

УДК 547.67

ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, Э. А. ШОКОВА, Т. В. КОРОСТЕЛОВА

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДАМАНТАНА С ОЛЕФИНАМИ

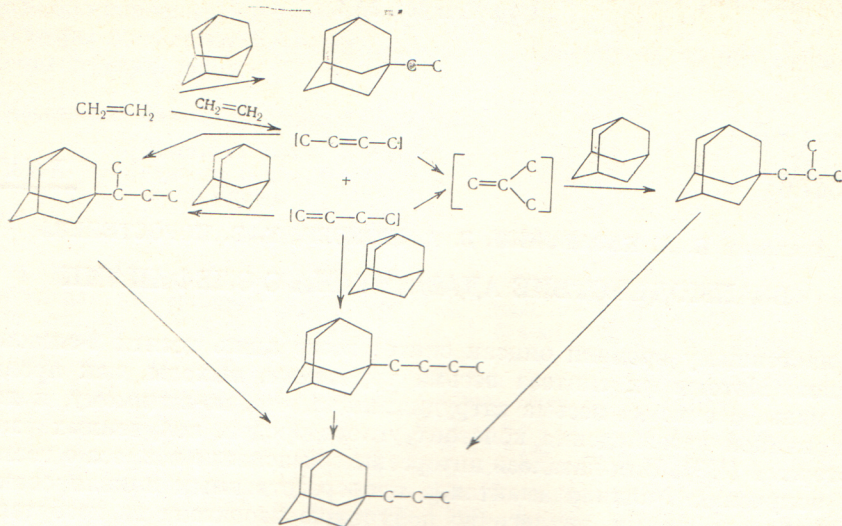
К настоящему времени описан синтез всего лишь десяти 1-алкиладамантанов. Методы их синтеза весьма трудоемки, выходы, как правило, очень малы, а очистка весьма затруднительна, что, по-видимому, и является причиной несовпадения констант углеводородов, полученных разными авторами (1, 2). Нам казалось интересным выяснение вопроса о возможности получения 1-алкиладамантанов непосредственным алкилированием адамантана олефинами, аналогично получению изооктана из изобутана и изобутилена. Ранее нами была показана возможность непосредственного взаимодействия адамантана с циклическими олефинами с образованием 1-циклоалкиладамантанов (3), а также с пропиленом (4).

Настоящая работа посвящена изучению реакции адамантана с этиленом, изобутиленом и более детальному изучению взаимодействия с пропиленом в присутствии бромистого и хлористого алюминия. Анализ продуктов реакции проводился методом г.ж.х. на капиллярной колонке (длина 50 м, апиезон L в качестве неподвижной фазы) с пламенно-ионизационным детектором при 178°. Для идентификации продуктов алкилирования был осуществлен синтез 1-этил-, 1-*n*-пропил-, 1-изопропил-, 1-*n*-бутил-, 1-изобутил-, 1-втор.-бутиладамантанов (6-10).

Алкилирование проводилось в жидкой фазе: газообразный олефин при -10° пропусклся в смесь адамантана и катализатора в *n*-гексане. Во всех случаях применялся избыток адамантана, и олефин вводился в реакцию достаточно медленно. Такие условия алкилирования должны были бы благоприятствовать образованию моноалкилпроизводных. Тем не менее, анализ продуктов реакции показал, что взаимодействие адамантана с указанными олефинами протекает весьма сложно; при этом во всех случаях образовывались смеси углеводородов, близкие по своему качественному составу. На хроматограммах полученных алкилатов насчитывается до 20 и более пиков. Общий выход продуктов реакции оказался весьма невысоким. Легче всего адамантан реагирует с пропиленом: выход продуктов алкилирования, считая на исходный олефин, составлял 25-27%, тогда как в реакции с изобутиленом он не превышал 11%. В реакции адамантана с этиленом общий выход продуктов алкилирования в значительной степени зависел от используемого катализатора: в случае бромистого алюминия он составлял ~ 22%, а с хлористым алюминием не превышал 4,5%. Следует отметить, что, к сожалению, выходы целевых продуктов — 1-этиладамантана в реакции адамантана с этиленом, 1-*n*-пропиладамантана в реакции с пропиленом и 1-изобутиладамантана в реакции с изобутиленом — малы: соответственно ~ 4%, ~ 8% и ~ 1,5%, считая на исходный олефин. Состав алкилатов нам удалось расшифровать в среднем на 40-50% по весу.

В продуктах реакции адамантана с этиленом наряду с 1-этиладамантаном нам удалось обнаружить присутствие изомерных 1-бутиладамантанов, содержание которых превышает содержание 1-этиладамантана, и небольшого количества 1-*n*-пропиладамантана (табл. 1). Образование идентифицированных продуктов реакции можно представить себе следующим образом:

## Взаимодействие адамантана с этиленом



Кроме того, возможна и взаимная изомеризация изомерных 1-бутил-адамантанов.

На основании полученных данных, можно предположить, что адамантан алкилируется не только этиленом, но и в сравнимой степени продуктами его димеризации — изомерными бутенами.

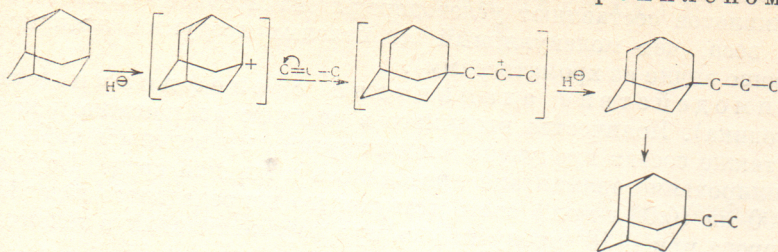
Таблица 1  
Условия реакции и выход продуктов алкилирования

Олефин	Катализатор, г (г-мол.)	Колич. адамантана		Колич. алкила- та, г	Выход продуктов алкилирования, %	Состав продуктов алкили- рования, вес. %								Выход целевого продукта, %*
		введен. в реакцию, г(г-мол.)	выдел. из реакции, г			адамантан	1-этилада- мантан	1-н-пропил- адамантан	1-изо-пропил- адамантан	1-изо-бутил- адамантан	1-н-бутил- адамантан	1-втор.-бутил- адамантан		
						адамантан	1-этилада- мантан	1-н-пропил- адамантан	1-изо-пропил- адамантан	1-изо-бутил- адамантан	1-н-бутил- адамантан	1-втор.-бутил- адамантан		
C=C	AlBr <sub>3</sub> 5 (0,02)	21,6 (0,16)	16,0	3,27	22,1	0,7	15,2	0,8	—	14,7	1,7	19,4	3,4	
То же	То же 10 (0,04)	То же 10 (0,04)	14,2	2,32	15,8	0,6	27,2	—	—	3	0,7	17,7	4,3	
» »	AlCl <sub>3</sub> 10,68 (0,08)	» »	17,2	0,68	~4,3	2,9	4,0	3,6	4,1	—	17,7	1,7	10,0	
» »	То же 5,34 (0,04)	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	» »	
C=C-C	AlBr <sub>3</sub> 5 (0,02)	» »	18,0	0,50	~3,3	2,9	1,6	3,5	—	—	20,9	3,8	8,7	
То же	То же 10 (0,04)	» »	13,2	4,88	27,0	12,1	9,6	22,3	—	—	3,4	0,5	0,2	
» »	AlCl <sub>3</sub> 5,34 (0,04)	» »	13,7	4,31	23,6	13,7	1,3	32,3	—	—	1,1	—	—	
» »	» »	» »	15,0	4,00	25,0	0,7	—	28,3	—	—	5,4	0,3	0,4	
C=C-C	AlBr <sub>3</sub> 5 (0,02)	» »	16,8	1,72	9,6	3,8	11,2	0,6	1,6	19,5	4,3	5,2	~2	
То же	То же 5 (0,02)	16,2 (0,12)	13,6	1,30	7,1	7,0	4,8	2,7	3,6	13,7	4,2	5,3	~1	
» »	» » 10 (0,04)	21,6 (0,16)	18,0	1,27	~6,8	9	1,5	1,3	2,5	20,5	5,9	5,5	1,5	
» »	» » 10 (0,04)	16,2 (0,12)	14,0	1,42	7,9	6,1	0,9	14,2	4,2	16,2	4,1	3,7	1,3	
» »	AlCl <sub>3</sub> 5,34 (0,04)	21,6 (0,16)	18,0	2,24	11,7	7,4	1,8	12,1	—	12,8	3,2	3,3	1,7	

\* Выход указан, считая на исходный oleфин.

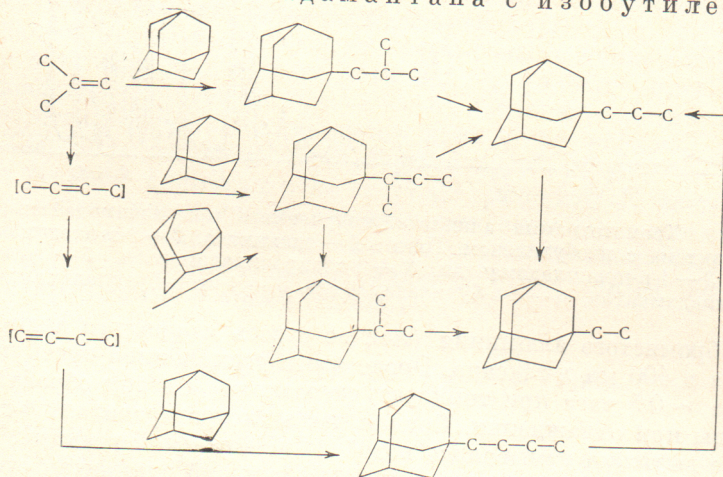
Реакция адамантана с пропиленом протекает несколько более просто, чем с этиленом и изобутиленом. На хроматограммах продуктов алкилирования насчитывается ~ 16 пиков, увеличивается общий выход продуктов алкилирования, и наблюдается самый высокий выход желаемого продукта реакции — 1-н-пропиладамантана. Наряду с этим углеводородом в алкилатах было обнаружено присутствие 1-этиладамантана и изомерных 1-бутил-адамантанов, причем количество последних невелико (табл. 1). В конечном итоге реакцию адамантана с пропиленом можно представить следующим образом:

## Взаимодействие адамантана с пропиленом



В продуктах алкилирования адамантана изобутиленом было обнаружено присутствие изомерных 1-бутиладамантанов, 1-пропиладамантанов и 1-этил-адамантана. Следует отметить, что количество 1-изобутиладамантана превышает суммарное количество 1-*n*-бутил- и 1-втор.-бутиладамантанов приблизительно в два раза (табл. 1). Образование углеводородов можно объяснить, по-видимому, следующим образом:

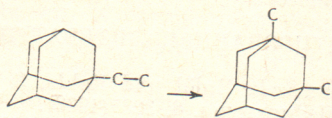
## Взаимодействие адамантана с изобутиленом



Как указывалось выше, приблизительно половина весового состава алкилатов осталась нерасшифрованной, однако нам представляется возможным высказать некоторые предположения о качественном составе неидентифицированных продуктов реакции.

Во-первых, наряду с образованием моноалкиладамантанов, вероятно, возможным является и образование ди- и полиалкилзамещенных за счет алкилирования по другим третичным атомам углерода в молекуле адамантана.

Во-вторых, возможна изомеризация алкилпроизводных адамантана (5), происходящая под влиянием галогидных солей алюминия:



И, наконец, необходимо учесть, как было указано выше, и возможность полимеризации исходного олефина и алкилирование адамантана этими продуктами полимеризации, которое может дополнительно осложняться последующим крекингом и изомеризацией более сложных боковых цепей.

Несомненно, что все перечисленные реакции должны влиять на процесс алкилирования и осложнять его. Подтверждением этого является наличие в алкилатах, полученных из адамантана и этилена, изомерных 1-

бутиладамантанов и тот факт, что приблизительно половина весового состава алкилатов составляют углеводороды значительно большего молекулярного веса, чем молекулярный вес целевых продуктов алкилирования (это хорошо видно из хроматограмм).

Взаимодействие адамантана с олефинами (стандартная методика). Количества вводимого в реакцию адамантана и катализатора, а также состав продуктов алкилирования приведены в табл. 1.

Алкилирование адамантана проводилось в жидкой среде. Во всех случаях 2000 мл (0,08 г-мол.) соответствующего неопределенного газообразного углеводорода при  $-10^{\circ}$  пропускались при перемешивании в течение 8 час.

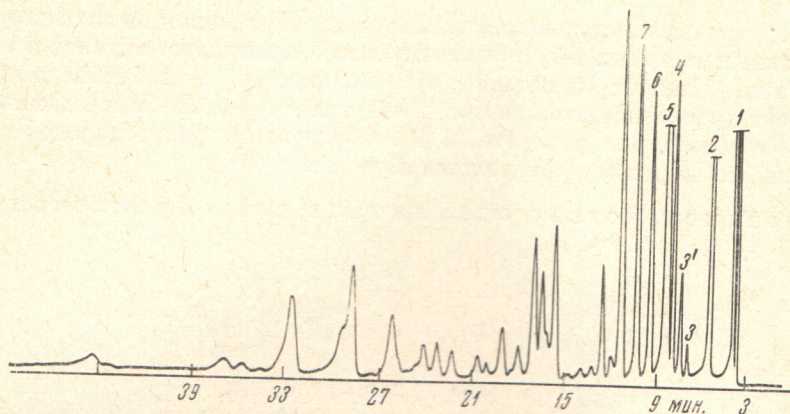


Рис. 1. Хроматограмма алкилата, полученного при взаимодействии адамантана с изобутиленом. Пики: 1 — адамантан, 2 — 1-этиладамантан, 3 — 1-н-проциладамантан, 3' — 1-изопроциладамантан, 5 — 1-изобутиладамантан, 6 — 1-н-бутиладамантан, 7 — 1-втор.-бутиладамантан

в раствор бромистого алюминия (или во взвесь хлористого алюминия) и адамантана в 400 мл *n*-гексана. После этого реакционная смесь выдерживалась еще  $\sim 0,5$  часа при температуре реакции, а затем обрабатывалась 100 мл воды при охлаждении. Водная часть экстрагировалась *n*-гексаном, гексановые вытяжки отмывались водой до нейтральной реакции, высушивались  $\text{CaCl}_2$ , и растворитель отгонялся. Выпавший адамантан отфильтровывался и очищался возгонкой в вакууме. После отделения большей части непрореагировавшего адамантана (количества приведены в табл. 1) смесь продуктов алкилирования фильтровалась через колонку, наполненную окисью алюминия. Для 5 г алкилата использовалась колонка длиной 420 мм, диаметром 13 мм, наполненная 40 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II группы активности. Углеводороды из колонки вымывались петролейным эфиром с т. кип.  $35-40^{\circ}$ , эфир отгонялся, остаток анализировался методом г.ж.х. Типичная хроматограмма алкилата, полученного при взаимодействии адамантана с изобутиленом, приведена на рис. 1.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
19 XII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Spengler, F. Wunsch, *Erdöl und Kohle*, 9, 702 (1962). <sup>2</sup> С. Ланда, И. Буркхард, И. Вайс, *Нефтехимия*, 8, 323 (1968). <sup>3</sup> Б. А. Казанский, Э. А. Шокова, Т. В. Коростелева, *ДАН*, 188, № 1, 108 (1969). <sup>4</sup> Б. А. Казанский, Э. А. Шокова, Т. В. Коростелева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, № 9, 2161. <sup>5</sup> A. Schneider, R. Warren, E. Janoski, Доклад на VII нефтяном конгрессе в Мексике в 1967 г. *Panel Discussion* № 39 (3), 1967, стр. 39. <sup>6</sup> S. Hala, S. Landa, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 24, 93 (1959). <sup>7</sup> W. Hoek, J. Strating, H. Wynberg, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, 85, 1045 (1966). <sup>8</sup> H. Koch, W. Naaf, *Angew. Chem.*, 72, 628 (1960). <sup>9</sup> S. Hala, S. Landa, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25, 2692 (1960). <sup>10</sup> C. Grob, W. Schwarz, H. Fischer, *Helv. chim. acta*, 47, 1385 (1964).