

Я. Т. ЭИДУС, академик АН ГрузССР Х. И. АРЕШИДЗЕ,  
А. Л. ЛАПИДУС, А. В. ДОЛИДЗЕ

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОБУТАНА И ИЗОПРОПИЛИДЕНЦИКЛОБУТАНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

На основании спектров комбинационного рассеяния гидрированных катализаторов было установлено, что в присутствии кизельгура и силикагеля изопропенилциклобутан и изопропилиденциклобутан изомеризуются в одинаковые углеводороды, содержащие пятичленный цикл. Предполагается, что в обоих исходных углеводородах сначала происходит миграция двойной связи в заместителе с образованием одного и того же углеводорода, претерпевающего далее расширение цикла <sup>(1)</sup>.

В настоящей работе изучены превращения изопропенилциклобутана и изопропилиденциклобутана при помощи импульсного метода на микрокаталитической установке в интервале температур 100 — 350° в присутствии синтетических цеолитов NaA, NaX, CaNaX, NaY, NaM, природного алюмосиликата гумбрина и аморфного алюмосиликата Уфимской катализаторной фабрики (ААС). На всех катализаторах кроме NaA превращения изопропенилциклобутана и изопропилиденциклобутана протекают одинаково, причем наблюдается полное превращение исходных углеводородов.

Результаты, полученные при 350° в присутствии всех примененных катализаторов, кроме NaA, приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, главным образом образуются 1,2-диметилциклопентены и 1,1-диметилциклопентены, а также заметное количество 1,2-диметилциклопентанов.

В присутствии гумбрина превращение исходных углеводородов идет в основном в сторону образования циклопентенов (рис. 1 А). В полученных катализатах с повышением температуры реакции в интервале 100—350° содержание 1,2-диметилциклопентена-1 уменьшается с 67 до 52%, 1,1-диметилциклопентенов с 25 до 6%, тогда как содержание 1,2-диметилциклопентена-2 увеличивается с 11 до 24,5%, транс-1,2-диметилциклопентана с 2 до 8% и цис-1,2-диметилциклопентана с 0 до 9%.

Таблица 1

Состав катализаторов изопропенилциклобутана или изопропилиденциклобутана при 350° С (вес. %)

| Продукты реакции             | Катализатор |       |     |      |          |       |
|------------------------------|-------------|-------|-----|------|----------|-------|
|                              | NaX         | CaNaX | NaY | NaM  | гумб-рин | ААС * |
| 1,1-Диметилциклопентены      | 5           | 6,5   | 4   | 1,5  | 6        | 0,5   |
| 1,2-Диметилциклопентен-1     | 64          | 60    | 56  | 43   | 52       | 23,5  |
| 1,2-Диметилциклопентен-2     | 27,5        | 26,5  | 25  | 16,5 | 24,5     | 11,5  |
| 1-Метилциклогексен-1         | 0           | Следы | 2,5 | 7    | 2,5      | 6     |
| Прочие метилциклогексены     | 0           | 0     | 0   | 4    | 0        | 3     |
| Гептены                      | 0           | 0     | 0   | 3,5  | 0        | 7     |
| Цис-1,2-диметилциклопентан   | 1           | 2     | 8,5 | 21,5 | 9        | 26,5  |
| Транс-1,2-диметилциклопентан | 2,5         | 3     | 4   | 3    | 8        | 14    |

\* В катализате содержится также гексенов ~1%, пентенов ~1%, бугенов ~3%, пропилена ~1,5%, этилена ~1,5%, изопрена — следы.

В катализатах, полученных в присутствии ААС (рис. 1Б), содержание 1,2-диметилциклопентена-1 уменьшается с 74 до 23,5%, 1,1-диметилциклопентенов с 9% при 100° до 1% при 200°. В то же время содержание 1,2-диметилциклопентена-2 возрастает с 12% при 100° до 14% при 200°, а затем снижается до 11,5% при 350°. Начиная с 250°, в катализате появляются в малых количествах гептены, гексены, пентены, бутены, пропилен, этилен, а также следы изопрена. Реакция расширения четырехчленного цикла до шестичленного наблюдается на ААС уже при 150°. Расширение четырехчленного цикла до шестичленного с параллельным образованием этилена и изопрена, наблюдали также в работе (2), посвященной термическому распаду изопропенилциклобутана.

В присутствии ААС идет интенсивное коксообразование. Одновременно получают цис- и транс-1,2-диметилциклопентаны, содержание которых в катализате возрастает с повышением температуры с 5 до 40,5%.

Только на относительно слабоактивном катализаторе NaA удалось отметить различное поведение изопропенилциклобутана и изопропилиденциклобутана (рис. 2). Над этим катализатором, в отличие от других, не наблюдается полного превращения исходных углеводородов: при 350° превращение изопропенилциклобутана достигает 90%, а изопропилиденциклобутана 36%. В присутствии NaA с повышением температуры в катализате изопропенилциклобутана растет содержание 1,2-диметилциклопентена-1 с 4% при 100° до 34% при 350°, 1,2-диметилциклопентена-2 с 1% до 27%, а 1,1-диметилциклопентенов с 1% при 100° до 20% при 250°, а затем снижается до 15,5% при 350°. Доля 1,2-диметилциклопентановых углеводородов составляет лишь 2%. В присутствии NaA наблюдается также появление в катализате изопропилиденциклобутана, содержание которого проходит через максимум при 200° и составляет 20% (рис. 2А). Превращения изопропилиденциклобутана на NaA (рис. 2Б) идут слабее, чем изопропенилциклобутана. Содержание изопропенилциклобутана в катализате с повышением температуры увеличивается с 0 до 9%, 1,2-диметилциклопентена-1 достигает при 350° 12,5%, 1,2-диметилциклопентена-2 9%, 1,1-диметилциклопентенов 4,5%, 1,2-диметилциклопентанов < 1%.

В катализатах изопропенилциклобутана, полученных в проточной уста-

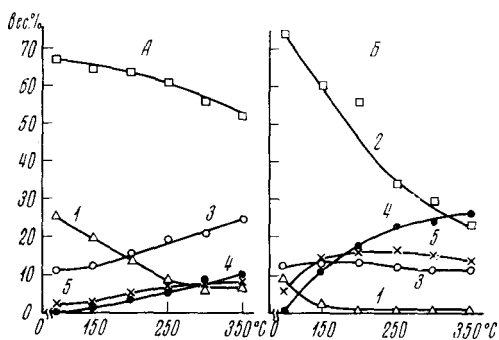


Рис. 1. Каталитическое превращение изопропенилциклобутана или изопропилиденциклобутана в присутствии гумбрина (А) и ААС (Б). 1 — 1,1-диметилциклопентены; 2 — 1,2-диметилциклопентен-1; 3 — 1,2-диметилциклопентен-2; 4 — цис-1,2-диметилциклопентан; 5 — транс-1,2-диметилциклопентан

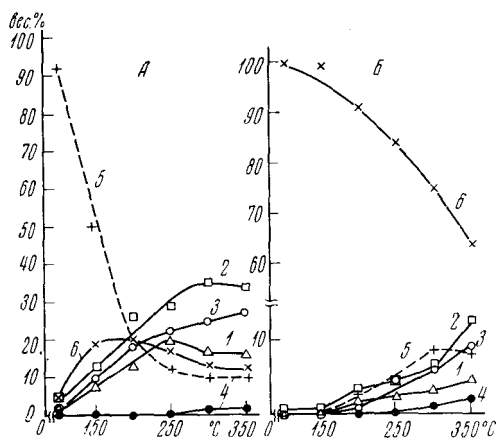


Рис. 2. Каталитическое превращение изопропенилциклобутана (А) и изопропилиденциклобутана (Б) в присутствии цеолита NaA. 1—4 — то же, что на рис. 1; 5 — изопропенилциклобутан; 6 — изопропилиденциклобутан

новке при  $250^{\circ}$  и объемной скорости  $0,6 \text{ час}^{-1}$ , нам не удалось обнаружить в сколь-нибудь заметных количествах диеновые углеводороды, используя пробу с малеиновым ангидридом и спектральные методы.

Изучением катализаторов, полученных при превращении метиленикклобутана в проточной установке в тех же условиях, обнаружено, что при этом происходит перемещение двойной связи из семициклического положения в цикл, с образованием 1-метилциклобутена-1, который превращается в изопрен, вследствие разрыва цикла. Можно полагать, что и превращение метиленикклобутана в импульсном режиме ведет к 1-метилциклобутену-1 и далее к изопрену, а не 1-метилциклобутену-2, как это указано ранее <sup>(3)</sup>.

Из общего рассмотрения приведенных данных можно заключить, что при каталитических превращениях изопропенилциклобутана и изопропилиденциклобутана идут главным образом реакции расширения цикла до пятичленного с одновременным получением 1,1-диметилциклопентенов и 1,2-диметилциклопентенов, при преобладании последних. На более активном катализаторе — ААС идет в малой степени и расширение цикла до шестичленного, а также образование 1,2-диметилциклопентанов. В продуктах реакции изопропенилциклобутана над NaA обнаружен изопропилиденциклобутан, а в катализате последнего найден изопропенилциклобутан, что свидетельствует об обратимой миграции двойной связи в боковой цепи циклобутановых углеводородов в изученных условиях. Равновесие сдвинуто в сторону изопропенилциклобутана, на что указывает и то, что при синтезе этих углеводородов дегидратацией диметилциклобутилкарбинола несколькими каплями конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  преимущественно получается изопропенилциклобутан.

По активности в превращениях изопропенилциклобутана и изопропилиденциклобутана примененные катализаторы можно расположить в следующий убывающий ряд  $\text{AAC} > \text{NaM} > \text{гумбрин} > \text{NaY} > \text{CaNaX} > \text{NaX} > \text{NaA}$ , что соответствует уменьшению соотношений  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  в этих катализаторах.

Изопропенилциклобутан и изопропилиденциклобутан приготовили следующим образом. Из диэтилового эфира циклобутандикарбоновой-1,1 кислоты, который синтезировали по методике, описанной в <sup>(4)</sup>, омылением получили циклобутандикарбоновую-1,1 кислоту, а ее декарбоксилированием при нагревании — циклобутанкарбоновую кислоту. От последней перешли к ее этиловому эфиру <sup>(5)</sup>. Эфир посредством гриньяровского реактива перевели в диметилциклобутилкарбинол, который дегидратировали несколькими каплями конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>(6)</sup>. Тщательной разгонкой полученной смеси выделили хроматографически чистые изопропенилциклобутан и изопропилиденциклобутан.

Методика обработки катализаторов и проведения опытов описаны в <sup>(3)</sup>.

Все вещества, полученные при каталитических превращениях, идентифицировались методом газо-жидкостной хроматографии с помощью эталонов по временам удерживания, а также спектров и.-к., у.-ф., я.м.р. и комбинационного рассеяния эталонов и катализаторов, полученных в установке проточного типа в описанных выше условиях.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 VIII 1971

Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили  
Академии наук ГрузССР  
Тбилиси

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян и др., ДАН, 127, 567 (1959). <sup>2</sup> R. J. Ellis, H. M. Frey, Trans. Farad. Soc., 59, 2076 (1963). <sup>3</sup> X. И. Арешидзе, Я. Т. Эйбус и др., ДАН, 198, 90 (1971). <sup>4</sup> R. P. Mariella, R. R. Raube, Org. Syntheses, 33, 23 (1953). <sup>5</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 692. <sup>6</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, ДАН, 101, 683 (1955).