 0,0916 г. Пошло на нейтрализацию 8,57 мл 0,1 н. NaOH. Вычислено 8,62 мл.

4. Получение α -N-[4-окси-6-метилпиримидил-(2)]-аланина

В круглодонную колбочку, снабженную обратным холодильником, помещался 1 г α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)]-аланина в 70 мл 0,1 н. NaOH. Содержимое кипятилось 20 мин. После охлаждения к гидролизату прибавлялась HCl до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался холодной водой и перекристаллизовывался из воды. Блестящие пластинки с температурой плавления 276° (с разложением). Получено 0,65 г; выход 70%.

Найдено %: N 21,52, 21,30 (Кьельдаль)

$C_8H_{11}O_3N_3$. Вычислено %: N 21,35.

Определение карбоксила по способу, указанному выше (см. п. 3), дало следующие результаты:

Навеска вещества 0,1055 г.

Пошло на нейтрализацию 5,28 мл 0,1 н. NaOH

Вычислено: 5,35 мл 0,1 н. NaOH.

5. Полный гидролиз α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)]-аланина

Были поставлены опыты гидролиза с 5%-ными растворами HCl и NaOH. Навеска вещества около 0,2 г помещалась в колбу, снабженную обратным

холодильником, и кипятилась с 20 мл раствора щелочи либо кислоты в течение 6—18 час. Время от времени отбирались пробы по 2 мл и в них определялся аминный азот по Ван-Сляйку. Оказалось, что уже 6-часовой гидролиз с 5%-ной HCl приводит практически к полному освобождению аминной группы, в то время как 18-часовой гидролиз с 5%-ным NaOH освобождает аминную группу только на 39%, что видно из приводимой ниже табл. 3.

Таблица 3

Гидролиз α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)]-аланина

Гидролизующий агент	Время гидролиза в часах	Навески вещества	Общий объем раствора в мл	Взято для анализа мл	Объем выделенного азота в мл	% титруемого по Ван-Сляйку азота от теоретического
5% HCl	6	0,1923	20	2	2,30	95,4
То же	6	0,1923	20	2	2,38	99,0
5% NaOH	18	0,1996	20	2	0,98	39,0
То же	18	0,1996	20	2	0,97	38,8

С целью выделения веществ, полученных при гидролизе, был поставлен следующий опыт: 1 г α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)]-аланина гидролизовался кипячением в течение 6 час. со 100 мл 5%-ной HCl. Гидролизат подщелачивался NaOH до нейтральной реакции. В гидролизате реакцией образования иодоформа качественно обнаруживалась молочная кислота [8]. Нейтрализованный гидролизат частично упаривался. Выпавший осадок перекристаллизовывался из воды. Выделено 0,35 г чистого препарата (т. пл. 298°), не дающего депрессии с 2-амино-4-окси-6-метилпиримидином.

Найдено %: N 33,3, 33,6 (Кьельдаль)

$C_5H_7ON_3$. Вычислено %: N 33,6.

6. Получение α -N-[4-бром-6-метилпиримидил-(2)]-аланина

Получено из α -бромпропионовой кислоты и 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина, аналогично получению α -N-[4-хлор-6-метилпиримидил-(2)]-аланина. Перекристаллизовывается из 30%-ного водного спирта. Выход 40% от теории. Перламутровые пластинки с т. пл. 158°. Хорошо растворимо в спирте, слабо в горячей воде, нерастворимо в обычных органических растворителях. Бром качественно определялся кипячением вещества с раствором NaOH и последующим действием HClO в подкисленной серной кислотой среде.

Найдено %: C 37,18; H 3,94; N 16,01

$C_8H_{10}O_2N_3Br$. Вычислено %: C 36,92; H 3,87; N 16,15.

7. Получение α -N-[4-окси-6-метилпиримидил-(2)]-аминомасляной кислоты

Вещество получалось из 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина и α -хлормасляной кислоты в условиях, аналогичных предыдущему опыту.

При обработке водой продукта реакции образовалось масло, которое последовательно тщательно обрабатывалось водой, эфиром и спиртом. Из спиртового раствора вещество высаживалось эфиром.

Вещество не растворяется в горячей воде и обычных органических растворителях. Хорошо растворимо в спирте. Плавится при 274—275° при быстром повышении температуры в блоке, предварительно нагретом до 240°.

Найдено %: N 19,5, 19,6 (Кьельдаль)

$C_9H_{13}O_3N_3$. Вычислено %: N 19,9

Определение кислотности:

Навеска вещества 0,0951 г

Пошло на нейтрализацию 3,95 мл 0,1 н. NaOH

Вычислено: 4,02 мл.

8. Получение 2-ацетиламино-4-окси-6-метилпиримидина

9,5 г 2-амино-4-окси-6-метилпиримидина (0,077 М) и 60 мл уксусного ангидрида нагревались в колбе с обратным холодильником до полного растворения аминопиримидина и затем еще 10—15 мин. при слабом кипении. Избыток уксусного ангидрида и уксусная кислота отгонялись в вакууме. Выпавший осадок перекристаллизовывался из метилового спирта. Получено 7,15 г, 56,8% от теории. Т. пл. 216—218° без разложения при быстром нагревании. Вещество трудно растворимо в кипящем эфире, легче в метиловом спирте.

Найдено %: N 25,3, 25,17

$C_7H_9ON_3$. Вычислено %: N 25,15.

При кипячении вещества с водой в течение 3 час. распада не обнаружено. После упаривания раствора выделялось вещество с т. пл. 216°. Депрессии температуры плавления с 2-ацетиламино-4-окси-6-метилпиримидином нет.

9. Получение 2-ацетиламино-4-хлор-6-метилпиримидина

Аналогично указанному выше, из 11,8 г 2-амино-4-хлор-6-метилпиримидина (0,08 г-мол) и 65 мл уксусного ангидрида. Кристаллическое вещество, перекристаллизовывалось из метилового спирта 3 раза.

Выход чистого вещества 3,55 г, 22,6% от теории. Т. пл. 148—149° без разложения.

Найдено %: N 22,61, 22,5 (Кьельдаль)

$C_7H_8ON_3Cl$. Вычислено %: N 22,6.

10. Получение ацетилкианметина (4-ацетиламино-2,6-диметилпиримидина)

Получен из 5,75 г кианметина (0,04 г-мол) и 45 мл уксусного ангидрида по вышеуказанному методу. Перекристаллизовывался из воды. Т. пл. 185—186°. Выход 5 г, 65,7% от теории.

По Пиннеру [9]: т. пл. 185°.

Найдено %: N 25,42, 25,51 (Кьельдаль)

$C_8H_{11}ON_3$. Вычислено %: N 25,4.

11. Получение 2-ацетиламино-4,6-диметилпиримидина

Из 9 г 2-амино-4,6-диметилпиримидина и 25 мл уксусного ангидрида, как указано выше. Перекристаллизовывалось из смеси 2 ч. эфира и 1 ч. спирта. Вещество растворимо в воде, спирте, бензоле, ацетоне, хлороформе. Плохо растворимо в эфире. Т. пл. 103°.

Найдено %: N 25,52, 25,48 (Кьельдаль)

$C_8H_{11}ON_3$. Вычислено %: N 25,4.

12. Получение 2-хлорацетиламино-4-окси-6-метилпиримидина

Раствор 10 г 2-амино-4-окси-6-метилпиримидина в 30 мл 3н. NaOH помещался в стакан, снабженный механической мешалкой. Сюда при охлаждении до 5° добавлялось небольшими порциями в течение 3 час. 10,88 г хлорацетилхлорида (0,09 г-мол) в виде эфирного раствора (1 : 1).

Во время опыта реакция среды поддерживалась щелочной по лакмусу. К концу реакции образовался желтый гелеобразный осадок. Реакционная смесь подкислялась концентрированной HCl до кислой реакции на конго. После непродолжительного стояния осадок отфильтровывался и промывался несколько раз ледяной водой.

После перекристаллизации из метилового спирта с добавлением животного угля получалось белое вещество в виде чешуек. Выход 12,7 г, 80% от теории.

Т. пл. 170—171° (при быстром нагревании)

Найдено %: N 20,75, 20,68 (Кьельдаль)

$C_7H_8O_2N_3Cl$. Вычислено %: N 20,84.

Гидролиз 2-хлорацетиламино-4-окси-6-метилпиримидина

0,5237 г вещества растворялись в воде и кипятились 3 часа в колбе с обратным холодильником. Раствор оттитровывался 0,1 н. КОН. На 50 мл раствора пошло 23,3 мл 0,1 н. КОН. Вычислено 26,5 мл. Следовательно, гидролиз прошел почти на 100%. Нейтральный раствор затем упаривался в вакууме. Белый кристаллический осадок перекристаллизовывался из воды. Т. пл. 300° с разложением при быстром нагревании в блоке. Депрессии температуры плавления с 2-амино-4-окси-6-метилпиримидином нет.

13. Получение 2-хлорацетиламино-4-хлор-6-метилпиримидина

1,44 г 2-амино-4,6-диметилпиримидина (0,01 г-мол) и 3,42 г (0,02 г-мол) ангидрида хлоруксусной кислоты растворялись в 100 мл хлороформа. Раствор нагревался в течение 6 час. до кипения. Хлороформ упаривался под вакуумом. Оставшееся масло обрабатывалось эфиром. Выпавший осадок промывался эфиром и перекристаллизовывался из метилового спирта. Т. пл. 148°. Вещество растворимо в хлороформе, горячем спирте, воде. Не растворимо в эфире.

Найдено %: N 19,25, 19,16 (Кьельдаль)

$C_7H_7ON_3Cl_2$. Вычислено %: N 19,1.

14. Получение 4-хлорацетиламино-2,6-диметилпиримидина

3,2 г цианметина растворялись в минимальном количестве воды. Раствор помещался в стакан, снабженный механической мешалкой. Сюда при охлаждении до 0° добавлялось небольшими порциями в течение 2—3 час. 4,5 г эфирного раствора (1 : 1) хлорацетилхлорида. Добавлением раствора NaOH (1н.) поддерживалась щелочная по лакмусу среда.

Раствор подкислялся концентрированной HCl и упаривался в вакууме. Выпавший осадок перекристаллизовывался из метилового спирта с животным углем.

Вещество обрабатывалось 5 мл бензола при нагревании. Осадок отфильтровывался. Из фильтрата выпал 4-хлорацетилкианметин. Вес 0,8 г. Т. пл. 110—111°.

Найдено %: N 21,43, 21,25 (Кьельдаль)

$C_8H_{10}ON_3Cl$. Вычислено %: N 21,1.

15. Получение 2-глициламино-4-окси-6-метилпиримидина

В автоклав из нержавеющей стали помещался 1 г тонкоразмельченного 2-хлорацетиламино-4-окси-6-метилпиримидина и 30 мл жидкого аммиака.

После 6-часового встряхивания на качалке автоклав оставлялся на ночь. Затем он вскрывался, и после испарения аммиака из него извлекался белый осадок. Последний обрабатывался несколько раз метиловым спиртом.

Вещество хорошо растворимо в горячей воде, хуже в холодной, с трудом в кипящем спирте. Нерастворимо в ацетоне, бензоле, хлороформе. Нингидринная реакция положительная. Получено 0,7 г, 63% от теории. Т. пл. 287—289°. С 2-амино-4-окси-6-метилпиримидином резкая депрессия. Проба Бельштейна на галоид отрицательная.

Найдено %: N 30,55; C 46,08; H 5,54.

$C_7H_{10}O_2N_4$. Вычислено %: N 30,76; C 46,1; H 5,49.

Гидролиз 2-глициламино-4-окси-6-метилпиримидина

0,4938 г вещества кипятятся в течение 3 час. с 50 мл воды. Гидролизат дает нингидринную реакцию; хроматографическим методом обнаружен гликокол. Раствор упаривался в вакууме досуха. Осадок перекристаллизовывался из воды. Выделен 2-амино-4-окси-6-метилпиримидин (т. пл. 298°).

16. Получение 2-фталилглициламино-4-хлор-6-метилпиримидина

1 г 2-хлорацетиламино-4-хлор-6-метилпиримидина и 1,3 г фталимида калия помещались в колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой; сюда добавлялось 100 мл ксилола. Смесь нагревалась при перемешивании в течение 6 час. до кипения. Нерастворившийся осадок отфильтровывался. Из фильтрата выпал осадок, который перекристаллизовывался из ксилола. Т. пл. 225°. Вещество растворимо в горячем ксилоле, горячей воде, спирте. Нерастворимо в холодной воде и ксилоле.

Найдено %: N 16,75 (Кьельдаль)

$C_{15}H_{11}O_3N_4Cl$. Вычислено %: N 16,95.

Гидролиз 2-фталилглициламино-4-хлор-6-метилпиримидина 0,15 г вещества кипятились в течение 4 час. с 20 мл 5%-ной HCl. Раствор упаривался под вакуумом до $\frac{1}{4}$ объема. Выпавший осадок перекристаллизовывался из воды. Т. пл. 190°. Депрессии температуры плавления с фталилглицином вещество не дает.

Из фильтрата выпал 2-амино-4-окси-6-метилпиримидин при добавлении NaOH до нейтральной реакции.

17. Получение 2-хлорацетилглициламино-4-окси-6-метилпиримидина

1,5 г 2-глициламино-4-окси-6-метилпиримидина и 5 г ангидрида хлоруксусной кислоты помещались в колбу, снабженную обратным холодильником; сюда добавлялось 100 мл хлороформа. Смесь кипятилась в течение 6 час. К концу реакции выпал осадок, который отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 2,05 г вещества. Выход 85% от теории. После перекристаллизации из воды т. пл. 140—142°. Проба на хлор по Бейльштейну положительная. Вещество хорошо растворимо в горячей воде, метиловом спирте; в хлороформе и бензоле не растворяется.

Найдено %: N 21,76; C 41,48; H 4,28

$C_9H_{11}O_3N_4Cl$. Вычислено %: N 21,66; C 41,77; H 4,25.

Найденный по методу Раста молекулярный вес равнялся 255. Вычислено для $C_9H_{11}O_3N_4Cl$ 258,5.

Гидролиз 2-хлорацетилглициламино-4-окси-6-метилпиримидина

1 г вещества растворялся в 50 мл воды, и раствор кипятился в течение 3 час. Гидролизат давал положительную нингидринную реакцию. Хроматограмма гидролизата показала наличие гликоколя.

Гидролизат упаривался досуха. Осадок обрабатывался горячим ацетоном. Из ацетоновой вытяжки было выделено вещество с т. пл. 96°. Температура плавления хлорацилированного гликоколя 98°. Оставшийся после обработки ацетоном осадок плавится при 297—299°. Депрессии температуры плавления с 2-амино-4-окси-6-метилпиримидином не дает.

18. Получение 2-диглициламино-4-окси-6-метилпиримидина

1 г 2-хлорацетилглициламино-4-окси-6-метилпиримидина и 50 мл жидкого аммиака помещались в автоклав из нержавеющей стали. Автоклав встряхивался в течение 6 час. на качалке и оставлялся на ночь. После испарения аммиака на дне оставался белый осадок (1,01 г). Осадок обрабатывался абсолютным метиловым спиртом. Получено 0,62 г вещества. Выход 67% от теории. Вещество не растворяется в ацетоне, бензоле, хлороформе. Т. пл. 238—240°. Проба на хлор по Бейльштейну отрицательная. Смешанная проба с 2-глициламино-4-окси-6-метилпиримидином дает резкую депрессию.

Найдено %: N 29,34; C 45,08; H 5,38

$C_9H_{13}O_3N_5$. Вычислено %: N 29,28; C 45,19; H 5,43.

Методом Раста найден молекулярный вес, равный 235,6.

Вычислено для $C_9H_{13}O_3N_5$ 239.

Гидролиз 2-диглициламино-4-окси-6-метилпиримидина

1 г вещества растворялся в 50 мл воды и кипятился в течение 3 час. Гидролизат давал положительную нингидринную и биуретовую реакции.

Гидролизат упаривался в вакууме досуха. Вещество, перекристаллизованное из воды, имело т. пл. 297°. Депрессии температуры плавления с 2-амино-4-окси-6-метилпиримидином нет. Фильтрат после перекристаллизации упаривался досуха, и остаток растворялся в 2 мл концентрированной HCl. Раствор кипятился в течение часа. При охлаждении выпал белый осадок солянокислой соли глицилглицина.

Найдено %: N 14,89

$C_4H_8O_3N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$. Вычислено %: N 15,01.

19. Получение 2,5-N-ди-[2'-амино-4'-окси-6'-метилпиримидил-(2)-]пиперазинамидина

В раствор 1,25 г 2-амино-4-окси-6-метилпиримидина в 5 мл 2 н. NaOH небольшими порциями добавлялся 1 г диацетилдикетопиперазина. Смесь встряхивалась на качалке 3 часа. Образовался белый осадок, который отфильтровывался и промывался ацетоном. Всс осадка 1,1 г.

Вещество после перекристаллизации из воды имеет т. пл. 290°. С пикриновой кислотой реакция отрицательна. Нингидринная и биуретовая реакции отрицательны. Осадок не растворяется в бензоле, толуоле, хлороформе, ацетоне.

Найдено %: N 33,97; C 51,27; H 4,86

$C_{14}H_{16}O_2N_8$. Вычислено %: N 34,1; C 51,21; H 4,87.

Щелочной гидролиз 2,5-N-ди-[2'-амино-4'-окси-6'-метилпиримидил-(2)-]пиперазинамидина

1 г амидина растворялся в 25 мл 5%-ного раствора соды. Через час кипячения раствор давал положительную пикриновую и биуретовую реакции. Гидролизат был нейтрализован. В слабощелочной среде выпал осадок. После перекристаллизации из воды т. пл. 297°. Депрессии температуры плавления с 2-амино-4-окси-6-метилпиримидином нет.

[Найдено %: N 33,5

$C_5H_7ON_3$. Вычислено %: N 33,6.

Из гидролизата через 12 час. выпал осадок, который имел под микроскопом характерные для дикетопиперазина кристаллы. Т. пл. 310°. Депрессии температуры плавления с дикетопиперазином нет.

Найдено %: N 24,38. Вычислено для дикетопиперазина 24,56%.

Кислотный гидролиз

1 г амидина растворялся в 50 мл 10%-ной HCl. Раствор кипятился в течение 2 час. После нейтрализации был выделен 2-амино-4-окси-6-метилпиримидин. Фильтрат дает положительную нингидринную реакцию. Пикриновой и биуретовой реакции нет. Гликокол обнаружен методом хроматографии.

Авторы приносят искреннюю благодарность академику Н. Д. Зелинскому, в лаборатории которого ведется данная работа. Блестящие идеи Н. Д. Зелинского о структуре белковой молекулы вдохновляют нас в исследованиях, скромные результаты которых опубликованы в настоящей статье.

Лаборатория химии белка
акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. R. Stuart Tipson. *Advances in carbohydrate chemistry*, 1945, 193.
2. J. M. Tonkin. *Brit. J. Pharmacol.*, **1**, 163 (1946); F. H. S. Curd, M. J. Davis, E. O. Owen, F. L. Rose, G. A. P. Tuey. *J. Chem. Soc.*, 1947, 1613; W. H. Gliffe, F. H. S. Curd, F. L. Rose, M. Scott. *J. Chem. Soc.*, 1948, 574; R. B. Ashworth, A. F. Growthier, F. H. S. Curd, F. L. Rose. *J. Chem. Soc.*, 1948, 581; A. F. Growthier, F. H. S. Curd, F. L. Rose. *J. Chem. Soc.*, 1948, 586.
3. Johnson. *Chemical Reviews*, **13**, 193 (1933); J. R. Ramage. *C. A.*, 1949, 1187.
4. А. Н. Белозерский. *Биохимия*, **1**, 255 (1936); А. Н. Белозерский и И. И. Дубровская. *Биохимия*, **1**, 665 (1936).
5. С. Е. Манойлов. *ДАН*, **67**, 329 (1949).
6. Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов. *Вестник МГУ*, вып. 7, 57 (1947).
7. Н. И. Гаврилови Л. Н. Акимова. *ДАН*, **73** (6), 258 (1950).
8. L. Rosenthaler. *Der Nachweis organischer Verbindungen*, 1923, 339.
9. Pinner. *Ber.*, **17**, 174 (1884).

А. Б. СИЛАЕВ, Л. С. ТРЕФИЛОВА и П. Г. ИОАНИСИАНИ

О СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛЫ ГРАМИЦИДИНА-С

В 1942 г. советскими исследователями Г. Ф. Гаузе и М. Г. Бражниковой [1] впервые был выделен из подмосковных почв особый штамм споровой аэробной палочки, продуцирующей антибиотическое вещество, названное советским грамицидином или грамицидином-С. Они описали его свойства и изучили бактерицидные и антибиотические свойства. Позже другими исследователями [2] была дополнена характеристика новыми данными. В результате указанных работ грамицидин нашел широкое клиническое применение.

А. Н. Белозерский и Т. С. Пасхина [3] провели обширное исследование состава и строения грамицидина-С. Из кислотного гидролизата грамицидина-С они выделили и идентифицировали 5 аминокислот: валин, лейцин, пролин, фенилаланин и орнитин. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что указанные аминокислоты входят в состав молекулы грамицидина и что грамицидин является пентапептидом. В нем были обнаружены свободные аминные группы (реакцией с азотистой кислотой) и свободная карбоксильная группа (титрованием спиртовой щелочью).

Другие исследователи [4] дополнили указанные данные: подтвердили аминокислотный состав, показали, что фенилаланин входит в правовращающей форме, уточнили последовательность сочетания аминокислот друг с другом, выделили продукты неполного расщепления, осуществили ряд синтетических моделей и пришли к выводу, что грамицидин представляет собой циклический пентапептид.

Кристаллографические и рентгенографические исследования подтвердили, что кристаллический грамицидин представляет пента-или декапептид.

На основании изложенных данных Г. Ф. Гаузе [5] в 1946 г. сделал предположение, что грамицидин-С является циклопептидом, у которого ароматический цикл фенилаланина расположен внутри цикла.

Приведенные представления о строении грамицидина-С, однако, не дают объяснения ряду свойств грамицидина, вытекающих из строения молекулы. Так, например, до настоящего времени является загадкой поразительная устойчивость его к нагреванию, гидролизу в 25%-ной серной кислоте и т. д.

Если сравнить свойства грамицидина со свойствами синтетических и выделенных из белковых гидролизатов пептидов и циклопептидов, то станет очевидным, что последние значительно легче гидролизуются и представляют собой весьма лабильные вещества.

В настоящей работе сделана попытка разработки более совершенного метода выделения [6] грамицидина-С из сухих микробных тел споровой аэробной палочки *B. brevis* и изучения неясностей, связанных со структурой молекулы.

Исходя из факта, что грамицидин является основанием, мы применили новый метод выделения его из исходной сухой плесени; при этом оказалось, что выход антибиотика удалось поднять до 54% к весу сухих бактериальных тел. Этот метод далеко превзошел ранее разработанный метод экстракции подкисленным этиловым спиртом с последующим использованием 4%-ного раствора для клинических целей.

Выделенный и очищенный грамицидин был подвергнут ферментативному расщеплению пепсином и желудочным соком в 1%-ном растворе соляной кислоты. Оказалось, что грамицидин в этих условиях не ферментируется, что подтвердило вывод, сделанный ранее Кашинцевой [5].

Проводя многократные опыты по выделению и очистке грамицидина, мы заметили, что основание антибиотика и его хлористоводородная соль дают фракции, отличающиеся друг от друга по молекулярному весу и температуре плавления. Так, например, молекулярный вес грамицидина, рассчитанный на декапептид, составляет 1140; молекулярный вес, определяемый по Раути, 1060—1340. Нами выделена фракция основания грамицидина с мол. весом 1019 и т. пл. 256—258°, которая почти отвечает декапептиду. Далее выделены фракции, занимающие промежуточное положение, и, наконец, фракция грамицидина с мол. весом 382—400 и т. пл. 186—187,5°. Эта фракция антибиотика как по молекулярному весу, так и по температуре плавления не соответствует декациклопептиду и приближается к пентапептиду. Промежуточные фракции представляют собой смесь дека- и пентапептидов.

Полученные данные приводят к выводу, что грамицидин-С может быть в виде мономера—пентапептида и димера—декапептида. При этом не исключена возможность образования и более высокополимерных молекул.

Для изучения внутренней структуры грамицидина-С мы пытались посредством электровосстановления «расшатать» или хотя бы частично расщепить молекулу его на части, по которым можно было бы судить о строении.

Для электровосстановления применялся прибор, схема которого дана на рисунке.

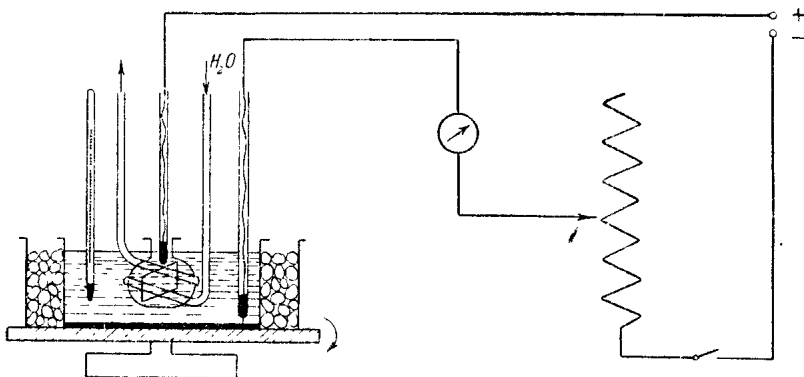


Схема прибора для электровосстановления

На диск, приводимый в движение моторчиком патефонного типа, помещался кристаллизатор, в него вставлялся другой кристаллизатор меньшего размера (9,2 см в диаметре), дно которого покрывалось очищенной и перегнанной ртутью, служившей катодом. Анодным сосудом являлся овальной формы керамический сосуд, в который вставлялась платиновая пластинка, служившая анодом. В меньший кристаллизатор вносился раствор грамицидина, приготовленный следующим образом: навеска грамицидин-основания 0,2337 г с т. пл. 244—250° растворялась в 75 мл свежерегнанного метилового спирта, добавлялось 20 мл концентрированной соляной кислоты и 25 мл воды. В катодный раствор погружались пористый анодный сосуд, заполненный тем же раствором, за исключением грамицидина, змеевиковый холодильник и термометр. Для измерения и регулирования силы тока в цепь вводились амперметр и реостаты сопротивления. Плотность тока во всех опытах поддерживалась около 75 ма/см² площади катода, общая площадь которого составляла 66,3 см², сила тока достигала 5А.

Всего по электровосстановлению грамицидина было проведено 12 опытов. В первых опытах грамицидин растворялся в метиловом спирте; при электровосстановлении этого раствора наблюдалось сильное осмоление грамицидина. В последующих опытах антибиотик растворялся в 50%-ной уксусной кислоте и к полученному раствору прибавлялась серная кислота, которая обеспечивала лучшую проводимость тока. Температура катодного раствора поддерживалась в пределах 12—20°. Об окончании электрофореза можно было судить по прекращению вспенивания катодного раствора. Было замечено, что оно прекращается через 5—6 час. Раствор после электровосстановления сразу давал ясную биуретовую реакцию трипептидного типа. При обработке хлороформом восстановленного раствора выделялись вещества основного характера, которые давали пикрат, похожий на пикрат пиперазина. Вещество хлороформенной вытяжки — желтоватого цвета, плавилось при 80—105°. Идентифицировать пикрат пока не удалось.

Результаты определения форм азота грамицидина, его восстановленного раствора, гидролизата восстановленного раствора и гидролизата грамицидина сведены в таблицу.

Условия опытов	Общий азот по Кьельдалю (в % к навеске)	Аминный азот по Ван-Слайку		Аминный азот по Зеренсену	
		в % к навеске	в % к общему N ₂	в % к навеске	в % к общему N ₂
Раствор грамицидина-С до восстановления и гидролиза	13,2	2,05 2,15 2,10	15,4 16,1 15,8		
Грамицидин после гидролиза кислотного	12,63	8,40 7,76 8,08	63,10 58,30 60,70	11,16 11,82	87,30 88,70 88,00
После восстановления и до гидролиза	12,80	3,14 2,95 3,04	23,60 22,20 22,80	8,14 8,66 8,40	61,10 65,20 63,20
После гидролиза		8,20 7,49 7,53	61,60 56,20 56,60		

Из полученных данных следует, что при электровосстановлении грамицидина-С имеет место некоторое увеличение аминного азота, определяемого по Ван-Сляйку в течение 5 мин.

Грамицидин-С после электровосстановления сравнительно легко гидролизуется, в то время как исходный грамицидин, по данным Т. С. Пасхиной и нашим наблюдениям, не гидролизуется 25%-ной серной кислотой при нагревании в течение 60 час.

Таким образом, при электрофорезе происходит не только расщатывание молекулы грамицидина, но и частичное расщепление ее на вещества, претерпевающие восстановление до оснований, и вещества, обнаруживающие четкую биуретовую реакцию трипептидного типа.

В дальнейшей работе мы пытаемся выделить и описать те вещества, которые претерпевают восстановление до оснований, дающих пикрат, а также и вещества, гидролизующиеся до аминокислот.

Факт потери устойчивости после электровосстановления открывает путь к выяснению причины необычайной устойчивости грамицидина-С и внутреннего строения молекулы.

Выражаем нашу глубокую благодарность акад. Н. Д. Зелинскому за руководство и помощь в проведении настоящей работы.

Лаборатория химии белка
акад. Н. Д. Зелинского

Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.

Литература

1. Г. Ф. Гаузе. Успехи совр. биологии, **16**, 215 (1943).
Г. Ф. Гаузе и М. Г. Бражникова. Грамицидин-С и лечение раи, М., 1943.
Г. Ф. Гаузе и М. Г. Бражникова. Достижения советской медицины в годы Великой Отечественной войны, 1943; они же, ЖМЭИ, 4—5, 74 (1944); они же и Лисовская. ДАН, **43**, 228 (1944).
2. З. Г. Першина. ЖМЭИ, **3**, 12, (1946); Н. Е. Журавская. ЖМЭИ, **8—9**, 64; (1946); А. А. Синицкий и М. А. Линникова. ЖМЭИ, **8—9**, 59 (1946).
К. Ф. Благовещенский и В. М. Краморенко. Биологические антибиотики, Томск, 1946; К. М. Циркуненко, Е. А. Кости и М. И. Стенко. Грамицидин и лечение раи, М., 1946; В. А. Маневич и Г. З. Пицхилаури. Советская медицина, **4**, 21 (1946); Л. Б. Левинсон и З. Г. Белкина. Госпитальное дело, **4—5**, 42 (1946).
3. А. Н. Белозерский и Т. С. Пасхина. Бюлл. эксп. мед., **18**, 4—5, 3 (1944); А. Н. Белозерский и Т. С. Пасхина. Биохимия, **10**, 344 (1946); Т. С. Пасхина. О химической природе некоторых полипептидов. Диссертация, М., 1948.
4. R. Syngge. Biochem. Journ., **39**, 363 (1945); F. Sanger. Biochem. Journ., **40**, 236 (1946); R. Condsen, A. Gordon, A. & A. Martin. R. Syngge. Biochem. Journ., **40** (1946); они же, **41**, 596 (1947); R. Syngge. Biochem. Journ., **42**, 99 (1948); F. Chain. La Medicin française, **7**, 259 (1947); J. Harris, Work. Nature, **161**, 804 (1948); A. E. Oxford. App. Rev. Biochem., **14**, 749 (1945); K. O. Pedersen, R. Syngge. Acta Chem., **2**, 408 (1948).
5. Г. Ф. Гаузе. ЖМЭИ, **3**, 8 (1946); Н. С. Кашинцева. Там же, **8—9**, 66 (1946); Антибиотики, **1**, М., 1947; Грамицидин-С. Диссертация, М., 1946; М. Знаменская, П. А. Агатов и А. Н. Белозерский. ДАН, **59**, 95 (1948).
6. А. Б. Силаев, Н. И. Гаврилов и Л. С. Трефилова. Авторское свидетельство № 8827, 1949.

А. Б. СИЛАЕВ

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ВЕЩЕСТВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПОЯВЛЕНИЕ ДОБАВОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ У АКСОЛОТЛЕЙ

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны опыты по изучению влияния веществ, образующихся при экстракции хряща аксолотля водой, спиртом, эфиром, а также при гидролизе хряща в 1%-ных растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH при комнатной температуре на появление добавочных образований у аксолотлей при вложении под кожу лапок. Было показано, что гидролизаты, отвечающие наиболее глубокому распаду хряща, дали лучший результат как по количеству удачных опытов, так и по силе формообразующего действия на окружающие ткани лапки аксолотля. Эти исключительно важные опыты были проведены акад. Н. В. Насоновым и в дальнейшем продолжены совместно с проф. Д. М. Федотовым и Л. В. Кошелевой.



Рис. 1. Аксолотль с добавочными лапками, развившимися под влиянием вложения под кожу каждой конечности гидролизата хряща аксолотля в 25%-ной муравьиной кислоте. На левой передней конечности возникла одна четырехпалая, на правой задней — две пятипалых лапки; на левой задней — одна пятипалая лапка и один палец. Передняя правая кисть отпала, и на ее месте регенерировала четырехпалая лапка и два лишних пальца. Несколько увеличено

В опытах по гидролизу хряща в щелочах и кислотах имелся тот существенный недостаток, что при последующем сгущении гидролизатов, предварительно нейтрализованных до $\text{pH}7,0$, накапливалось значительное количество солей, которые оказывали неблагоприятное влияние на развитие биологического процесса.

В последующих опытах, по совету акад. Н. Д. Зелинского, мы применили для гидролиза хряща аксолотля органические кислоты — 25%-ную муравьиную и 25%-ную и ледяную уксусную, которые, по окончании опыта при многократном сгущении полученного гидролизата полностью отгонялись в вакууме. Это позволяло получать продукты гидролиза хряща, лишенные посторонних примесей, что было необычайно важным условием для биологического опыта.

Хрящ аксолотля (отпрепарированный от животных 9—11-месячного возраста) подвергался тщательному перемалыванию в специально для этого сконструированной мельнице по принципу винта, которая разрушала не только кусочки ткани, но и отдельные клетки. Полученная таким путем из хряща кашица помещалась в стерильную склянку и заливалась десятикратным количеством кислоты. Так, в опыте с 25%-ной муравьиной кислотой было взято 11,7 г хряща и залито 100 мл кислоты. Гидролиз проводился при комнатной температуре в течение 21 месяца и 13 дней. В течение этого времени хрящ почти полностью растворился, остатки были столь незначительными, что оставлены без дальнейшей специальной обработки. Гидролизат был профильтрован, многократно сгущен под вакуумом до полного удаления свободной муравьиной кислоты и в виде карамелеобразной массы порциями примерно по 50 мг вкладывался под кожу лапок аксолотля. В данном опыте было сделано по четыре вложения 10 аксолотлям.

Часть гидролизата растворялась в 100 мг подкисленной соляной кислотой воды, и в ней определялись общий и аминный азот. Было определено 131,4 мг общего азота и 63,80 мг аминного азота. Отношение аминного азота к общему равно 48,55%. Гидролизат давал слабую биуретовую реакцию, сильную нингидринную и слабую ангидридную реакции.

Опыт с 25%-ной, а затем и с ледяной уксусной кислотой не привел к полному растворению хрящевой кашицы; гидролиз прошел не глубоко, и при вложении части хряща, перешедшей в раствор, не наблюдалось появления добавочных новообразований.

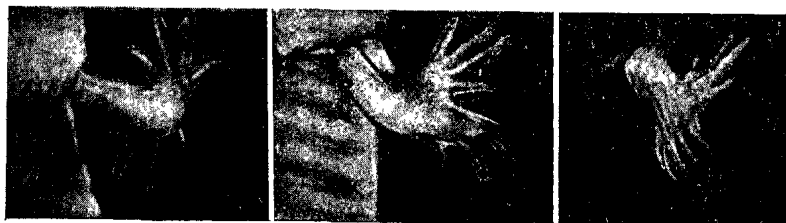
Опыт гидролиза хряща с 1%-ной соляной кислотой, длившийся 3 года 7 месяцев 21 день также при комнатной температуре, дал почти полное растворение хряща, и распад его достиг 33,7%. Распад хряща в аналогичном опыте с 1%-ным NaOH, длившемся в течение 3 лет 1 месяца 12 дней, — 35,3%. Во всех других опытах с меньшей продолжительностью времени гидролиза, а также и в опытах, проводившихся при повышенной температуре (45—60°), продукты гидролиза, будучи введены под кожу лапок аксолотля, не давали новообразований.

Продукты гидролиза, полученные в опытах с 1%-ными растворами соляной кислоты и NaOH, а также с 25%-ной муравьиной кислотой, характеризуются сравнительно глубокой степенью распада белкового вещества — глютена, составляющего почти половину хрящевой ткани, а также и хондроитинсерной кислоты, которая составляет другую половину этой ткани. Все в целом дает смесь веществ, которая обнаруживает поразительные свойства стимулирования роста и формообразования в тканях того органа, в который они вводятся.

Биологические опыты Д. М. Федотова с полученными нами продуктами гидролиза хряща, описанные им в статье «Формообразования у аксолотлей, развивающиеся под влиянием продуктов гидролиза хряща» [2], показывают, что новообразования наблюдались во всех тех опытах, в которых под кожу лапок аксолотля вводились вещества, представляющие смесь продуктов глубокого гидролиза хряща, сохранившую все те составные части, из которых была построена ткань хряща. Следовательно, гидролиз хряща

должен доводиться до той степени расщепления, при которой образуется наибольшее количество веществ, оказывающих влияние на ткани и клетки органа, в который вводятся эти вещества.

Описываемые нами опыты с продуктами глубокого расщепления хряща, проведенные на почти взрослых аксолотлях (6-месячных), дали поразительные результаты. Так, в опыте с продуктами гидролиза, полученными с 25%-ной муравьиной кислотой, из 40 вложений 10 аксолотлям получено свыше тридцати добавочных новообразований (рис. 1 и 2, А, Б, В). В опыте с солянокислым гидролизатом при вложении четырех аксолотлям получено по одному хорошо развитому новообразованию у каждого аксолотля. Что касается опытов с щелочным гидролизатом, характеризующимся примерно той же степенью распада хряща, что и в опыте с 1%-ной соляной кислотой, то в результате вложений никаких новообразований не было получено. Повидимому, при длительном воздействии щелочи на ткань и ее продукты распада происходит разрушение или рацемизация активных веществ, стимулирующих процесс роста и появления новообразований. Результаты этого опыта дают основание предполагать, что стимуляторами формообразования и роста добавочных конечностей у аксолотля являются еще неизвестные нам вещества, образующиеся в процессе гидролиза хряща, которые устойчивы в кислой среде и легко разрушаются или видоизменяются в щелочной среде. В то же время вся сумма веществ, образующихся в процессе гидролиза хряща, создает наиболее благоприятные условия для проявления формообразования роста добавочных конечностей.



А

Б

В

Рис. 2. А. Передняя правая конечность, старая лапка направлена назад; новая, едва уступающая ей, направлена вперед.

Б. Передняя правая конечность, на локте которой развилась новая лапка, обращенная вперед.

В. Левая передняя конечность, старая лапка направлена назад, две дополнительные новые четырехпалые лапки, возникшие на ней, обращены в сторону. Несколько увеличено.

Рис. 1 и 2 из одной серии опытов

Полученные результаты глубоко заинтересовали акад. Н. Д. Зелинского, который счел необходимым сделать об этом специальный доклад на сессии Отделения биологических наук Академии Наук СССР [3]. В своем докладе он высказал предположение, что наиболее активными веществами, образующимися при гидролизе хряща, являются глюкоза и ее ближайшие производные — глюкозамин и глюкуроновая кислота. С другой стороны, Н. Д. Зелинский отмечает: «Из комплексной системы белкового тела, в результате его гидролиза, возникают отдельные простого состава ингредиенты, представляющие наиболее важные для жизни по своему строению химические формы. В нормальном состоянии организма эти формы, путем полного гидролиза белкового комплекса, в самом организме происходящего,

освобождаются и в свободном состоянии действуют как ускорители или катализаторы реакций, происходящих в живом теле.

Хрящ же аксолотля, доведенный до глубокого распада гидролизом, выявляет те формы органических соединений, которые являются организаторами или эвокаторами роста и развития добавочных новообразований у животного. Химизм и эволюционная морфология взаимно связаны между собой».

Так выдающийся ученый-химик и естествоиспытатель определил характерные черты изучаемого явления, наиболее возможные группы веществ, которые могут обуславливать процесс роста и формообразования и механизм их действия как катализаторов.

В дальнейших исследованиях мы попытаемся ближе изучить химическую природу этих катализаторов процессов роста и формообразования.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. Н. Д. Зелинскому за помощь и руководство настоящей работой.

*Лаборатория химии белка
акад. Н. Д. Зелинского*

*Поступило в редакцию
15 ноября 1950 г.*

Литература

1. А. Б. С и л а е в. К вопросу о химической природе веществ, влияющих на появление добавочных образований у аксолотлей. Уч. Зап. МГУ, **71**, 259 (1941).
2. Д. М. Ф е д о т о в. ДАН, **38**, № 1, 52 (1943).
3. Н. Д. З е л и н с к и й. Химическая природа организатора в работах Н. В. Насонова, вызывающая рост вторичных конечностей у аксолотля. Н. В. Н а с о н о в. Добавочные образования, развивающиеся при вложении хряща под кожу взрослых хвостатых амфибий. Изд. АН СССР, 1941 г., стр. 6, 52.

СОДЕРЖАНИЕ

Приветствия академику Н. Д. Зелинскому	5
Предисловие	9
Академик Николай Дмитриевич Зелинский	11
Н. Д. Зелинский и Л. С. Бондарь. О выделении пентаметиленовых углеводородов из природных бензинов	15
Н. Д. Зелинский, П. П. Борисов и М. В. Юшкевич. Об отношении гексаэтилциклогексана к дегидрогенизационному катализу	21
Н. Д. Зелинский и Н. В. Елагина. Каталитические превращения спиро-(4,5)-декана	25
Н. Д. Зелинский и П. Г. Иванов. Синтез бициклононана и отношение его к дегидрогенизационному катализу	31
Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина, Ю. К. Юрьев, П. А. Акишин, В. А. Тронова и Е. П. Смыслова. Об изомеризации пяти- и шести-членных циклопарафинов и гетероциклов под влиянием галогидных солей металлов	37
Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк. Применение хлористого алюминия в реакциях изомеризации циклоалканов. Изомеризация шести-членных циклоалканов	47
А. Н. Несмеянов и Т. А. Кудрявцева. Дистирилртуть и синтез из нее стирильных производных олова и таллия	57
А. Н. Несмеянов и И. Т. Эскин. К вопросу о существовании триэтиллитрия	63
Б. А. Казанский и Н. И. Попова. О каталитическом присоединении водорода к диизокротилу	69
А. Л. Либерман и Б. А. Казанский. Гидрирование 5,5-диметил-3-ацетоксидциклогексен-2-она-1 (О-ацетильного производного димедона) и механизм гидрирования димедона	77
П. П. Борисов и Б. Л. Зальцман. Методика определения стабильности масел	85
П. П. Борисов и Б. Л. Зальцман. α -Этил- и α -бутилнафтиламины в качестве ингибиторов окисления масел	89
М. С. Эвентова и П. П. Борисов. К анализу углеводородной части смазочных масел	93

Р. Я. Левина и Б. М. Гладштейн. Синтез углеводов. XXVI. Превращение диеновых углеводов в циклопропановые	101
Р. Я. Левина и Ю. С. Шабаров. Синтез углеводов. XXVII. Новый метод синтеза алкинов с центральным положением тройной связи	115
Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и Р. В. Итенберг. Контактная изомеризация ненасыщенных углеводов. XV. Изомеризация ароматических углеводов с непредельными боковыми цепями изостроения	123
Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. Г. Трещова, В. Н. Костин и А. С. Окуневич. Синтез углеводов. XXIX. Частичное восстановление диеновых углеводов с сопряженной системой двойных связей натрием в жидком аммиаке	139
А. П. Терентьев и Е. И. Клабуновский. К проблеме абсолютного асимметрического синтеза	145
Н. И. Шуйкин и Н. А. Поздняк. Контактно-каталитическое метилирование бензола ацетальдами	181
Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Усов и Г. М. Марукян. Каталитический синтез стирола из нефти	191
Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий. Каталитические превращения окиси этилена и диолов в пяти- и шестичленные гетероциклические соединения	199
Ю. К. Юрьев и Е. Г. Вендельштейн. Превращение функциональных производных кислородсодержащих гетероциклических соединений. Превращение тетрагидрофурилового спирта в азотсодержащие гетероциклы; необратимый катализ и каталитическое дегидрирование Δ^2 -тетрагидропиридина	221
А. Ф. Платэ и Г. А. Дружниц. Превращения смесей циклогексана и циклогексена в присутствии хромового катализатора	235
Я. Т. Эйдус. Каталитическое гидрирование окиси углерода в углеводороды и механизм этого процесса	241
Е. И. Марголис, Э. Каневская и М. В. Люкшина. К вопросу о каталитической изомеризации пентаметиленовых углеводов. Изучение поведения метилциклопентана и этилциклопентана в присутствии палладированного асбеста	247
С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин и З. Я. Лапшина. О гидрирующих и дегидрирующих свойствах катализаторов, полученных разложением формиата никеля	255
И. Н. Тиц-Скворцова, С. Я. Левина, А. И. Леонова и Т. А. Давилова. Превращения тиолов и смешанных сульфидов жирного, нафтенного и ароматического рядов при контакте их с алюмосиликатным катализатором	263
И. Н. Тиц-Скворцова, С. И. Вирезуб и А. И. Леонова. Превращения некоторых кислородсодержащих соединений (нонилового спирта, фенола, дифенилового эфира) и их сернистых аналогов над алюмосиликатным катализатором	271
С. И. Хромов, Е. С. Балеикова и П. А. Акишин. Контактные превращения метилциклопентана в присутствии платинированного угля .	285
М. С. Эвентова и М. Г. Карапетян. Окисление ароматических углеводов кислородом при нормальном давлении	293
Л. Н. Акимова и Н. И. Гаврилов. О микроструктуре белка	307

А. Н. Бакшеев и Н. И. Гаврилов. Об иминоэфирах и амидах аминокислот	319
М. М. Ботвинник, С. М. Аваева, В. А. Одинец и В. Г. Яшунский. К вопросу о гидроксиле в белке	325
Е. А. Морозова. Применение метода хроматографии распределения на бумаге к анализу циклических ангидридов аминокислот	343
М. А. Прокофьев, З. А. Румянцева, Д. Я. Росина и Э. Д. Сопач. Синтез некоторых производных аминопиримидинов	349
А. Б. Силаев, Л. С. Трефилова и П. Г. Иоанисиани. О строении молекулы грамицидина - С	365
А. Б. Силаев. К вопросу о химической природе веществ, влияющих на появление добавочных образований у аксолотлей	369

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

*

*Отв. редактор Ю. К. Юрьев
Редактор К. Ю. Новицкий
Техн. редактор В. В. Мезьер*

*

*Сдано в производство 10.1.1950 г.
Подписано в печать 30. I. 1951 г.
Т 01326. Изд. № 137*

*

*Печ. л. 29,8 +8 вкл. Уч.-изд. л. 26,5.
Тираж 1000 экз. Форм. бум. 70×108¹/₁₆.
Заказ № 1119*

1-я тип. Трансжелдориздата МПС

СПИСОК ОПЕЧАТОК

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
91	5 сверху	670 мм	760 мм
151	3 снизу	дисимметрию	диссимметрию
181	5 снизу	$n_D^{8,5}$	$n_D^{18,5}$
183	2 сверху	$d_4^{20} 20 (0,9791$	$d_4^{20} 0,9791$
241	3 снизу	от на	то на
310	21 снизу	депептид	дипептид
321	9 сверху	электроотрицательной	электropоложительной
368	16 сверху	граминцидин	грамнцидин
368	19 снизу	Грамидицин	грамнцидин

Зак. 1119

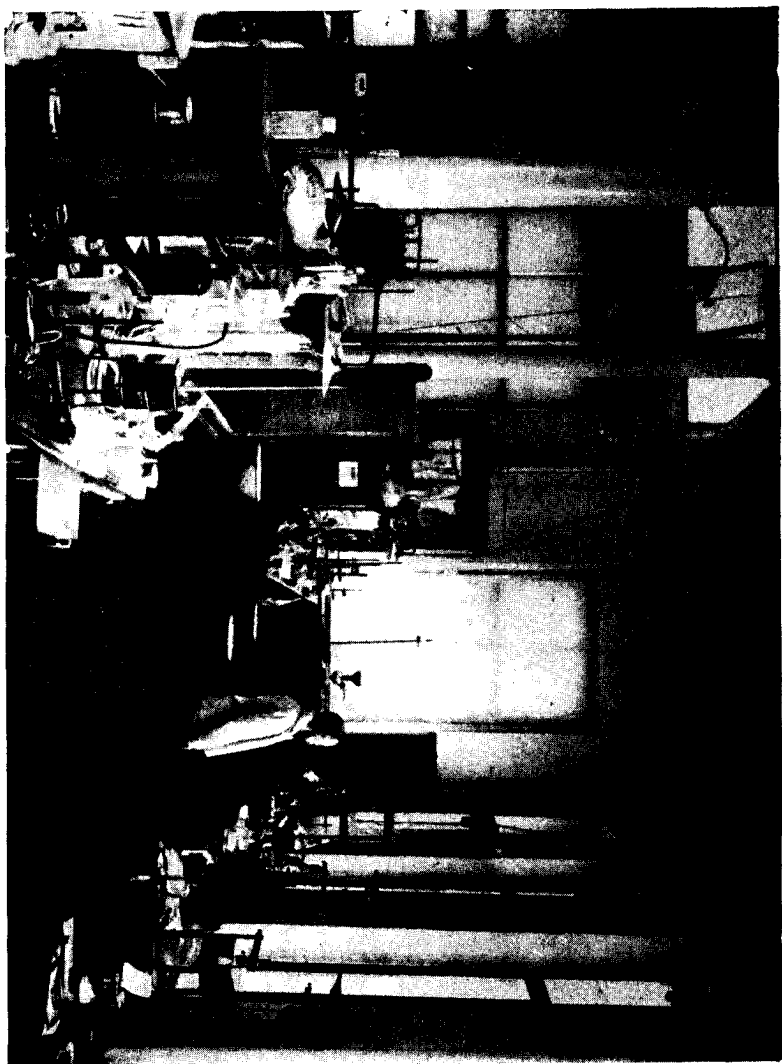


Н. Д. Зелинский с группой учеников и сотрудников в лаборатории МГУ, 1946 г.
Сидят (слева направо): проф. Н. И. Шуйкин, проф. А. П. Терентьев, акад. С. С. Наметкин, акад. Н. Д. Зелинский, проф. М. Б. Турова-Поляк, доц. М. С. Эвентова, проф. Р. Я. Левина. Стоят в первом ряду (слева направо): доц. А. Б. Силаев, доц. И. Н. Тиц-Скворцова, проф. Е. С. Пржевальский, доц. Е. А. Морозова, асс. Н. В. Елагина, доц. Е. И. Марголис, проф. А. Ф. Платэ, акад. А. Н. Несмеянов, доц. М. М. Ботвиник, ст. научн. сотр. М. В. Гавердовская, проф. Н. И. Гаврилов, доц. Е. М. Тарасова, асс. Е. Г. Антонович. Стоят во втором ряду (слева направо): проф. П. П. Борисов, акад. Б. А. Казанский, доц. Ю. А. Арбузов, доц. П. Г. Иванов, ст. научн. сотр. А. Н. Титова, проф. Ю. К. Юрьев, доц. С. И. Хромов.



H. Blumenthal

Лаборатория органической химии, построенная Н. Д. Зелинским, 1905 г.

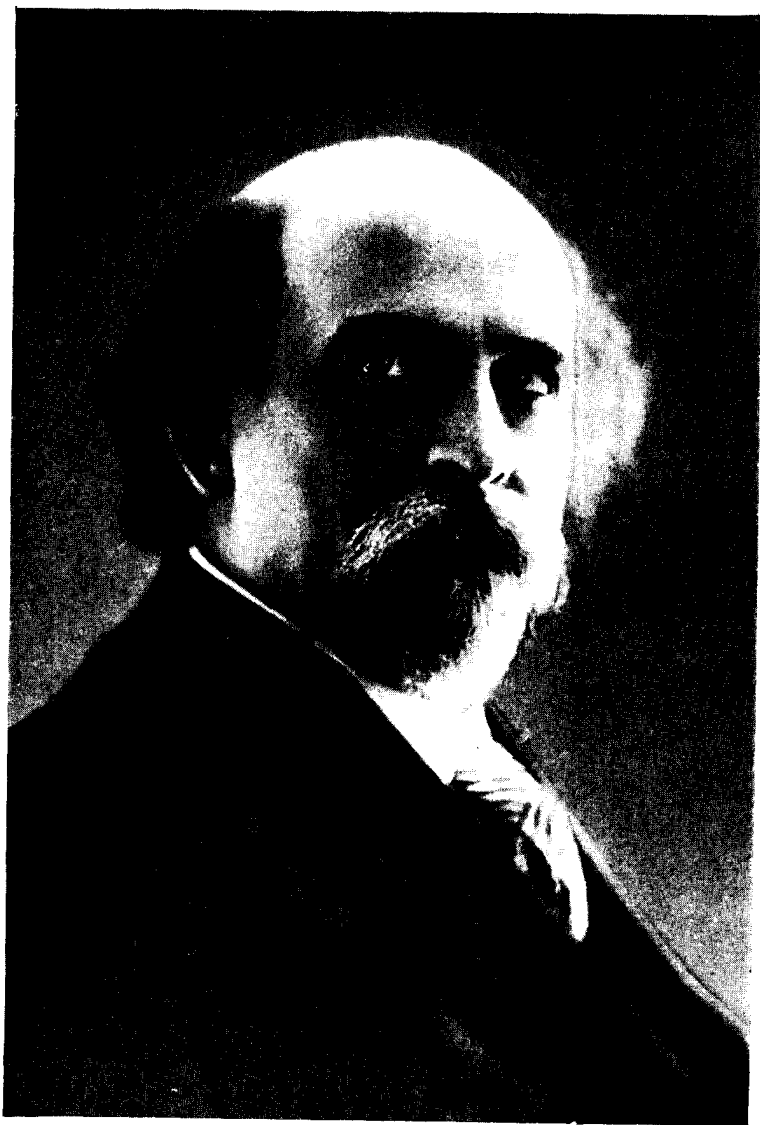




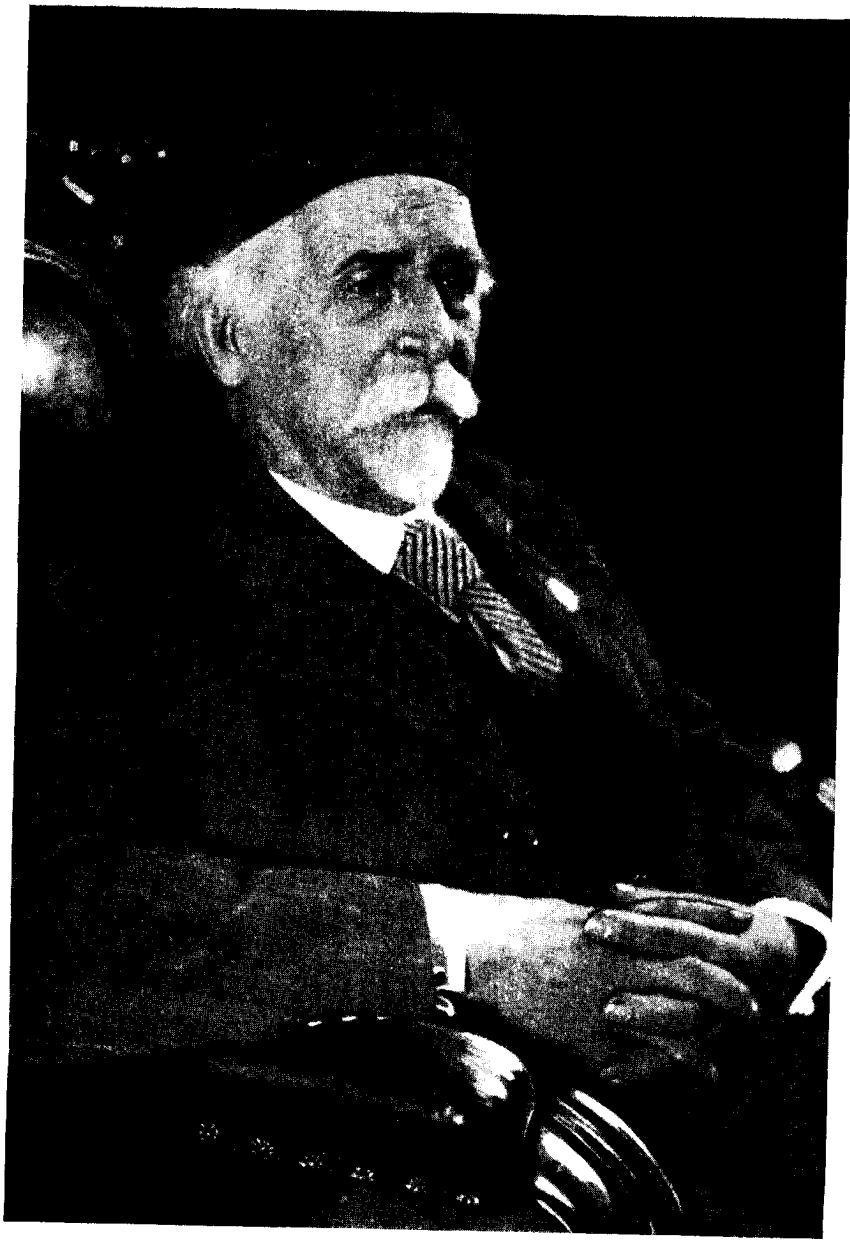
Гимназист Н. Д. Зелинский, 1872 г.



Н. Д. Зеленский, 1893 г.



П. Д. Зеліський, 1915 г.



П. Д. Зеленский, 1911 г.



Н. Д. Зеліньскіі, 1941 г.