

Ал. А. ПЕТРОВ, К. М. СОКОВА, В. В. КАМЗОЛКИН,
член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОЛЕФИНОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ АЦЕТАТОВ
И ДЕГИДРАТАЦИИ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ**

В литературе нет единого мнения о механизме отщепления элементов воды от вторичных спиртов, так как большее внимание обычно уделялось положению кратной связи в возникающих олефинах, чем их стереохимическому составу. Несколько более подробно исследовались смеси изомеров, образующиеся при каталитической дегидратации спиртов на окиси алюминия. Так, в работах ⁽¹⁻³⁾ найдено, что в условиях кинетически контролируемого процесса дегидратации (т. е. в условиях, исключаяющих последую-

Таблица 1

Состав олефинов (циклоолефинов), образующихся при
пиролизе ацетатов вторичных спиртов

Ацетат	Полученные олефины *	Концентрация простран- ственных изомеров, %	
		цис-	транс-
Ац. бутанола-2 **	Бутен-2	35	65
Ац. гептанола-3	Гептен-2	30	70
	Гептен-3	27	73
Ац. гептанола-4	Гептен-3	29	71
Ац. тетрадеканола-2	Тетрадецн-2	30	70
Ац. циклододеканола	Циклододецн	12	88

* При пиролизе ацетатов алканолов-2 образуются также 40—50% алкенов-1, которые нами здесь не учитывались.

** По данным ^(*).

щую изомеризацию олефинов) происходит преимущественное образование цис-олефинов. Менее изучен состав пространственных изомеров, образующихся при пиролизе ацетатов вторичных спиртов. В ряде современных монографий указывается, что пиролиз ацетатов протекает как реакция цис-отщепления, однако стереохимический состав продуктов реакции обычно не рассматривается. Вместе с тем хорошо известно, что термин цис-отщепление (так же как и транс-отщепление) относится к конфигурации элиминируемых групп и не определяет стереохимического состава продуктов реакции.

Нами исследован стереохимический состав олефинов и циклоолефинов, образующихся как при дегидратации ряда вторичных спиртов, так и при пиролизе их ацетатов. Дегидратация проводилась над чистой окисью алюминия при 280° в условиях, исключаящих дальнейшую изомеризацию образующихся олефинов. Пиролиз ацетатов проведен в реакторе, наполненном стеклянной насадкой при 450°. Перечень исследованных соединений приведен в табл. 1 и 2. Кроме алифатических спиртов, нами исследованы также превращения циклододеканола. Выбор этого соединения был продиктован тем, что данная циклическая система обладает конформационной

подвижностью и пространственное положение гидроксильной (или сложнойэфирной) группы здесь строго не фиксировано, как в циклах меньшего размера.

Как показали проведенные исследования, стереохимический состав непредельных углеводородов, образующихся из спиртов и из ацетатов, со-

Т а б л и ц а 2

Состав олефинов (циклоолефинов), образующихся при дегидратации вторичных спиртов

Спирты	Полученные олефины *	Концентрации пространственных изомеров, %	
		цис-	транс-
Бутанол-2 **	Бутен-2	81	19
Октанол-2	Октен-2	78	22
Циклододеканол	Циклододецен	70	30

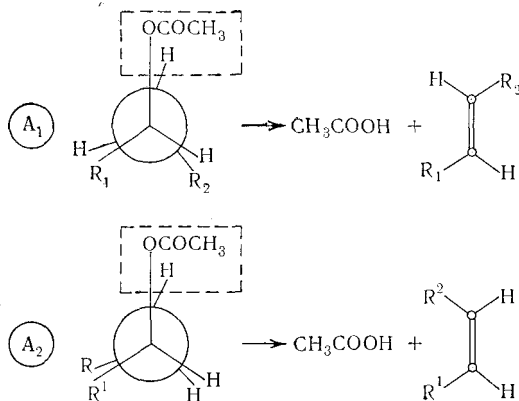
* При дегидратации алканолов-2 образуется 25% алкенов-1, которые нами также не учитывались.

** По данным (1).

шенно различен, что указывает, в свою очередь, на различие в механизмах превращения этих соединений.

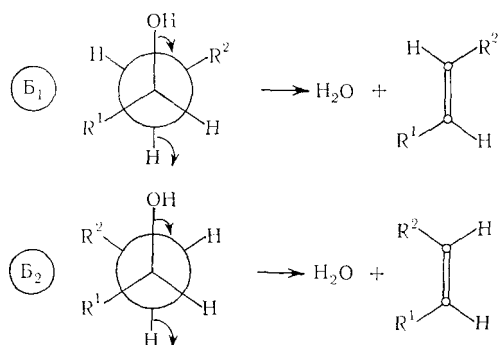
Обсуждение полученных результатов. По данным табл. 1 и 2 хорошо видно, что пиролиз ацетата приводит к образованию смесей олефинов (циклоолефинов), обогащенных транс-изомером. В то же время при дегидратации спиртов образуются преимущественно цис-олефины. Наблюдаемые закономерности хорошо объясняются конформационными особенностями исходных молекул в момент реакции, а также механизмом соответствующих превращений.

В настоящее время считается доказанным (4, 5), что термический пиролиз эфиров протекает через плоское шестицентровое циклическое состояние и является по своему механизму реакцией цис-элиминирования, требующей определенного пространственного расположения отщепляемого



водорода и ацетатной группы. Эти стереоэлектронные требования могут быть обеспечены двумя конформациями исходной молекулы (A₁ и A₂), из которых первая должна привести к образованию транс-олефинов, а вторая к цис-олефинам. Нетрудно убедиться, что конформация A₁ энергетически более выгодна, чем конформация A₂, имеющая полностью заслоненное положение радикалов R₁ и R₂. Следствием этого и является преобладание в продуктах реакции транс-олефинов. Совершенно иной механизм имеет дегидратация спиртов на окиси алюминия. Подробно этот механизм рассмот-

рен в обзоре Пайнса (⁶). Основной вывод, который был сделан на основании многочисленных исследований по дегидратации спиртов над Al_2O_3 , это то, что по своему механизму данная реакция напоминает хорошо известное транс-элиминирование, требующее антипланарного расположения отщепляемых групп (т. е. H и OH). Две конформации сходных спиртов могут обеспечить это стереоэлектронное требование (B_1 и B_2).



В первом случае реакция приведет к образованию транс-олефинов, во втором — к цис-олефинам. Понятно, что в случае циклических спиртов, обладающих жесткой конформацией ряда циклогексана и, например, спиртов декалина, а эти типы спиртов в основном рассмотрены Пайнсом, образование цис-олефинов является единственно возможной реакцией, так как существование спиртов в конформации типа B_1 здесь исключено. В то же время для алифатических и макроциклических спиртов обе конформации одинаково реальны. Более того, конформация B_1 энергетически выгоднее из-за скошенного взаимодействия радикалов R_1 и R_2 , свойственного конформации B_2 . Поэтому преобладание цис-олефинов в продуктах дегидратации алифатических спиртов пока не совсем понятно. Приходится или допускать образование промежуточного протонированного комплекса, как это было сделано Пайнсом (⁶), или предположить, что некоторая часть олефинов образуется параллельным путем по механизму цис-элиминирования, т. е. отщепления элементов воды путем элиминирования группы OH и рядом расположенного атома водорода в указанных выше конформациях B_1 и B_2 .

В заключение укажем, что анализ стереохимического состава олефинов в данной работе проводился методом газовой хроматографии. Использовались капиллярные колонки длиной 100 м. Неподвижная фаза сквалан — для углеводородов состава C_7 и C_8 и анизон L — для углеводородов состава C_{12} и C_{14} . Во всех случаях первыми элюировались транс-изомеры.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых

Поступило
19 X 1971

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Peri, J. Phys. Chem., **69**, 231 (1965). ² C. Pillai, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3274 (1963). ³ Л. Х. Фрейдлип, В. З. Шарф и др., Нефтехимия, **6**, 887 (1966). ⁴ D. Y. Curtin, D. B. Kellom, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6011 (1953). ⁵ С. Н. Де Руу, R. W. King, Chem. Rev., **60**, 431 (1960). ⁶ Катализ, Стереохимия и механизмы органических реакций, М., 1968, стр. 56. ⁷ W. Haag, H. Pines, J. Org. Chem., **24**, 877 (1959).