

Т. ЛЕСМЕНТ, С. ФАЙНГОЛЬД

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В МОНООЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Большое количество реакций, приводящих к получению поверхностно-активных веществ, полимерных материалов, фармацевтических препаратов, средств защиты растений и т. д., связано с участием моноолефиновых углеводородов. В связи с легкостью миграции двойной связи под действием катализаторов обычно получается смесь изомеров, различающихся по своим свойствам. Знание закономерностей изомеризации двойной связи может помочь приблизиться к решению вопроса о получении веществ с заданными свойствами. До настоящего времени преимущественно изучалась изомеризация двойной связи моноолефинов для гомологов, содержащих до шести атомов углерода. Данные о закономерностях миграции двойной связи в длинноцепочных гомологах отсутствуют.

В последние годы широко используются реакции присоединения моноолефинов C_8 — C_{16} к ароматическим углеводородам и карбоновым кислотам. Катализаторами алкилирования служат галогидные металлы, сильные кислоты, соединения фтористого бора и алюмосиликаты [1]. Например, при алкилировании бензола додеценом-1 в наиболее мягких условиях (наличие растворителя, большое соотношение бензол—алкен, низкие температуры и т. д.) всегда получаются все возможные изомеры, отличающиеся местом присоединения в алкильной цепи [1—4]. Использование додецилбензола для синтеза поверхностно-активных и моющих веществ приводит к получению смеси изомеров с резко отличающимися свойствами. Сознательно регулировать соотношение изомеров в смеси невозможно, так как отсутствуют данные о закономерностях изомеризации двойной связи.

Первым вопросом при решении этой задачи является изучение способа определения положения двойной связи в смеси моноолефиновых углеводородов, состоящей из соединений с одинаковым количеством углеродных атомов. В литературе отсутствуют данные о методике определения положения двойной связи, позволяющие быстро и надежно осуществить анализ. Непосредственная газо-жидкостная хроматография алкенов не может быть применена, так как времена удерживания отдельных изомеров в колонке совпадают. Наибольшей разделительной способностью обладает жидкая фаза — твин 60—80, но и в данном случае разделение изомеров недостаточно для количественного их определения. Для иллюстрации в табл. 1 приведены времена удерживания пяти изомеров нормального октена в форме индексов Ковача [5]. Анализ был проведен на УХ-1 с использованием 5-метровой колонки, наполненной хромсорбом Р и твином 80 (жидкая фаза).

Таблица 1

Времена удерживания изомеров n -октена

Изомер n -октена	I
Октен-1	823
Октен-2 <i>транс</i>	838
Октен-2 <i>цис</i>	849
Октен-3	822
Октен-4	816

Лучшее разделение изомеров получается при использовании капиллярной хроматографии. Но этот способ также имеет недостатки, препятствующие его применению для наших целей. Главный из них — трудность воспроизведения результатов на различных разделительных колонках. Это объясняется тем, что колонки диаметром 0,2—0,3 мм и длиной 40—60 м неодинаковые и жидкая фаза не всегда распределяется равномерно.

Определение положения двойной связи путем расшифровки спектров различных изомеров при исследовании методом комбинационного рассеяния света также невозможно из-за диффузности спектров и слияния близких линий изомерных углеводородов в полосы [9].

В последнее время Ф. Азингер с сотрудниками [7] применили для определения местоположения двойной связи в длинноцепочных углеводородах известный метод озонлиза с последующим окислением продуктов щелочной суспензией окиси серебра до кислот [7]. По этому способу кислоты выделяются из водных растворов, метилируются и метиловые эфиры анализируются путем газо-жидкостной хроматографии. Кислоты трудно разделяются хроматографически, так как возникает димеризация свободных кислот, и пока не известны стационарные фазы, которые предотвращали бы это явление [8]. Поэтому значительно легче получить метиловые эфиры кислот, которые хорошо разделяются методом газо-жидкостной хроматографии.

Недостатком методики Ф. Азингера является необходимость экстракции кислот из водных растворов. При наличии в водном растворе нескольких кислот, особенно с небольшим числом углеродных атомов, обладающих большой растворимостью, количественно выделить их не удастся. Поэтому анализ известных смесей по методу Ф. Азингера не привел к верным и воспроизводимым результатам.

Экспериментальная часть

Изучение методики включало следующие основные процессы: 1) синтез индивидуальных изомеров нормальных октенов, отличающихся положением двойной связи; 2) изучение озонлиза индивидуальных октенов и их смесей с доокислением озонидов до кислот; 3) изучение метода извлечения кислот из растворов; 4) синтез индивидуальных метиловых эфиров масляной, валериановой, капроновой и энантовой кислот и определение времени их удерживания в колонке газового хроматографа; 5) изучение комплекса процессов нахождения положения двойной связи в известной смеси изомеров нормальных октенов и оценка полученных результатов.

1. Синтез исходных октенов. В литературе имеется довольно много ссылок на методику препаративного синтеза индивидуальных алкенов заданного строения (см., напр., [9]). Были испробованы почти все основные пути синтеза. При выборе того или иного метода учитывались не только выходы конечных продуктов, их чистота и продолжительность синтеза, но и дефицитность реактивов и возможность безопасного проведения синтеза в лабораторных условиях без специального оборудования. Исходя из этих условий, были проверены следующие пути синтеза: 1) дегидратация спиртов; 2) присоединение магнийбромалкилов к бромистому аллилу; 3) бромирование дивинила с последующим присоединением к 1,4-дибромбутену магнийбромалкилов; 4) получение ацетиленов натрия и присоединение к ним бромалканов с последующим восстановлением алкинов до алкенов; 5) синтез по Бурд.

Первые два способа позволяют легко и с хорошими выходами получать 1-алкены. Чистота получаемых 1-алкенов превышает 99%. Выбор метода диктуется наличием исходных реактивов: в первом случае нормального первичного октилового спирта, а во втором — бромистого

аллила и нормального 1-бромалкана. Получение алкенов из 1,4-дибромбутена удобно для получения октена-4, хотя выходы относительно невысокие (до 20%). При помощи этого способа было получено некоторое количество октена-4, но накопление значительного количества реактива затруднено из-за токсичности дибромбутена, действующего на слизистые оболочки глаз. Менее токсичны хлорпроизводные, но выход конечных продуктов при этом снижается почти в два раза.

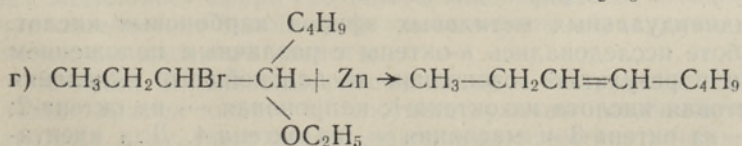
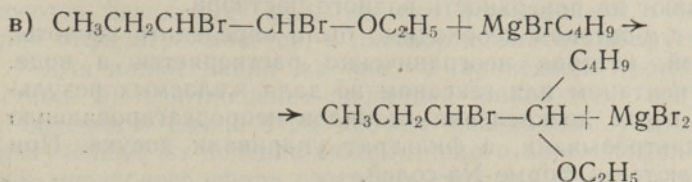
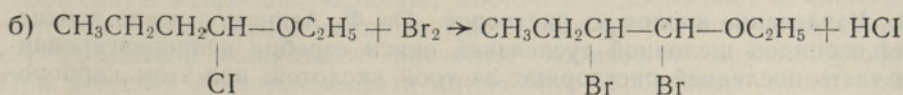
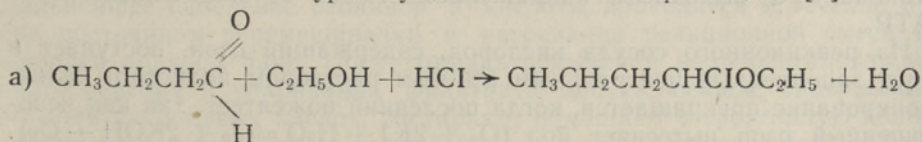
Синтез через ацетилениды является наиболее удобным препаративным способом получения любых изомеров алкенов. Нами проверено несколько схем, отличающихся последовательным проведением следующих реакций:

1. $\text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{NH}_2\text{Na} \rightarrow \text{NaC}\equiv\text{CNa} + 2\text{NH}_3$
 $\text{NaC}\equiv\text{CNa} + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{NaBr}$
2. $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NH}_2\text{Na} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$
 $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{RBr} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CR} + \text{NaBr}$
 $\text{HC}\equiv\text{CR} + \text{NH}_2\text{Na} \rightarrow \text{NaC}\equiv\text{CR} + \text{NH}_3$
 $\text{NaC}\equiv\text{CR} + \text{R}_1\text{Br} \rightarrow \text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR} + \text{NaBr}$
3. $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{RCHBr}-\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{-2HBr}]{\text{KOH}} \text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$

далее синтез идет так же, как и во втором случае.

Селективное восстановление алкинов до алкенов легко осуществляется двумя способами: 1) водородом в присутствии палладия и 2) натрием в жидком аммиаке. В первом случае получается *цис*-изомер, а во втором — *транс*. Наиболее важной является вторая схема, которая позволяет осуществить синтез алкенов любого строения с хорошими выходами, без употребления дефицитных реактивов. По этой схеме были синтезированы все октены. Особенно хороша она для получения октена-2 и октена-3, так как октен-4 легко получается по первой схеме. Получение алкинов путем бромирования алкенов с последующим дегидробромированием дибромалканов удобно лишь в тех случаях, когда имеются соответствующие индивидуальные алкены-1.

Синтез октена по Бурд осуществлялся в четыре стадии [10]:



По этому способу получается индивидуальный октен-3 удовлетворительной чистоты, но выход его небольшой. Более удобно получать алкены по ацетиленовому способу. Свойства полученных и используемых для дальнейших исследований октенов приведены в табл. 2.* Все синтезированные октены обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве эталонов для определения соотношения между отдельными изомерами в смеси.

Таблица 2

Характеристика *n*-октенов

	Октен-1		Октен-2		Октен-3		Октен-4	
	Синтезированных	Данные литературы	Синтезированных	Данные литературы	Синтезированных	Данные литературы	Синтезированных	Данные литературы
Температура кипения, °С	121—122	122,3—122,5	124—125	125	123	122,9	122	122—123
Удельный вес d_4^{20}	0,7559	0,7223	0,7211	0,7250	0,7474	0,7181	0,7206	0,7184
Показатель преломления n_D^{20}	1,4096	1,4097	1,4138	1,4150	1,4118	1,4136	1,4144	1,4140

* Синтез октенов осуществлен совместно со ст. научн. сотр. Г. Степановой.

2. Озонолиз. Реакция присоединения озона к олефинам по двойной связи часто используется для определения положения двойной связи в ненасыщенных соединениях.

По способу Ф. Азингера озониды окисляются щелочной суспензией окиси серебра до кислот с выходом 90—98%.

Для проведения озонолиза был сконструирован лабораторный аппарат по типу озонатора, предложенного в работе [11].

Превращение кислорода в озон осуществляется с помощью четырех трубок Бертло, жестко спаянных между собой. Последняя трубка соединена с реакционными сосудами при помощи шлифов. Для озонатора используется трансформатор с рассеянием (типа газосветных установок) с выходным напряжением 13 000 в, включенный через ЛАТР.

Из реакционного сосуда кислород, содержащий озон, поступает в сосуд, заполненный нейтральным 5%-ным раствором йодистого калия. Озонирование прекращается, когда последний пожелтеет, так как поглощенный озон вытесняет йод ($O_3 + 2KJ + H_2O = J_2 + 2KOH + O_2$).

3. Извлечение кислот из растворов. По Ф. Азингеру, после доокисления озонидов щелочной суспензией окиси серебра непрореагировавшую часть последней растворяют азотной кислотой, при этом карбоновые кислоты всплывают на поверхность водного раствора.

В нашей работе с *n*-октеном необходимо было определить кислоты, начиная с масляной, которая неограниченно растворяется в воде. Экстракция кислот пентаном или гексаном не дала желаемых результатов. Поэтому мы после доокисления озонидов непрореагировавшую окись серебра отфильтровывали, а фильтрат упаривали досуха. При этом кислоты получают в форме Na-солей.

4. Синтез индивидуальных метиловых эфиров карбоновых кислот. В настоящей работе исследовались *n*-октены с различным положением двойной связи, и в результате озонолиза и дальнейшего окисления получалась энантовая кислота из октена-1; капроновая — из октена-2; валериановая — из октена-3 и масляная — из октена-4. Для иденти-

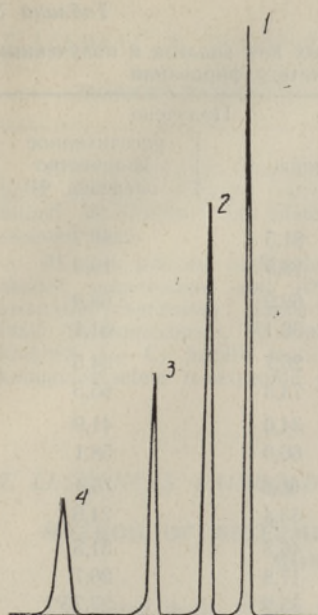


Рис. 1. Хроматограмма смеси метиловых эфиров масляной (1), валериановой (2), капроновой (3) и энантовой (4) кислот.

фикации метиловых эфиров вышеуказанных кислот были синтезированы эталонные метиловые эфиры масляной, валериановой, капроновой и энантовой кислот. На рис. 1 приведена хроматограмма эталонной смеси метиловых эфиров кислот C_4 — C_7 .

Анализ проводился при помощи хроматографа типа УХ-I на 6-метровой колонке, наполненной ИНЗ-600 с величиной зерна 0,25—0,35 мм и полигликолем 4000 (жидкая фаза); газ-носитель — водород; температура проведения анализа 130°C . Из рис. 1 видно, что при этих условиях равные количества метиловых эфиров дают равные площади под пиками.

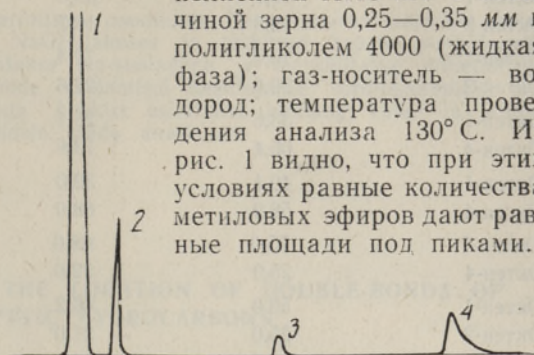


Рис. 2. Хроматограмма опыта 6 (табл. 3): 1 — ацетон, 2 — метилбутират, 3 — метилкапроат, 4 — метилэтантат.

5. Изучение комплекса процессов нахождения положения двойной связи в известной смеси изомеров *n*-октенов и оценка полученных результатов. В результате вышеизложенного методика определения изомеров *n*-октена сводится к следующему: смесь олефинов растворяется в гексане и подвергается озонированию при температуре $-15 \div -10^\circ$. После окончания озонирования раствор озонидов в гексане осторожно приливается к суспензии окиси серебра в 10%-ном растворе NaOH. Дальнейшее окисление озонидов в кислоты проводится в течение 6 ч при постоянном перемешивании и нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане. После отфильтровывания непрореагировавшей окиси серебра и упаривания фильтрата досуха осадок, содержащий Na-соли карбоновых кислот, растирают, помещают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, заливают ацетоном и добавляют немного концентрированной серной кислоты. Затем при нагревании и постоянном перемешивании закапывают расчетное количество диметилсульфата. При действии диметилсульфата на Na-соли карбоновых кислот образуются метиловые эфиры кислот. Выпадающий в осадок сульфат натрия отфильтровывается, а раствор хроматографируется.

Для иллюстрации на рис. 2 приведена хроматограмма опыта 6 (табл. 3). Соотношение площадей пиков дает соотношение изомеров *n*-октенов в смеси. При расчете необходимо учитывать коэффициент, полученный от деления молекулярного веса олефина на молекулярный вес метилового эфира соответствующей кислоты, а также то, что в случае октена-4 из одной молекулы олефина образуются две одинаковые молекулы масляной кислоты.

В табл. 3 показаны рассчитанные и полученные количества метиловых эфиров кислот и соответствующих олефинов при проведении анализа модельных смесей различных изомеров *n*-октена.

Таблица 3

Сравнение различных количеств изомеров *n*-октенов, взятых для анализа и полученных расчетным путем после озонирования и хроматографирования

Олефин	Взято		Получено	
	олефина, вес. %	рассчитанное количество эфира, %	эфира, %	рассчитанное количество олефина, %
Октен-1	81,7	83,3	81,5	80,7
Октен-2	18,3	16,7	18,5	19,3
Октен-1	70,4	72,4	69,9	68,9
Октен-2	29,6	27,6	30,1	31,1
Октен-1	33,6	26,1	26,7	34,5
Октен-4	66,4	73,9	73,3	65,5
Октен-1	40,1	32,0	34,0	41,9
Октен-4	59,9	68,0	66,0	58,1
Октен-1	75,0	68,0	66,6	75,4
Октен-4	25,0	32,0	33,4	24,6
Октен-1	50,0	46,2	46,3	51,5
Октен-2	25,0	21,0	17,8	20,7
Октен-4	25,0	32,8	35,9	27,75

Хорошее совпадение результатов дает возможность рекомендовать приведенную методику для определения и количественной оценки содержания нормальных олефинов с различным положением двойной связи в цепи.

В связи с появлением в последнее время озонаторов промышленной производительности метод озонлиза олефинов может быть также применен для получения из соединений, содержащих двойную связь, дикарбоновых кислот, первичных спиртов и других дефицитных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С. И., Синтетические моющие средства из нефтяного и сланцевого сырья, Л., 1964.
2. Asinger F., Geiseler G., Beetz W., Chem. Ber., **92**, Nr. 3, 755 (1959).
3. Olson A. C., Ind. Eng. Chem., **52**, Nr. 10, 833 (1960).
4. Tjepkema J. J., Paulis B., Huyser H. W., 5. World Petr. Congress, **4**, 21 (1959).
5. Anal. Chem., **36**, No. 8, 31A (1964).
6. Левина Р. Я., Мезенцева Н. Н., Акишин П. А., Вести. МГУ, № 6, 115 (1949).
7. Asinger F., Fell B., Collin G., Chem. Ber., **96**, Nr. 3, 716 (1963).
8. James A. T., Martin A. I. P., Bioch. J., **63**, No. 1, 144 (1956).
9. Левина Р. Я., Усп. химии, **13**, вып. 5, 513 (1949).
10. Boord C. E., Henne A. L., Greenlee K. W., Perilstein W. L., Derfer I. M., Ind. Eng. Chem., **41**, No. 3, 609 (1949).
11. Смит Л., Гринвуд Ф., Хэрдлик О., Синтезы органических препаратов, Сб. 4, М., 1959.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/III 1966

T. LESMENT, S. FAINGOLD

MONOOLEFIINSETE SÜSIVESINIKE KAKSIKSIDEMETE ASUKOHA MÄÄRAMISE MEETOD

Artiklis esitatakse meetod kaksiksidemete asukoha määramiseks *n*-olefiinide puhul. Selle abil on võimalik uurida isomerisatsiooninähtusi, mis kulgevad katalüsaatorite toimel alküülimisel ja teiste reaktsioonide puhul, millest võtavad osa *n*-olefiinsed süsivesinikud.

Meetod seisneb olefiinide osoneerimises, osoniidide hapendamises hapeteks hõbeoksiidi suspensiooni abil 10%-lises NaOH-lahuses ja tekkinud hapete metüülestrite kromatografeerimises. Happed eraldatakse Na-sooladena ja metüülitakse dimetüülsulfaadi atsetonilahuses. Kromatogrammide hindamisel kasutatakse võrdlusandmeid etaaloonsete C₄—C₇ hapete metüülestritega. Artiklis esitatakse hinnang kahe- ja kolme-komponentsetele *n*-okteenide süsteemidele, mida analüüsiti.

T. LESMENT, S. FAINGOLD

METHOD OF DETERMINING THE LOCATION OF DOUBLE-BONDS OF MONOOLEFINIC HYDROCARBONS

The paper deals with a method of determining the location of double-bonds in the case of *n*-olefins. With its help, it is possible to study phenomena of isomerisation formed as an effect of catalysts during alkylation and other reactions in which *n*-olefinic hydrocarbons participate.

The method consists of an ozonisation of olefins, oxidation of ozonides into acids by a suspension of argentine oxide in a 10-percent solution of NaOH, and in subjecting the methylesters of acids obtained to chromatography. The acids are separated as Na-salts, and they are methylised in a solution of dimethyl-sulfate acetone. At the estimation of the chromatograms, comparative data with the methylesters of standard C₄—C₇ acids are applied. In the paper, an estimation of the analysed two- and three-component *n*-octane systems is presented.