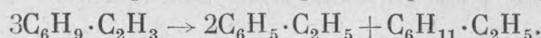


С. Р. СЕРГИЕНКО

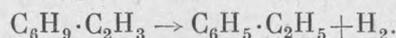
**О ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И НЕОБРАТИМОМ КАТАЛИЗЕ ЭТЕНИЛ-1-ЦИКЛОГЕКСЕНА-3**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 13 XI 1939)

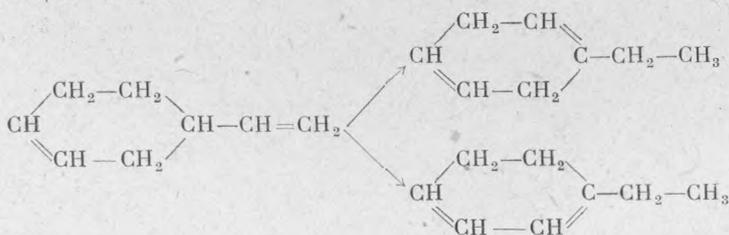
В предыдущем сообщении <sup>(1)</sup> уже было показано, что этенил-1-циклогексен-3 в присутствии катализаторов дегидрогенизации (Pt, Pd и Ni) уже при 135—150° подвергается необратимому катализу по уравнению



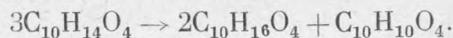
При повышении температуры процесс перераспределения водорода (диспропорционирования) между отдельными молекулами этенил-1-циклогексена-3 дополняется процессом дегидрогенизации, который уже при 290—310° достигает 100%, т. е. полного превращения этенил-1-циклогексена-3 в этилбензол по уравнению



В том же сообщении было высказано предположение, согласно которому необратимому катализу и соответственно дегидрогенизации этенил-1-циклогексена-3 предшествует изомеризация его в этилциклогексадиен по следующей схеме:

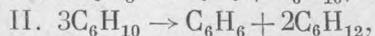
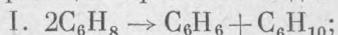


Зелинский и Глинка <sup>(2)</sup> показали, что циклогексадиеновый цикл значительно легче претерпевает необратимый катализ, чем циклогексеновый. Им удалось осуществить уже при комнатной температуре необратимый катализ метилового эфира тетрагидротерефталевой кислоты в присутствии палладиевой черни в метиловые эфиры терефталевой и гексагидротерефталевой кислот по уравнению



Аналогичный результат был получен и в присутствии Pt-черни, приготовленной восстановлением платинааммонийхлорида (муравьиной кислотой и щелочью), тогда как в присутствии Pt-черни, приготовленной

по Loew'у (3), реакция не шла. Что необратимый катализ в присутствии Pd-черни особенно легко протекает в случае наличия в шестичленном цикле двух двойных связей, было показано позже Зелинским и Павловым (4) на примере циклогексадиенов 1,3 и 1,4. Реакция идет очень бурно (почти взрывообразно) уже при комнатной температуре. Авторы указывают, что реакция протекает в две стадии:



причем бурно протекает только I реакция, вторая же идет медленно. Циклогексен, как показал Зелинский (5), претерпевает необратимый катализ в присутствии Pd-черни при комнатной температуре значительно медленнее (в течение 19 дней). В присутствии Ni при 75° циклогексен претерпевает необратимый катализ уже в течение 15 сек. (6). Над Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7) необратимый катализ циклогексена начинается уже при 163°, достигая 30% при 276°. При 395° циклогексен на 100% дегидрогенизуется в бензол.

В настоящей работе показано, что этинил-1-циклогексен-3 при комнатной температуре в присутствии Pd-на угле претерпевает необратимый катализ примерно с такой же скоростью, как и циклогексен. Небольшая скорость процесса необратимого катализа этинил-1-циклогексена-3 по сравнению с циклогексадиенами объясняется тем, что первая стадия реакции, т. е. изомеризация его в этилциклогексадиен, идет очень медленно и является фактором, ограничивающим скорость всего процесса в целом.

Показано также, что этинил-1-циклогексен-3 в присутствии окиси хрома уже при 400° гладко и до конца дегидрогенизуется до этилбензола.

#### Экспериментальная часть

Дегидрогенизация этинил-1-циклогексена-3. Исходный углеводород имел следующие константы: темп. кип. 129.5—130.5°/761,  $D_4^{20} = 0.8302$ ,  $n_D^{20} = 1.4640$ ,  $MR_D = 35.88$ ; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> — 36.01.

В качестве катализатора служила окись хрома, полученная осаждением аммиаком сульфата хрома. Перед началом опытов катализатор восстанавливался водородом в течение 5—7 час., последние 2—3 часа при 450°. Опыты велись при 400° в стеклянной трубке, вставленной в горизонтальную электрическую печь типа Гергеуса. Углеводород подавался в реакционную трубку из автоматической бюретки. Внутренний диаметр трубки 18 мм, длина слоя катализатора 45 см, вес катализатора 53.5 г. Скорость пропускания углеводорода 9.5—10 мл/час. Процесс ведется в слабом токе азота.

Пропущено над катализатором 37.82 г этинил-1-циклогексена-3, собрано катализата (без охлаждения) 35.45 г (93.63%). Катализат показывал  $n_D^{20} = 1.4935$  и содержал следы непредельных.

Перегонка катализата: взято для перегонки 35.0 мл (при 134.7—135.2°), перегналось 34.4 мл (98.68%), остаток 0.5 мл (1.39%) с  $n_D^{20} = 1.5113$ . Перегнанный катализат имел следующие свойства: темп. кип. 134.7—135.2°,  $D_4^{20} = 0.8647$ ,  $n_D^{20} = 1.4949$  и  $MR_D = 35.75$ ; вычислено для этилбензола—35.54.

Константы перегнанного катализата очень хорошо отвечают константам этилбензола. Таким образом при 400° этинил-1-циклогексен-3 гладко дегидрогенизуется в этилбензол (99%). Остаток при стоянии на воздухе загустевал. Высокий показатель преломления и способность к полимеризации, равно как и наличие в нем непредельных, указывают на присутствие в катализате небольших количеств стиrolа.

1. Не обратимый катализ этенил-1-циклогексена-3. Углеводород был запаян в двух стеклянных трубках: в одной 5 г углеводорода с 0.2 г Pd-на угле, а в другой—5 г углеводорода с 0.2 г Pt-черни, приготовленной по Лоев'у<sup>(3)</sup>. Обе трубки были оставлены в темноте при комнатной температуре. Через три года обе трубки были вскрыты, причем оказалось, что этенил-1-циклогексен-3 в трубке с Pt-чернью остался без изменений; в трубке же с Pd-на угле он претерпел необратимый катализ по уравнению, приведенному выше. Катализат имел следующие свойства. Исчез характерный резкий запах этенил-1-циклогексена-3 и появился запах бензола; катализат не содержал больше непредельных (бромная вода и раствор перманганата не обесцвечивались),  $n_D^{20} = 1.4733$  [рефракция отвечает содержанию 68% этилбензола<sup>(8)</sup>], и перегонялся без остатка при 132—135°/744. Катализат был обработан смесью Катвинкеля. Поглощено 67%. Несульфидирующийся остаток после промывки водой и раствором щелочи был высушен над  $\text{CaCl}_2$ , перегонялся над металл. при 130.5—131.5°/744 и имел  $n_D^{20} = 1.4354$  и  $D_4^{20} = 0.7886$ , т. е. хорошо отвечал константам этилциклогексана. Сульфокислота гидролизовалась перегретым водяным паром (285—300°). Собранный при гидролизе углеводород перегонялся при 134.9—135.3°/759,  $n_D^{20} = 1.4958$ ,  $D_4^{20} = 0.8663$ , т. е. показывал все свойства этилбензола.

2. 5 г этенил-1-циклогексена-3 и 0.2 г Pd-черни взбалтывали в утке для гидрогенизации на холоду в течение 15 час. Необратимый катализ становился заметным уже через 10—15 час. (катализат показывал  $n_D^{20} = 1.4662$ ).

В ы в о д ы: 1. При 400° в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  гладко идет дегидрогенизация этенил-1-циклогексена-3 до этилбензола.

2. В присутствии Pd-черни идет необратимый катализ этенил-1-циклогексена-3 по уравнению  $3\text{C}_8\text{H}_{12} \rightarrow 2\text{C}_8\text{H}_{10} + \text{C}_8\text{H}_{16}$  уже при комнатной температуре.

3. В присутствии Pt-черни, приготовленной по Лоев'у, необратимый катализ этенил-1-циклогексена-3 при комнатной температуре не идет.

Отделение акад. Н. Д. Зелинского  
Института органической химии  
Академия Наук СССР

Поступило  
13 XI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Сергиенко, Изв. АН СССР, хим. сер., № 3, 753 (1938). <sup>2</sup> Зелинский и Глинка, Ber., 44, 2305 (1911). <sup>3</sup> Loew, Ber., 23, 289 (1890). <sup>4</sup> Зелинский и Павлов, Ber., 57, 1066 (1924); 66, 1420 (1933). <sup>5</sup> Зелинский, Ber., 58, 185 (1925). <sup>6</sup> Corson, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 1056 (1939). <sup>7</sup> Goldwasser а. Таулоу, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 1766 (1939). <sup>8</sup> Лозовой, Дьякова и Степанцева, ЖОХ, 7, вып. 7 (1937).