

В. И. Исагулянц

## Синтез некоторых изопарафинов, обладающих высокой детонационной стойкостью\*

Сообщение 1. 2,2-диметилбутан (новогексан).  
2,3-диметилбутан (диизопропил).  
2,2,3-триметилбутан (триптан).

Изучение свойств индивидуальных углеводородов в свете требований, предъявляемых к моторному топливу, является в настоящее время одним из актуальных вопросов химии углеводородов.

Этому вопросу в настоящее время уделяется большое внимание в США в связи с исключительным значением их, как компонентов моторного топлива. Благодаря постановке таких работ удалось установить весьма интересные свойства 2,2-диметилбутана и 2,2,3-триметилбутана.

Обладая более низкой по сравнению с изоктаном температурой кипения, они обладают почти таким же или несколько большим октановым числом и одновременно прекрасной чувствительностью по отношению к тетраэтилсвинцу. Применяя их для приготовления топливных смесей, можно получить (по американским данным) моторное топливо с октановым числом 125.

Настоящая работа была поставлена для разработки методов получения 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, 2,2,3-триметилбутана, удобных для воспроизведения в крупно-лабораторном масштабе, для использования этих методов в дальнейшем с целью производства упомянутых углеводородов в количествах, необходимых для моторных испытаний.

Таким образом, первый этап работ, результаты которого изложены в настоящей работе, заканчивается разработкой лабораторного метода синтеза упомянутых углеводородов.

Из упомянутых углеводородов, при исследовании бензинов, было установлено присутствие 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана в

\* Работа выполнена в лаборатории органической химии Моск. Нефт. Ин-та. Была принята к печати редакцией Журнала Общей Химии 17/XII 1940 г. Не вышла в свет по независящим от редакции обстоятельствам.

бакинском бензине еще Марковниковым. В американских нефтях недавно также было установлено присутствие 2,3-диметилбутана. Что же касается 2,2,3-триметилбутана, то таковой до сих пор в нефтях не найден.

Синтез упомянутых углеводородов осуществлялся различными авторами, но разработанных методов получения этих углеводородов в литературе не опубликовано.

2,3-диметилбутан был получен Симановичем (1), Горяиновым (2) и Марковниковым (3). Эти работы относятся к концу 19-го века. Позднее, в 1929 г. этот же путь получения 2,2-диметилбутана был усовершенствован Noller'ом (4).

Симанович получал углеводород при действии иодистого изобутила на иодцинкэтил в среде  $\text{CO}_2$ .

Симанович называет этот углеводород триметилпропаном и полагает, что он образовался вследствие изомеризации иодистого изобутила в третичный иодюр.

Горяиновым был получен углеводород при действии  $\text{Zn}$ -диэтила на иодюр в среде  $\text{CO}_2$ .

Выход мал вследствие разложения третичного иодюра на  $\text{HI}$  и бутилен.

Марковников синтезировал триметилэтилметан тоже из  $\text{Zn}$ -диэтила и третичного иодюра. Но во избежание разложения третичного иодюра реагирующие вещества смешивались в обратном порядке против того, как это делал Горяинов: иодюр приливался по каплям в колбу, наполненную угольной кислотой и содержащую  $\text{Zn}$ -диэтил. Во всех этих случаях выход углеводорода был мал.

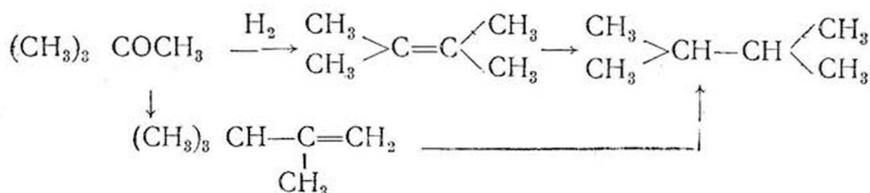
Позднее (1929 г.) Noller'у удалось повысить выход углеводорода до 25%. Он исходил из  $\text{Zn}$ -диэтила и третичного хлористого бутила и вел реакцию в присутствии ксилола.

Практически синтезы с цинк-органическими соединениями менее удобны по сравнению с магнием-органическими соединениями.

Поэтому работы с последними предпочтительнее. Через магнием-органические соединения заслуживает внимания синтез 2,2-диметилбутана из пинаколина, исследованный различными авторами.

Переход от пинаколина к соответствующему углеводороду вызывает на промежуточной стадии изомеризацию, в результате которой вместо 2,2-диметилбутана образуется 2,3-диметилбутан.

Ход реакции может быть иллюстрирован следующей схемой:



Строение пинаколина изучали Фридель, Делакар, Бутлеров и доказали в своих работах явление изомеризации.



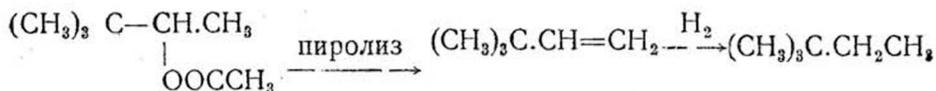
Однако, в первой стадии опытов нам не удалось получить 2,2-диметилбутан. Вместо него нами был получен изомерный 2,3-диметилбутан.

Прямое восстановление пинаколина над никелевым катализатором, приготовленным по Зелинскому—Комаревскому, вызвало пинаколиновую перегруппировку. Таким образом подтвердились имеющиеся в литературе указания о трудностях, связанных с получением 2,2-диметилбутена-4 при дегидратации пинаколинового спирта. Поскольку в результате каталитического восстановления пинаколина был получен диизопропил, надо полагать, что промежуточный продукт восстановления—пинаколиновый спирт,—дегидратируясь, переходит в тетраметил-этилен и метил-изопропил-этилен.

Для предотвращения такого хода реакции нам пришлось изменить схему синтеза.

Нужно было создать условия, при которых неизбежная пинаколиновая перегруппировка была доведена до минимума.

Для этой цели пришлось вести синтез по ступеням (8). Пинаколин был восстановлен до пинаколинового спирта, выделен в чистом виде и ацетилован. Полученный пинаколиновый эфир уксусной кислоты путем пиролиза был превращен в 2,2-диметилбутен-4. При пиролизе реакция протекает преимущественно в сторону образования упомянутого углеводорода по схеме:



Из продуктов пиролиза, после удаления уксусной кислоты, путем ректификации был выделен 2,2-диметилбутен-4 со следующими константами:

Температура кипения 40,0—41,0°C;

$$n_d^{20} 1,37127;$$

$$d_4^{20} 0,6690.$$

Полученный олефин путем гидрирования по Фокину был превращен в 2,2-диметилбутан, который имел следующие константы:

Температура кипения 49—50°C;

$$n_d^{20} 1,3707;$$

$$d_{20}^{20} 0,6600.$$

В литературе о получении триптана почти нет указаний. Шаваппе (9) с сотрудниками синтезировал несколько изомерных гептанов и среди них триптан.

Реакция взаимодействия третичного бутилмагнийхлорида с изопропилбромидом идет с крайне малым выходом, несмотря на то, что, как показывает анализ, образование третичного бутилмагнийхлорида протекает с очень хорошим выходом (около 80% от теории).

В одинаковой мере плохо протекает реакция при взаимодействии изопропилмагнийбромида с третичным хлористым бутилом. Отрицательные результаты, полученные нами в этом направлении, подтверждаются некоторыми указаниями в литературе.

Весьма интересным казался нам вариант синтеза триптана путем взаимодействия третичного бутилмагнийхлорида с диизопропилсульфатом. Известно, что данная реакция хорошо идет при взаимодействии диалкилсульфатов с жирно-ароматическими магнийгалогенидами.

Исследование показало, что, несмотря на наличие энергичной реакции, образуется с очень малым выходом смесь углеводородов, кипящая в широком пределе. Одновременно установлено, что диалкилсульфаты самостоятельно реагируют с металлическим магнием. Это интересное наблюдение, сделанное нами впервые, в настоящее время изучается, и о результатах нами будет сделано отдельное сообщение.

С удовлетворительным выходом триптан удалось получить из пинаколина, который в свою очередь был приготовлен из ацетона через пинаконгидрат. Синтез проведен по схеме:  
пинаколин  $\rightarrow$  пентаметилэтанол  $\rightarrow$  2,2,3-триметилбутен-3  $\rightarrow$  2,2,3-триметилбутан.

Пентаметилэтанол отличается чрезвычайной гигроскопичностью. Это его свойство сильно затрудняет его выделение. Пентаметилэтанол—жидкость, в то время как гидрат его—кристаллическое тело, трудно подвергающееся дальнейшей переработке.

Установлено, что соблюдение известных условий позволяет выделить пентаметилэтанол в свободном виде. Для этого необходимо отделенный после гриньяризации пентаметилэтанол в эфирном растворе подвергнуть тщательному обезвоживанию в течение 100—150 часов, над безводным сульфатом натрия.

Получение пентаметилэтанола было проведено двумя путями:

1. При взаимодействии пинаколина с метилмагнийбромидом по Гриньяру.
2. При взаимодействии третичного бутилмагнийхлорида с ацетоном.

Было установлено, что для практических целей более удобно вести реакцию с пинаколином, где выход пентаметилэтанола достигает 82—90%.

При работе с третичным бутилхлоридом выход не превышает 28%.

Дегидратация пентаметилэтанола протекает очень легко с почти количественным выходом, в присутствии  $Al_2O_3$  при температуре  $300^\circ C$ .

Продукт, полученный после дегидратации, был подвергнут гидрированию в присутствии скелетного никель-алюминиевого катализатора, в паровой фазе при температуре  $160^\circ$ .

Гидрогенизат подвергался разгонке в колонке с холодильником Фенске, после чего для полного удаления следов непредельного углеводорода был обработан серной кислотой и перегнан над натрием.

Полученный 2,2,3-триметилбутан по своим константам соответствовал чистому углеводороду.

### Экспериментальная часть

(Выполнена в сотрудничестве со студ. Бондарь Р. В., Винер Р. И. и т. Мачус Ф. Ф.).

#### Восстановление пинаколина до углеводорода Гидрирование в паровой фазе

Ввиду того, что в нашем случае помимо реакции гидрирования должна происходить и реакция дегидратации с последующим гидрированием, для совмещения обеих реакций был избран катализатор Ni на  $Al_2O_3$  по Зелинскому и Комаревскому.

Пары пинаколина пропускались над катализатором (Ni на  $Al_2O_3$ ) при темп.  $275$ ,  $300$  и  $315^\circ$ .

Наилучшие результаты были получены при  $t$ -ре  $315^\circ$ . Полученный катализат представлял собою смесь предельного и, главным образом, непредельного углеводородов.

При реакции выделялось соответствующее количество воды. Продукты гидрирования улавливались в приемниках, охлаждаемых сухим льдом во избежание потерь.

Катализат для полноты гидрирования подвергался гидрированию по Фокину.

Определение водородных чисел показало, что катализат содержит еще  $19,4\%$  непредельных углеводородов.

В таком виде катализат был разогнан в колонке с холодильником Фенске, помещенной в кожух Подбильника. Было взято для перегонки  $99,5g$  катализата. Результаты разгонки показаны в табл. №1.

Как видно из таблицы, основное количество, около  $70\%$ , представляет собою диизопропил.

Эта фракция очень слабо реагирует с бромом; для полного отделения непредельных фракция диизопропила была промыта разбавленной серной кислотой ( $82\%$ -ной), после чего промыта водой, высушена и перегнана над натрием.

Таблица № 1

Т-ра кип. фр.	Количество.	$n_D^{20}$	Отнош. к бромной воде
I. Фр. 56,5—58,8°	63,4	1,3751	При долгом встряхивании обесцвечив. воду.
II. Фр. 59—71,5 (основн. при 68°)	18,0	1,3851	
III. Фр. 74—85 (основн. при 75—77°)	9,2	1,408	Обесцвечивает бромную воду.
IV. Фр. 85—121,4 (осн. при 118,5—121°)	3,8	1,411	
V. Остаток 125	5,1	1,441	

### Свойства и чистота полученного диизопропила после окончательной очистки

Т-ра кипения 57,5—58,6°С.

Показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3742$ .

Уд. вес  $d_{20}^{20} = 0,6642$ .

MR вычисл. 29,908.

MR найден. 29,693.

Окт. число смеси 20% диизопропила +80% Б—70 77.

Окт. число диизопропила 111.

Пинаколиновый спирт получен восстановлением пинаколина металлическим натрием в присутствии воды под слоем серного эфира.

Было подвергнуто восстановлению 400 г пинаколина, из которых получено пинаколинового спирта с т-рой кипения 120—122°С 256 г, что составляет около 63% от теории.

### Получение пинаколинацетата

Пинаколиновый спирт ацетилирован уксусным ангидридом в присутствии каталитической смеси (14) [1 ч. орто-фосфорн. к-ты +9 ч. уксусного ангидрида (смешанный ангидрид фосфорной и уксусной кислот)] при нагревании в течение 2-х час. на водяной бане. Выход ацетата составляет 87% от теории.

### Пиролиз пинаколинацетата

Через трубку, наполненную кусочками битого фарфора, пропущено при температуре 460—480° 200 г пинаколинацетата. В результате пиролиза получено конденсата 110 г.

Полученный конденсат, промытый водой и раствором соды, обез-

вожен над сульфатом натрия и подвергнут разгонке в количестве 95г в колонке с холодильником Фенске.

### Результаты разгонки

Получено:	фракция 40—41*	78г,
	остаток	7 "
	потери	10 "
Выход гексена составляет	67% от теории.	
	Константы $n_D^{20}$	1,3712;
	$d_{20}^{20}$	0,6690;
MR вычисл.	29,438;	
MR найден.	29,410.	

### Гидрирование гексена

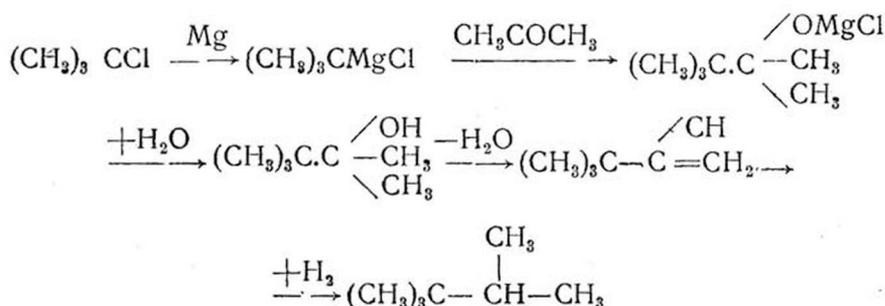
Гидрирование гексена проведено в присутствии платинового катализатора, приготовленного по Зелинскому, в утке по Фокину.

Взято для гидрирования 50 г гексена катализатора 5%. По окончании гидрирования продукт реакции, охлажденный до минус 20°, отфильтрован от катализатора (получено 45 г.) и разогнан в колонке с холодильником Фенске.

### Результаты разгонки

Фракция 40—41	5г.
Фракция 49—50	35 "
Потери	5 "
Выход—70 % от теории.	
Константы полученного 2,2-диметилбутана	
$n_D^{20}$	1,3707;
$d_{20}^{20}$	0,6600;
MR вычисл.	29,908;
MR найден.	29,790.

Синтез 2,2,3-триметилбутана взаимодействием третичного бутил-магниихлорида с ацетоном:



Третичный хлористый бутил получен действием изобутилена на HCl в растворе уксусной кислоты. Вопреки литературным указаниям (10) реакцию нужно вести не с ледяной, а 80%-ной уксусной кислотой, при работе с которой насыщение уксусной кислоты хлористым водородом идет полнее и лучше отделяется третичный хлористый бутил.

Полученный третичный хлористый бутил после перегонки с дефлегматором Видмера представлял собою продукт, на 90% состоящий из чистого третичного хлористого бутила, выкипающего в пределах 51—51,5°.

### Получение пентаметилэтанола

К раствору реактива Гриньяра, полученного взаимодействием  $\frac{3}{4}$  моля стружек металлического магния (18 г.) и  $\frac{3}{4}$  моля третичного бутилхлорида по способу Витмора, при постоянном перемешивании прибавлено по каплям  $\frac{3}{4}$  моля ацетона в растворе эфира.

При более быстром прибавлении образуется тестообразная, трудно размешиваемая масса. Реакционная смесь обработана обычным способом.

Эфирный раствор пентаметилэтанола высушен над сульфатом натрия и разогнан.

Выход пентаметилэтанола в лучших опытах составил 28% от теории для продукта, выкипающего в пределах 125—132°, несмотря на то, что выход магний-органического соединения, определенный по Джильману, составлял 83% от теории.

### Получение 2,2,3-триметилбутана взаимодействием бутилмагнийхлорида с изопропилбромидом

Реактив Гриньяра получен взаимодействием металлического магния 24 г с третичным хлористым бутилом 92 г. К нему, при хорошем помешивании, медленно, по каплям прибавлялся изопропилбромид (1 моль).

Из реакционной смеси по окончании опыта взята проба для определения количества прореагировавшего магний-органического соединения. Анализ по Джильману показал, что прореагировало только 30% Гриньяровского реактива.

Затем продукт реакции обработан обычным путем, эфирная вытяжка обезвожена над сульфатом натрия и разогнана.

Выделена смесь углеводородов, кипящих в широком пределе от 75—89°; продукта, кипящего в пределах температуры кипения триптана, выделено лишь несколько грамм.

Одновременно получены высококипящие фракции.

Триптана в чистом виде выделить не удалось.

Малые выходы триптана могут быть объяснены наличием целого ряда побочных реакций (1i) по аналогии с реакцией Вюрца, а именно:  $\text{RMgX} + \text{R}^1\text{X} \rightarrow (\text{R}) + (\text{R}^1) + \text{MgX}_2$   $(\text{R}) + (\text{R}^1) \rightarrow \text{R-R}^1; (\text{R}) + (\text{R}) \rightarrow \text{R-R}$  и т. д.

### Получение триптана действием диизопропилсульфата на третичный бутилмагнийхлорид

К эфирному раствору третичного бутилмагнийхлорида, приготовленного из 0,5 моля третичного хлористого бутила и 0,5 моля магния по способу Витмор'а (12), прибавлено из капельной воронки по каплям, при интенсивном перемешивании, 80 г диизопропилсульфата, растворенных в 100 мл эфира. Реакция идет на холоду довольно бурно. (Часть магния, непрореагировавшая с третичным хлористым бутилом, прореагировала с диизопропилсульфатом с образованием, по видимому, соединения типа  $\text{RMgOSO}_2\text{OR}$ . Это наблюдение сделано нами впервые).

По прибавлении всего количества диизопропилсульфата реакционная смесь подвергалась нагреванию в течение 4-х часов.

Полученная тестообразная масса обработана обычным способом.

Нейтральный эфирный слой после обезвоживания был подвергнут разгонке.

Получена смесь углеводородов, выкипающая в пределах от 50—100° в количестве 18% от теории, считая на гептан. Ввиду неудовлетворительного результата этот вариант более подробно для получения триптана нами не разрабатывался.

### Получение 2,2,3-триметилбутана из пинаколина

Первая стадия по данному варианту заключалась в синтезе пентаметилэтанола.

### Получение пентаметилэтанола действием метилмагнийбромида на пинаколин (13)

Опыт проводился в круглодонной колбе ёмкостью в один литр, снабженной тремя тубулусами, мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой.

К 26,5 г магния в стружке было прибавлено 350 мл эфира и кристаллик иода, и при непрерывном перемешивании содержимое колбы насыщалось бромистым метилом в количестве, достаточном для полного растворения магния. [Бромистый метил получался отдельно при действии серной кислоты (135 мл) на смесь бромистого калия (170 г.), метилового спирта (70 г.) и воды (100 мл)].

После того как весь магний прореагирует, начинают приливать по каплям хорошо обезвоженный пинаколин в количестве 90 г, растворенных в 200 мл эфира, с такой скоростью, чтобы реакционная смесь все время равномерно кипела и отсутствовало бы комкообразование.

По окончании приливания пинаколина реакционная смесь нагревалась еще 1 час, затем обычным способом была обработана прибавлением в колбу кусочков льда, нейтрализована соляной кислотой и экстрагирована 4 раза эфиром.

Эфирный экстракт обезвожен над сульфатом натрия в течение 120—150 часов, после отгонки эфира остаток разогнан с дефлегматором Видмера; выделены в основном две фракции:

1-я фракция	70—125°.
2-я	125—130°.

Последняя фракция выкипает главным образом при 130°, т. е. соответствует чистому безводному пентаметилэтанолу.

Всего из 380 г пинаколина было получено 324 г пентаметилэтанола. Выход колебался в пределах 82—90% от теории.

### Дегидратация и гидрирование пентаметилэтанола

Полученный пентаметилэтанол был подвергнут дегидратации над  $Al_2O_3$  при температуре 300°.

В целях прямого перехода от пентаметилэтанола непосредственно к триптану был применен смешанный катализатор Зелинского—Комаревского, который, как известно, применяется одновременно для реакции дегидратации и гидрирования.

Однако, нам не удалось с указанным катализатором провести обе стадии реакции до конца. Коэффициент преломления катализата изменился с 1,4230 до 1,3963, но не достиг коэффициента преломления триптана (1,3892).

Поэтому для полного гидрирования катализат был подвергнут вторичному гидрированию в паровой фазе над скелетным катализатором (сплав 72% алюминия+28% никеля), в результате чего был получен катализат с коэффициентом преломления 1,3898, т. е. весьма близкий к чистому триптану.

Определение водородных чисел показало, что катализат все еще содержит 9,7% непредельных углеводородов.

Поэтому катализат был подвергнут разгонке в колонке с холодильником Фенске.

Было взято для разгонки:

катализата		125 г,
получено фр.	78—81,5	110 г, или 88%,
"	81—113	5 "
	остаток	5 "
	потери	5 "

Фракция 78—81,5 была обработана разбавленной серной кислотой (85%-ной), промыта раствором соды, обезвожена и перегнана над натрием.

Константы полученного триптана:

т-ра кипения	79—81,5°;
$n_D^{20}$	1,3892;
$d_4^{20}$	0,6892;

MR вычислен.	34,526;
MR найден.	34,600;

т. е. получен продукт с хорошими константами, приближающимися к чистому триптану.

### Определение детонационной стойкости полученных углеводов

Из числа полученных углеводов детонационная стойкость была определена для 2,3-диметилбутана и 2,2,3-триметилбутана. Испытание проводилось на двигателе Вокеш. Для испытания были приготовлены смеси из 80% бензина Б—70 и 20% испытуемых углеводов.

Параллельно испытывалась смесь из 80% бензина Б—70 и 20% изооктана.

В основу для пересчета была принята прямая зависимость между октановыми числами смеси и чистого углеводорода и пересчет проведен по формуле:

$$x = \frac{C - bV}{a},$$

где С — октановое число смеси,

b — октановое число низкооктанового компонента,

V — % содержания низкооктанового компонента,

a — % содержания высокооктанового компонента.

Смесь I. Бензин Б—70	—80%.
Диизопропил	—20%.
Октан. число смеси	—77.

В пересчете на диизопропил октановое число его будет составлять 111.

Смесь II. Бензин Б—70	—80%.
Триптан	—20%.
Октан. число смеси	—77.

В пересчете на триптан октановое число составляет 111.

Смесь III. Бензин Б—70	—80%.
Изооктан	—20%.
Октан. число смеси	—76.

В пересчете на изооктан октановое число равно 100.

Таким образом, ориентировочное исследование детонационной стойкости показало, что диизопропил и триптан обладают по сравнению с изооктаном значительно большей детонационной стойкостью.

### В ы в о д ы

1. Разработаны методы получения 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана и 2,2,3-триметилбутана.
2. Установлено, что при каталитическом восстановлении пинаколина в паровой фазе при атмосферном давлении последний на стадии дегидратации пинаколинового спирта изомеризуется с образованием 2,3-диметилбутена, дальнейшее гидрирование которого приводит к диизопропилу.

3. Установлено, что диалкилсульфаты вступают во взаимодействие с металлическим магнием, с образованием соединений, повидимому, типа  $RMgOSO_2OR$ .

### Свойства изопарафинов, обладающих высокой детонационной стойкостью\*)

Название изопарафинов	Температура		Плотность $d_4^{20}$	Кoeffициент рефрак- ции $n_D^{20}$	Упру- гость паров по Рейду	Английский эквивалент	Октановое число			Наивысшая посто- вая степень сжатия
	застыва- ния.	кипения					Для чистого углеводорода	определенное в смеси: 1 г моль углево- дорода на 1 литр бензина с октановым числом 65	—	
1. 2,2-диметил- бутан	= 98,2	49,7	0,6498	1,36882	490 м/м	13	95	101	—	
2. 2,3-диметил- бутан	= 135,1	58,1	0,6618	1,37827	—	19	—	124	—	
3. 2,2,3-триметил- бутан	= 25,4	80,9	0,6900	1,38940	—	19	—	116	13	

\*) The Science of Petroleum, т. т. II и IV.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Симанович—Ж. 31 (1899) 38.
2. Горяинов—Ж. 31 (1899) 526.
3. Марковников—Ж. 31 (1899) 527.
4. Noller—J. Am. Ch. Soc. 51, 594 (1929).
5. Кутюрье—Ber. 1. 46 (1913) 242.
6. Фомин и Саханский—Ber. 1. 46, 1913.
7. Франк, Витмор—J. Am. ch. Soc. 55, 1106 (1933).
8. Crawford, Parks " " " " 58, 373 (1936).
9. Chawanne С. г. 168, 1324 (1919).  
" Bull Soc. Ch. Belg. 31, 98, (1922).  
" " " " 33, 366 (1924).
10. Пешекерева М. С.—Практические работы по органической химии. Госхим-техиздат, 1932, стр. 40.
11. E. Spath 34, 1965 (1913).
12. Витмор—J. Am. Ch. Soc. 55, 1559.
13. Толстомятов—Ж. Р. Х. О. 62, 1813 (1930).
14. В. И. Исагулянц—Синтетические душистые вещества. Изд. 1936 г., стр. 320, патент СССР № 31430.

Представлено Институтом химии Армянского филиала Академии наук СССР

#### Վ. Ի. Բազուկյանց

### ԲԱՐՁՐ ԴԵՏՈՆԱՑԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ԻԶՈՊԱՐԱՑԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

1. Մշակված են 2,2-դիմեթիլբրուտանի, 2,3-դիմեթիլբրուտանի և 2,2,3-տրիմեթիլբրուտանի ստացման եղանակներ.
2. Ապացուցված է, որ պինակոլինը միտոլորտային ճնշման տակ,

դուրըջի ֆազայում կատալիտիկորեն վերականգնելիս, պինակոլին ալկոհոլի դեհիդրատացիայի ստադիայում, փոխվում է 2,3-դիմեթիլբուտեն-4-ի, որը հետագա հիդրացումով տալիս է դիիզոպրոպիլ.

3. Ապացուցված է, որ դիալկիլ-սուլֆատները փոխազդեցության մեջ են մտնում մետաղական մագնեզիումի հետ, առաջացնելով, ըստ երևույթի,  $\text{RMgOSO}_2\text{OR}$  տիպի միացություններ:

V. I. Isagulyants

*Synthesis of some isoparaffins of high detonating stability. I*

S u m m a r y

1. The methods of obtaining 2,2 dimethylbutane, 2,3 dimethylbutane and 2,2,3 trimethylbutane have been worked out.

2. It has been proved that during the catalitic reduction of pinacoline in its vapor stage when subjected to atmospheric pressure, the latter, at the point of dehydration of pinacoline alcohol, is isomerized into the formation of 2,3 dimethylbutene, the further hydration of the latter resulting in diisopropyl.

3. It has been proved that dialkylsulphates enter into reaction with metallic magnesium, thus producing compounds probably of  $\text{RMgOSO}_2\text{OR}$  type.