

# ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. XVI

## Анализ продуктов и экспериментальные данные по термический и каталитический превращений $\beta$ -окисей

М. БАРТОК

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 2-го мая, 1965)

Настоящее сообщение занимается микрореакторной техникой превращениями  $\beta$ -окисей и также дается анализ продуктов полученных при термическом разложении и каталитическом превращении, изученных в препаративных масштабах. Данные опытов приведены в таблицах.

### 1. Анализ продуктов реакции при использовании микрореактора

Идентификация продуктов реакции и расчет состава катализаторов был проведен на основании полученных хроматограмм. Причем, предварительно на основании исследования литературных данных была детально разработана методика анализа получающихся сложных смесей (подбор стационарной жидкой фазы, параметров колонки, условий разделения, качественный анализ и количественный расчет хроматограмм).

#### а) Подбор колонок

Следует отметить, что продукты превращения  $\beta$ -окисей содержат, помимо насыщенных и ненасыщенных углеводородов, также алифатические карбонильные и некоторые циклические соединения, а интервал температур кипения их весьма велик. Поэтому нами была использована комбинация двух хроматографических колонок — газовой и газожидкостной и в результате первого опыта определен состав низкокипящих продуктов реакции, а в результате второго — высококипящих.

Для разделения газообразных продуктов использовалась колонка с окисью алюминия. Для анализа насыщенных и ненасыщенных углеводородов в качестве жидкой фазы применяли  $\beta, \beta'$ -оксидипропионитрил, и для кислородсодержащих соединений - трикрезилфосфат. Максимальные температуры анализов для  $\beta, \beta'$ -оксидипропионитрила и трикрезилфосфата составляли 60 и 150°, соответственно. Поэтому для анализа при высоких температурах в качестве жидкой фазы использовали апиэзон L и силиконовое масло.

### б) Качественный анализ

Качественный анализ был в значительной мере облегчен предварительными опытами, которые проводились для подбора колонок. Идентификацию пиков проводили при одинаковых экспериментальных условиях по эталонным веществам. В случаях отсутствия эталонов использовались литературные данные [1]. Формальдегид не идентифицировался так как в данных экспериментальных условиях он полимеризовался и оставался в колонке в виде параформальдегида.

Очень важно подчеркнуть тот экспериментальный факт, что при использовании микрореакторной техники („импульсное” включение) и Pt/T-катализатора, оказалось возможным определить присутствие промежуточных продуктов — альдегидов, ненасыщенных спиртов. Эти продукты нельзя было уловить на Pt/C катализаторах, потому что на последних, процессы протекают с большой скоростью. Непосредственная причина этого в том, что газосистель уменьшает контактное время и что Pt/C катализатор имеет меньшую активность.

В нескольких случаях нами были изучены превращения альдегидов, кетон и ненасыщенных углеводородов в аналогичных экспериментальных условиях. Таким образом мы смогли сделать некоторые выводы об образовании вторичных продуктов. С этой же целью были изучены превращения аллильного спирта и пропанола.

В Таблице мы приводим несколько характерных физических констант и время выхода хроматографически идентифицированных продуктов термического разложения и каталитического превращения  $\beta$ -окисей.

#### Примечания к таблице

1. Вследствие применения микрореактора и расшифровки состава катализаторов с помощью адсорбционной и газофазной хроматографии в нескольких случаях физические константы полученных соединений могли быть определены только в результате соответствующих опытов „препаративного” масштаба.

2. Продукты крекинга и изомеризации углеводородов детально не исследовались.

3. Формальдегид в изученных условиях полимеризуется.

4. В случае 2-алкилзамещенных- $\beta$ -окисей расщепление, ведущее к образованию этилена, протекает лишь в незначительной степени.

5. Время удерживания вычисляли от момента ввода пробы до максимума пика.

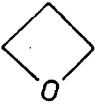

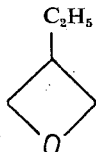
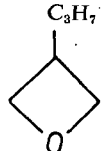
6. Физические константы взяты из Словаря органических соединений, Москва, 1949.

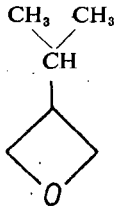

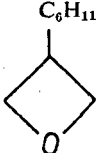
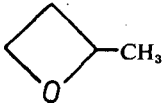
7. В том случае, когда температура определения показателя преломления не приведена, она составляла 20°.

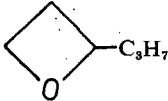
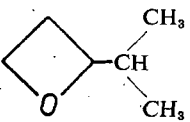
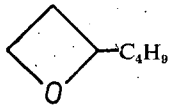
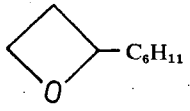
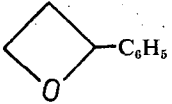
8. В том случае, когда температура определения плотности не приведена, следует читать  $d_4^{20}$ .



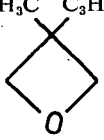
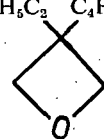
9. Соответствующие рисунки находятся в сообщениях серии XVII—XXVI.

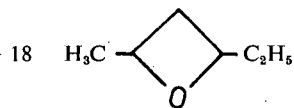
Таблица  
Свойства соединений, полученных при исследовании термических и каталитических превращений  $\beta$ -окисей

№	$\beta$ -Окись	Вещества	Т. кип. °C (мм Hg)	$n_D^t$	d	№ статьи № Рис. № пика	Удерживаемое время, мин.
1		Этан	- 88,63	—	0,5719 <sup>0</sup>	XXII/11/2	1,7
		Этилен	- 105	—	0,226 <sup>0</sup>	XXII/11/3	2,7
		Пропан	- 44,5	—	0,536 <sup>0</sup>	—	—
		Пропиональдегид	47,5	1,3636	0,79664 <sup>25</sup>	—	—
		Акролеин	52	1,39975	0,8410	—	—
		Аллиловый спирт	96	1,41345	0,8573 <sup>15</sup>	—	—
		Пропиловый спирт	97,4	1,38499	0,8035	XXII/14/8	3,0
2		Пропан	- 44,5	—	0,536 <sup>0</sup>	XXIII/9/2	2,4
		Пропилен	- 47,8	—	—	XXIII/9/3	3,9
		2-Метилпропан	- 10,2	—	—	XXIII/12/3	2,8
		2-Метилпропен	- 6,6	—	—	—	—
		2-Метилпропаналь	63	1,3730	0,7938	XXIII/3/1	1,5
		2-Метилаллиловый спирт	- 113,8	1,4252	0,8524 <sup>20</sup>	XXIII/3/4	3,4
		2-Метилакролеин	- 68,4	1,4144	0,837 <sup>20</sup>	XXIII/3/2	1,9
3		Бутан	- 0,4	—	0,60 <sup>0</sup>	XXIII/13/2	3,0
		Бутен-1	- 6,1	—	—	—	—
		2-Метилбутан	30	1,35796 <sup>15</sup>	0,62007	XXIII/13/3	8,9
		2-Метилбутен-1	32	1,378 <sup>10</sup>	0,6668 <sup>0</sup>	—	—
		2-Метилбутаналь	92	1,38960	0,80294	—	—
4		Пентан	36	1,35769	0,62632	XXIII/14/2	0,8
		Пентен-1	39	1,3711	0,6563	—	—
		2-Метилпентан	62,3	1,3735	0,6599	—	—
		2-Метилпентен-1	61,5	1,3921	0,6817	—	—
		2-Метилпентаналь	119	—	—	—	—

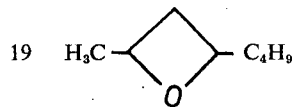
№	$\beta$ -Окись	Вещества	Т. кип. °C (мм Нг)	$n_D^t$	d	№ стати № Рис. № пика	Удерживаемое время, мин.
5		2-Метилбутан	30	1,35196 <sup>15</sup>	0,62007	XXIII/10/2	0,65
		3-Метилбутен-1	20,1	1,3675 <sup>16</sup>	0,648 <sup>9</sup>	XXIII/10/3	0,75
		2,3-Диметилбутан	58	1,3750	0,6612	XXIII/10/4	1,2
		2,3-Диметилбутен-1	56	1,3995	0,6803		
		2,3-Диметилбутаналь	116	1,3998 <sup>25</sup>	0,8097 <sup>25</sup>	XXIII/6/1	1,4
		2-изопропилаллиловый спирт				XXIII/6/4	2,3
6		Гексан	68,95	1,37506	0,6603	XXIII/11/2	1,2
		Гексен-1	63,35	1,3870	0,6734 <sup>20</sup>	XXIII/11/3	1,8
		2-Метилгексан	90	1,3851	0,6789		
		2-Метилгексен-1	91,1	1,4040	0,7000		
		2-Метилгексаналь	141 (725)	1,4088 <sup>25</sup>		XXIII/7/1	2,5
7		Винилциклогексан	131	1,455 <sup>19</sup>	0,8166 <sup>19</sup>		
		Этилбензол	135,5	1,49594	0,8669 <sup>4</sup>		
		Стирол	145	1,5462	0,9090		
		2-Циклогексилпропаналь					
8		Этилен	105		0,226 <sup>9</sup>	XXIV/16/2'	1,0
		Пропан	-44,5		0,536 <sup>9</sup>	XXIV/16/3	1,7
		Пропилен	-47,8			XXIV/16/4	2,8
		Бутан	-0,5		0,60 <sup>9</sup>	XXIV/16/5	5,2
		Ацетальдегид	21	1,3316	0,7876 <sup>16</sup>		
		Бутиральдегид	75	1,38433	0,8170 <sup>16</sup>	XXIV/3/2	8,5
		Метилэтилкетон	79,6	1,3814 <sup>15</sup>	0,8054		
Кротиловый спирт (транс)	121	1,4289	0,8521	XXIV/3/3	13		

№	$\beta$ -Окись	Вещества	T: кип. °C (мм Hg)	$n_D^t$	d	№ статьи № Рис. № пика	Удерживаемое время, мин.
9		Пентан	36	1,35769	0,62632	XXIV/13/2	0,7
		Пентен-1	39	1,3711	0,6563	XXIV/13/3	1,0
		Гексан	68,95	1,37506	0,6603	XXIV/19/5	1,1
		Гексаналь	131		0,8335 <sup>20</sup>	XXIV/5/4	1,4
		Гексен-2-ол-1	159	1,4403 <sup>16</sup>	0,8490 <sup>16</sup>	XXIV/6/7	2,0
		Гексанон	123	1,39899 <sup>22</sup>	0,81491 <sup>22</sup>	XXIV/5/5	1,4
10		2-Метилбутан.	30	1,35796 <sup>15</sup>	0,62007	XXIV/14/2	0,7
		3-Метилбутен	20,1	1,3675 <sup>16</sup>	0,648 <sup>0</sup>	XXIV/14/3	0,9
		2-Метилпентан	62,5	1,3735	0,6599	XXIV/17/5	1,1
		2-Метилпентен-3	57,7	1,38885	0,6709	XXIV/14/4	1,4
		4-Метилпентаналь	121 (743)			XXIV/9/4	7,1
		4-Метилпентен-2-ол-1	150	1,4357 <sup>21</sup>	0,8348 <sup>21</sup>		
11		Бутан	— 0,5		0,60 <sup>0</sup>	XXIV/10/2	0,6
		Гексан	68,95	1,37506	0,6603	XXIV/15/2	1,2
		Гексен-1	63,35	1,3870	0,6734 <sup>20</sup>	XXIV/15/3	1,8
		Гептан	98,38	1,38777	0,68378	XXIV/15/4	3,5
		Гептаналь	152,4	1,4113	0,8219	XXIV/10/4	2,8
		Гептен-2-ол-1	178	1,4410	0,8421 <sup>10</sup>		
12		Винилциклогексан	131	1,455 <sup>19</sup>	0,8166 <sup>19</sup>		
		Этилбензол	135,5	1,49594	0,8669	XXIV/11/2	2,5
		Стирол	145	1,5462	0,9090	XXIV/11/3	3,9
		$\beta$ -Циклогексилпропиональ- дегид	205	1,4630 <sup>24,5</sup>			
13		Бензол	80,4	1,50165	0,8787 <sup>15</sup>	XXIV/12/1	0,7
		Этилбензол	135,5	1,49594	0,8669	XXIV/12/2	2,5
		Стирол	145	1,5462	0,9090	XXIV/12/3	3,9

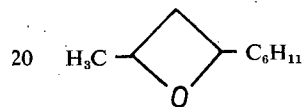
№	$\beta$ -Окись	Вещества	Т. кип. °C (мм Hg)	$n_D^t$	d	№ статьи № Рис. № пика	Удерживаемое время, мин.
14		Пропан	-44,5		0,536 <sup>0</sup>	XXV/8/2'	1,5
		2-Метилпропан	-10,2			XXV/8/2	2,9
		2-Метилпропен-1	-6,6			XXV/8/3	5,7
		2,2-Диметилпропан	79,4	1,3513 <sup>0</sup>	0,613 <sup>0</sup>		
		2,2-Диметилпропаналь	75		0,7923 <sup>17</sup>	XXV/1/4	0,8
		Метилизопропилкетон	93	1,38788 <sup>10</sup>	0,8046 <sup>16</sup>	XX/2/7	1,4
15		3-Метилпентан	65,2	1,37929 <sup>15</sup>	0,6820 <sup>0</sup>	XXV/6/2	0,8
		2-Этилбутен-1	67	1,4028 <sup>20,5</sup>	0,6940 <sup>20,5</sup>	XXV/6/3	1,5
		3,3-Диметилпентан	86	1,39114	0,6934	XX/3/4	1,0
		2-Метил-2-этилбутаналь				XXV/2/4	1,8
		3-Этилпентанон-2				XX/3/7	2,6
		4-Метилгексанон-3				XX/3/7	2,6
16		2-Метилпентан	62,3	1,3735	0,6599	XXV/7/2	0,8
		2-Метилпентен-1	61,5	1,3921	0,6817	XXV/7/3	1,3
		2,2-Диметилпентан	79,3	1,38233	0,6737	XX/4/4	0,8
		2,2-Диметилпентаналь				XXV/3/4	1,5
17		3-Метилпентан	120	1,398	0,7069		
		3-Этилгексен-1	120	1,4157	0,727	XXV/4/3	1,7
		3,3-диметилпентан	137,2	1,4087	0,7254	XX/5/4	1,8
		2-Метил-2-этилгексаналь-1				XXV/4/4	4,2
		3-Этилгептанон-2	176,9	1,4223 <sup>15</sup>	0,8246	XX/5/7	5,5
		3-Метилоктанон	182,4		0,8212	XX/5/7	5,5



Метан	- 164		0,5547 <sup>0</sup>	XXVI/6/2	0,4
Этан	- 88,63		0,5719 <sup>0</sup>	XXVI/6/3	0,6
Пропан	- 44,5		0,536 <sup>0</sup>	XXVI/6/5	1,2
Пропен	- 47,8			XXVI/6/6	1,7
Бутан	- 0,5		0,60 <sup>0</sup>	XXVI/6/7	3,2
Бутен-1	- 6,1			XXVI/6/8	4,5
Гексан	68,95	1,37506	0,6603	XXVI/7/9	1,2
Гексен-1	63,34	1,3870	0,6734 <sup>20</sup>	XXVI/7/10	1,8
Ацетальдегид	21	1,3316	0,7876 <sup>18</sup>		
Пропиональдегид	47,5	1,3637	0,79664 <sup>25</sup>	XXVI/2/12	1,0
Гексанон-2	126		0,8298 <sup>0</sup>	XXVI/2/14	2,4
Гексанон-3	123	1,39899 <sup>22</sup>	0,814914 <sup>22</sup>	XXVI/2/14	2,4



Метан	- 164		0,5547 <sup>0</sup>	XXVI/8/2	0,4
Пропан	- 44,5		0,536 <sup>0</sup>	XXVI/8/3	0,5
Пропен	- 47,8			XXVI/8/4	0,5
Бутан	- 0,5		0,60 <sup>0</sup>	XXVI/8/5	0,5
Бутен-1	- 6,1			XXVI/8/6	0,6
Гексан	68,75	1,37506	0,6603	XXVI/8/7	0,9
Гексен-1	63,55	1,3870	0,6734 <sup>20</sup>	XXVI/8/8	1,3
Октан	125,6	1,3975	0,7024	XXVI/8/9	2,7
Октен-1	121,9	1,4080	0,7155	XXVI/8/10	4,0
Ацетальдегид	21	1,3316	0,7876 <sup>18</sup>		
Пентаналь	102,5	1,39436	0,80952	XXVI/3/12	1,5
Октанон-2	173	1,41512	0,8202	XXVI/3/14	3,2
Октанон-4	165,8			XXVI/3/14	3,2



Метан	- 164		0,5547 <sup>0</sup>		
Пропилен	- 47,8				
Винилциклогексан	151	1,455 <sup>19</sup>	0,8166 <sup>19</sup>		
Этилбензол	135,5	1,49594	0,8669		
стирол	145	1,5462	0,9090		
Бутилбензол	183,1	1,494 <sup>13</sup>	0,279 <sup>13</sup>		
Ацетальдегид	21	1,3316	0,7876 <sup>18</sup>		
Формилциклогексан	157	1,4495 <sup>19</sup>	0,9263 <sup>19</sup>		
4-Фенилбутанон-2	218	1,532	0,988 <sup>20</sup>	XXVI/4/14	13

в) *Количественный анализ*

Количественный расчет хроматограмм проводился с помощью измерения площади и введения поправки определенной из калибровочной кривой.

В большинстве случаев превращение исходной  $\beta$ -окси определялось на основании содержания этой  $\beta$ -окси в катализате.

2. *Анализ катализатов, полученных на реакторе  
„препаративного” типа*

Жидкие катализаты, полученные на Pt/C взвешивались, сушились и перегонялись на эффективных колонках. Индивидуальные продукты идентифицировались с помощью определения физических констант, в некоторых случаях использовались методы элементарного анализа и газожидкостной хроматографии. Сырой катализат полученный при термическом разложении также взвешивался и для очистки от формальдегида несколько раз промывался раствором бисульфита натрия (большая часть образовавшегося формальдегида полимеризовалась в параформальдегид, выделявшийся в холодной части трубки реактора).

После высушивания катализат подвергался фракционированию на эффективной перегонной колонке. Олефины идентифицировались с помощью определения физических констант. В некоторых случаях были получены дибромпроизводные.

**Литература**

- [1] *Байер, Э.*: Хроматография газов (Изд. И. Л., Москва, 1961).

STUDY OF THE CHEMICAL CHANGES OF DIOLS  
AND CYCLIC ETHERS. XVI

The analysis of products and experimental data of thermal  
and catalytic decomposition of oxetanes

*By M. Bartók*

The paper deals with the analysis of products formed in the thermal decomposition and catalytic changes of oxetanes studied in preparative dimensions and by microreactor-technique. Then experimental data are also tabulated.