

А. А. БАЛАНДИН, Я. Т. ЭЙДУС и Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ БУТАДИЕНА-(1,3), ХЛОРОПРЕНА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПРИ ДЕЙСТВИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА АЦЕТИЛЕН И ЕГО СМЕСИ С ДРУГИМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 12 II 1940)

Более ранние исследователи (1), изучавшие химическое действие тихого разряда на ацетилен, получали в качестве продуктов реакции высокомолекулярные, окрашенные в темнокрасный или бурый цвет жидкие и твердые полимеры, состав которых обычно не определялся.

Кауфман (2) нашел, что в состав этих полимеров наряду с алифатическими соединениями ненасыщенного характера входят также циклические соединения с боковой цепью. Миньонак и Ванье де Сент-Оней (3) действием высокочастотного разряда на ацетилен получили смесь трех его тримеров: дипропаргида  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ , метилпентадиена  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  и дивинилацетилена  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .



Образование этих углеводородов по мнению указанных авторов идет через винилацетилен, который в свою очередь получается при участии «активной» молекулы ацетилена. При воздействии тихого разряда на смеси ацетилена и водорода Фольмар и Хирц (4), а также Линд и Шульце (5) получали продукты гидрирования ацетилена и его полимеров. Харкинс и Ганс (6) обнаружили при действии безэлектродного разряда на ацетилен, применяя спектроскопический метод, атомы, ионы и радикалы  $\text{CH}-\text{C}-\text{C}_2-\text{C}^+$  и  $\text{H}$ , из которых по мнению этих авторов получаются высокомолекулярные полимеры.

Нами изучалось химическое действие высокочастотного коронного разряда на ацетилен и его смеси с водородом и этиленом и на ацетилен в присутствии соляной кислоты и воды. Генератором высокочастотных затухающих колебаний служил трансформатор Тесла. Установка и методы измерения ее параметров были уже нами описаны (7). Опыты проводились при длине волны 385 м. Амплитуда напряжения 30 kV. Мощность в разрядной трубке 4—9 W. В работе применялись статическая система с изменением давления во время опыта и циркуляционная с постоянным давлением порядка атмосферного. В последнем случае для поддержания постоянного давления в систему вводились из бюретки новые порции испытуемого газа. Циркуляция с постоянной скоростью производилась ртутным насосом типа Шпренгеля, составлявшим с разрядной трубкой единую замкнутую систему.

При действии разряда ацетилен давал продукты уплотнения, характер которых зависел от длительности пребывания газа в зоне разряда.

В замкнутой статической системе стенки реакционной трубки постепенно покрывались густой маслообразной темнокоричневой жидкостью. При дальнейшем действии разряда она переходила в пленку такого же цвета. Кроме того на стенках трубки появлялся твердый налет бурого цвета. Последний, как и пленка, не растворялся в обычных органических растворителях—спирте, эфире, бензоле, петролейном эфире—и лишь очень слабо растворялся в ацетоне. На металлическом внутреннем электроде появлялись угольные дендриты, указывающие на крекинг ацетилена до угля и водорода.

Реакция уплотнения ацетилена и его смесей наблюдалась непрерывно по изменению давления в разрядной трубке с помощью присоединенного к ней ртутного открытого манометра.

Скорость контракции и количество прореагировавшего газа варьировали в зависимости от диаметра и материала внутреннего электрода.

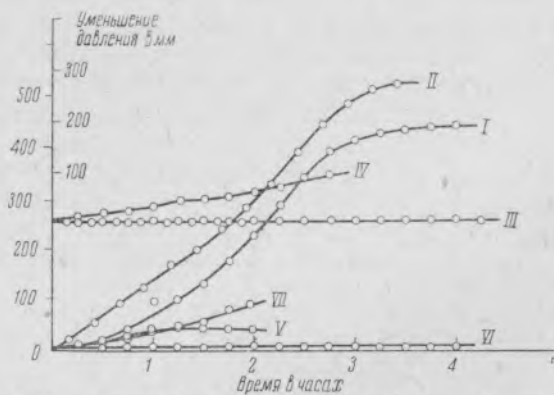
В табл. 1 приведены опыты со смесью ацетилена и этилена (2 : 3) в трубках с различными внутренними электродами. Стекло-ные электроды представляли собой трубочку или тонкостенный капилляр, наполненные ртутью, в которую погружался проводник, соединенный со вторичной обмоткой трансформатора Тесла. Они центрировались по оси разрядной трубки.

На фигуре показано изменение давления во времени в опытах с ацетиленом, этиленом и их смесью, проведенных в трубках с различными электродами.  $d$ —диаметр электрода в мм,  $D$ —диаметр разрядной трубки,  $v$ —ее объем.

На оси абсцисс отложено время в часах, на оси ординат—уменьшение давления в мм, т. е. разность между начальным давлением и давлением в момент отсчета. Как видно из фигуры, ацетилен легче полимеризуется, чем этилен, причем реакция идет лучше с металлическим электродом, особенно с платиновым. Таким образом материал электрода играет ясно выраженную каталитическую роль.

Таблица 1

№ п/п.	Электрод (материал и диаметр)	Длительность опыта в часах	Процент прореагировавшего ацетилена	Процент прореагировавшего этилена
1	Стекло, 3 мм . . .	6	13,5	6,7
2	Стекло, 1,5 мм . .	2,75	0,0	11
3	Платина, 0,65 мм .	4,4	100	100



$I$ — $C_2H_4$ , электрод—платина,  $d=0,65$  мм,  $D=30$  мм,  $v=340$  см<sup>3</sup>.  $II$ — $1C_2H_2+3C_2H_4$ , электрод—платина,  $d=0,65$  мм,  $D=30$  мм,  $v=340$  см<sup>3</sup>.  $III$ — $C_2H_2$ , электрод—стекло,  $d=1,5$  мм,  $D=30$  мм,  $v=430$  см<sup>3</sup>.  $IV$ — $1C_2H_2+1,4C_2H_4$ , электрод—стекло,  $d=1,5$  мм,  $D=30$  мм,  $v=430$  см<sup>3</sup>.  $V$ — $C_2H_2$ , электрод—стекло,  $d=3,5$  мм,  $D=30$  мм,  $v=594$  см<sup>3</sup>.  $VI$ — $C_2H_4$ , электрод—стекло,  $d=3,5$  мм,  $D=30$  мм,  $v=594$  см<sup>3</sup>.  $VII$ — $C_2H_2$ , электрод—медь,  $d=3,0$  мм,  $D=30$  мм,  $v=550$  см<sup>3</sup>.

В опытах, проводившихся в циркуляционной системе с разрядной трубкой диаметром 30 мм и объемом 340 см<sup>3</sup> и с платиновой проволокой толщиной 0,65 мм в качестве внутреннего электрода, газ из разрядной трубки проходил через ловушку, погруженную в дьюаровский сосуд с твердой углекислотой в петролейном эфире. Вымороженный продукт реакции представлял собою светложелтую, иногда почти бесцветную легкую жидкость. В одной из предыдущих работ (8) мы показали, что этилен в аналогичных условиях дает ацетилен, а также бутадиев. Поэтому представляло интерес выяснить, не образуется ли бутадиев- (1,3) при воздействии электроразрядов и на ацетилен. С этой целью легкая фракция конденсата (до 15°) переводилась в парообразное состояние и исследовалась на бутадиев при помощи малеинового ангидрида по методу Короткова (9).

В опытах с ацетиленом при длительности действия разряда, равной 45 мин., количество бутадиева в легкой фракции (до 15°) конденсата составляло 2,3%, а от исходного ацетилена 0,3%.

Исходный газ содержал 98% ацетилена [определение производилось щелочным раствором цианистой ртути (10)]. В каждом опыте его брали около 500 см<sup>3</sup>. Циркуляция производилась со скоростью 60 л газа в час.

Тяжелая часть жидкого конденсата при стоянии на воздухе темнела и затвердевала в бурое вещество, нерастворимое в органических растворителях.

Скорость реакции, наблюдаемая по контракции газа, а также выход бутадиева возрастала при прибавлении к ацетилену водорода и в особенности этилена.

Таблица 2

№ п/п.	Длительн. опыта в часах	Состав исходного газа, объемн. %				Состав газа после разряда и вымораживания, объемн. %				Прореагировало, %			Образовалось C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> % от прореаг. непредельных	% бутадиева в легкой фракции конденсата	% бутадиева от прореагировавших непредельных
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>			
1	1,5	43,1	0,0	52,0	0,0	23,2	0,0	44,0	—	70	—	38,6	—	4,1	0,7
2	3,0	28,5	30,1	27,1	0,0	25,1	15,4	38,5	4,2	39	64,4	0,0	9,5	8,2	1,7
3	1,0	55,0	42,0	0,0	0,0	31,1	1,8	42,3	8,0	53,0	96,6	50,4	9,4	12,5	2,6
4	0,6	39,1	57,6	0,0	0,0	23,4	8,0	35,0	9,1	27,5	86,0	57,9	15,0	8,0	1,2
5	0,9	26,0	71,3	0,0	0,0	22,5	8,0	46,9	10,0	26,7	90,5	64,0	11,4	18,0	2,0

В табл. 2 приведены примеры с этими смесями\*.

Как видно из табл. 2, смесь ацетилена и водорода дает 4,1%, а смеси ацетилена с этиленом—довольно значительное количество бутадиева в легкой фракции конденсата (до 18%). Процент прореагировавшего ацетилена, определенный из анализов исходного и полученного газов и разности давления до и после разряда в трубке, меньше, чем соответствующий

\* В табл. 1 и 2 процент прореагировавшего газа отнесен к исходному количеству данного газа, за исключением водорода, процент которого отнесен к сумме непредельных. В табл. 2 процент прореагировавшего водорода в N : 1 относится к исчезнувшему из газовой фазы водороду, а в N : 2—5—к вновь образовавшемуся. В состав прореагировавшего газа помимо компонентов, указанных в таблице, входил азот, накапливавшийся благодаря реакции и вымораживанию (исходный газ содержит 5—10% азота).

процент для этилена. Это не противоречит большей реакционной способности ацетилену (ср. выше), так как этилен, реагируя, дает ацетилен<sup>(8)</sup>.

Вторая часть нашей работы была посвящена реакциям ацетилену в электроразрядах в присутствии хлористого водорода и воды. В этих условиях наряду с обычной реакцией уплотнения ацетилену идут другие реакции с участием прибавленных веществ.

Был проведен опыт с ацетиленом при температуре 10° и давлении 722—661 мм Hg продолжительностью 105 мин. в статической системе со стенками реакционной трубки ( $D=30$  мм,  $v=340$  см<sup>3</sup> с платиновым электродом  $d=0,65$  мм), смоченными соляной кислотой (уд. вес 1,19). Продукты реакции, образовавшиеся в этом опыте, были растворены в хлороформе и обработаны малеиновым ангидридом. При этом было получено белое кристаллическое вещество с темп. пл. 174° и с молекулярным весом (по Расту) 211, содержащее хлор (качественная реакция). Это вещество представляет собой образующуюся при действии на хлоропрен малеинового ангидрида и дальнейшем омылении хлор-4-тетрагидро-1, 2, 3, 6-фталевую кислоту, впервые полученную американскими химиками<sup>(11)</sup>. По их данным ее темп. пл. 173—175°.

Таким образом в этих условиях получается хлоропрен. Насколько можно судить по литературе, получение хлоропрена в электрических разрядах—или электропрена—нами наблюдалось впервые. Можно думать, что хлоропрен, обычно получаемый каталитически воздействием соляной кислоты на винилацетилен<sup>(12)</sup>, и в данном случае образовался из винилацетилену, являющегося продуктом полимеризации ацетилену под действием электрического разряда.

Были проведены опыты с ацетиленом в присутствии соляной кислоты в аналогичных условиях, но в циркуляционной системе. При количестве исходного газа 2 160 см<sup>3</sup> и длительности действия разряда—4 часа было получено 23% бутадиену в легкой фракции, что составляло 0,4% от количества исходного газа. Тяжелая фракция (выше 15°) жидкого конденсата, запаянная в стеклянной ампулке, заполимеризовалась в твердое, упругое, но не растягивающееся вещество, имевшее запах хлоропрена. При стоянии на воздухе оно становилось хрупким.

При смачивании стенок разрядной трубки водой в продуктах реакции качественно был обнаружен ацетальдегид, который получается гидратацией ацетилену (аналогия с реакцией Кучерова).

Образование бутадиену и хлоропрена из ацетилену подтверждает схему, выдвинутую одним из нас для случая этилену<sup>(13)</sup>.

Образование бутадиену из ацетилену можно представить схемой, выдвинутой нами раньше в работе с этиленом<sup>(8)</sup> (схема IIa), с той лишь разницей, что первым звеном является столкновение активирующей частицы с молекулой ацетилену (а не с молекулой этилену):

1.  $\text{CH}\equiv\text{CH} + e' \rightarrow \text{CH}\equiv\text{C} + \text{H} + e$ ;
2.  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{C} + \text{H}_2$ ;
3.  $\text{CH}\equiv\text{C} + \text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}$ ;
4.  $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H}^*$ ;
5.  $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ ;
6.  $\text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H}$ .

\* Пользуемся случаем исправить опечатки в предыдущей работе<sup>(8)</sup>: в схеме IIa между реакциями 4) и 6) была пропущена реакция 5)  $\text{CH}\equiv\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H}$ , а правая часть реакции 4) должна быть  $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}$ .

Требуемый для этой реакции водород получается за счет крекинга ацетилен. Введение водорода или соединения, отщепляющего водород под действием разряда (например этилена), должно способствовать этой реакции, что действительно наблюдается на опыте. В приведенной схеме в качестве промежуточного звена фигурирует винилацетилен, из которого может получиться гидрированием бутадиен, а присоединением хлористого водорода—хлоропрен.

В присутствии этилена реакция может протекать помимо схем I, IIa и IIb<sup>(8)</sup> еще по следующей схеме:

1.  $\text{CH} : \text{CH} + e' \rightarrow \text{CH} : \text{C} + \text{H} + e;$
2.  $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} + \text{H}_2;$
3.  $\text{CH}_2 : \text{CH} + \text{CH} : \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH};$
4.  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H}.$

Таким образом исследовались реакции ацетилен и его смесей с другими веществами в высокочастотном электрическом разряде. В продуктах реакции обнаружены: в случае одного ацетилен и его смесей с водородом или этиленом—бутадиен, в случае ацетилен и соляной кислоты—хлоропрен, в случае ацетилен и воды—ацетальдегид.

Поступило  
27 II 1940.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> De Wilde, Ber., **7**, 357 (1874); Thénard, C. R., **78**, 219 (1874); M. Berthelot, Ann. Chim. phys., [5], **10**, 67 (1877); [6], **24**, 135—7 (1891); C. R., **111**, 471—2 (1890); **126**, 570 (1898); Schützenberger, C. R., **110**, 889—92 (1890); Jackson a. Northall-Laurie, Proc. Chem. Soc., **22**, 155 (1906); Losanitsch, Ber., **40**, 4656—66 (1907); Sitz. Akad. Wiss. Wien, **117**, 11b, 467—76 (1908); Bull. Soc. St. Buchar., **23**, 3—33 (1914); Chem. Abs., **11**, 254 (1917); Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., [5], **11**, 325 (1925); Jovitschitsch, Monatshefte, **29**, 1—14 (1908); Sitz. Akad. Wiss. Wien, **116**, 11b, 1241—54 (1907); Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., [5], **10**, 465 (1924), [5], **13**, 365—70 (1927). <sup>2</sup> Kaufmann, Ann. Chem., **417**, 34 (1918). <sup>3</sup> Mignonac et V. d. St. Aunay, C. R., **188**, 959—61 (1929). <sup>4</sup> Folmaru. Hirtz, Bull. Soc. Chim. France, [4], **49**, 684—702 (1931). <sup>5</sup> Linda. Schultze, Journ. Am. Chem. Soc., **53**, 3355 (1931). <sup>6</sup> Harkins a. Gans, Journ. Am. Chem. Soc., **52**, 5165—75 (1930). <sup>7</sup> А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус и Н. Г. Залогин, ЖФХ, **6**, 389—409 (1935). <sup>8</sup> А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус и Н. Г. Залогин, ДАН, **IV**, 132—137 (1934). <sup>9</sup> Коротков, Синт. каучук, № 4, 23 (1933). <sup>10</sup> Я. Т. Эйдус, Заводская лабор., № 8, 948—950 (1938). <sup>11</sup> Carothers, Williams, Collins a. Kirby, Journ. Am. Chem. Soc., **53**, 4203—25 (1931). <sup>12</sup> Н. Д. Зелинский и сотр., Синт. каучук, № 3, 4—6 (1932). <sup>13</sup> Я. Т. Эйдус, Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим., № 3, 748 (1938).