

А. Я. ЛАРИН и А. В. ФРОСТ

**ПРЕВРАЩЕНИЕ КЕТОНОВ НАД АКТИВНЫМИ  
АЛЮМОСИЛИКАТАМИ***(Представлено академиком С. С. Наметкиным 18 XI 1947)*

Как уже сообщалось нами <sup>(1)</sup>, ацетон в контакте с активными алюмосиликатами превращается в изобутилен и уксусную кислоту. Одновременно образуются и продукты его конденсации: мезитилен, форон и окись мезитила. Интересно выяснить действие этого типа катализаторов и на кетоны других гомологических рядов углеводородов.

Исследованию подверглись: окись мезитила, метилэтилкетон, пинаколин, циклогексанон, ацетофенон и бензофенон. Катализатором служил активный алюмосиликат, примененный нами в предыдущей работе <sup>(2)</sup>.

Опыты проводились в паровой фазе при многократной циркуляции кетона через катализатор (ацетофенон и бензофенон пропускались через катализатор один раз). Для проведения опытов служили аппаратура и методика работы, описанные в <sup>(1)</sup>. Катализатор регенерировался продувкой воздуха при температуре 450—500° С. В опытах с высококипящими кетонами (окись мезитила, циклогексанон, бензофенон) катализатор перед регенерацией обрабатывался в аппарате Сокслета ацетоном или серным эфиром для удаления огложившихся на нем смол и адсорбированных продуктов реакции.

Жидкие продукты превращения перегонялись на ректификационной колонке эффективностью около 12 теоретических тарелок. Для фракций катализатора определялись удельный вес, коэффициент преломления и иодное число методом Маргошеса. В отдельных случаях фракции, соответствующие предполагаемым высшим кетонам (например форону), переводились в сеникарбазоны, для которых определялась точка плавления. Газообразные продукты реакции подвергались анализу на приборе ВТИ. Кислоты из промывных вод катализаторов выделялись и идентифицировались в виде серебряных солей\*.

Результаты каталитического превращения кетонов приводятся ниже.

Окись мезитила. Продуктами превращения окиси мезитила являлись: вода, уксусная кислота, изобутилен и не растворимый в воде катализат, представляющий в основном продукты конденсации (табл. 1).

В отдельных фракциях отмытого от уксусной кислоты катализата было установлено наличие диизобутилена, мезитилена и форона (табл. 2, А).

Метилэтилкетон. В результате опытов с метилэтилкетонам (табл. 3) было установлено образование воды, уксусной кислоты, пропионовой кислоты и не растворимого в воде катализата.

В продуктах опытов, проведенных при температуре 250°, обнаружены главным образом уксусная кислота (серебра в соли после прокаливания 64,59%) и 3-метилпентен-2 (табл. 2, Б). Опыты, проведенные при 400°, дали главным образом пропионовую кислоту (серебра в соли после прокаливания 59,69%) и 2-метилбутен-1 (табл. 2, Б).

\* В аналитической работе принимали участие О. Н. Желенина и А. И. Антонова.

Условия опыта		Образовалось в % по весу к окиси мезитила				Моли $C_4H_8$ на мо. в $CH_3COOH$	Свойства не растворимого в воде катализата			
температура в °C	время	газ	$iC_4H_8$	уксусн. к-та	не раств. в воде		$d_4^{20}$	иодное число	C, %	H, %
200	4 ч.	17,6	10,5	14,3	30,2	0,80	0,8908	30,2	—	—
230	2 ч.	17,0	12,8	13,0	16,4	1,05	—	35,3	—	—
260	1 ч. 15 м.	28,3	23,2	20,9	—	1,19	0,8869	—	—	—
260*	1 ч. 15 м.	41,2	32,3	31,7	8,0	1,09	0,8928	29,3	87,8	10,8

\* Опыт проведен в присутствии воды (25% по весу на кетон).

Таблица 2

	Т. кип. в °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	% углерода	% водорода
A. Фракция . . . . .	100—110	0,724	—	84,11	14,21
Дизобутилен . . . . .	102—104	0,720	—	85,7	14,3
Фракция* . . . . .	164—166	0,8687	1,4952	—	—
Мезитилен . . . . .	164	0,8653	1,4991	—	—
Фракция** . . . . .	195—198	0,8796	1,4984	—	—
Форон . . . . .	197	0,8776 (29°)	1,4949 (29°)	—	—
B. Фракция . . . . .	30—33	0,6435	1,3791	84,97	14,13
2-метилбутен-1 . . . . .	31	0,6504	1,3785	85,71	14,29
Фракция . . . . .	65—69	0,7022	1,3951	—	—
3-метилпентен-2 . . . . .	68	0,6956	1,4002	—	—
V. Фракция . . . . .	80—83	0,8036	1,4460	87,45	12,35
Циклогексен . . . . .	80	0,8088	1,4465	87,82	12,18

\* Т. пл. нитропродукта 85—86°.

\*\* Т. пл. семикарбазона 185°.

Таблица 3

Условия опыта		Образовалось в вес. % к исходному кетону				Состав газа в объемн. %				
температура в °C	время	газ	нерас-творим. в воде	кислота из расчета		$CO_2$	$iC_4H_8$	$C_2H_6$ п.С.Н. <sub>3</sub>	$C_2H_4$	Продельные $CO_2$ , H <sub>2</sub> (по разности)
				на уксусную	на пропионовую					
250	3 ч.	нет	22,5	18,1	22,5	—	—	—	—	—
250*	8 ч.	1,9	40,0	24,4	30,1	4,3	21,5	12,3	3,1	58,9
300	1 ч.	нет	15,0	18,3	23,4	—	—	—	—	—
400	2 ч. 30 м.	28,1	32,5	32,8	40,4	26,9	48,7	5,3	8,0	11,1

\* Опыт проведен в присутствии воды (25% к весу кетона).

Пинаколин при температуре 310° претерпевает глубокое превращение с образованием заметных количеств легких и тяжелых продуктов (табл. 4), природа которых пока еще не установлена.

Таблица 4

Условия опыта		Образовалось в вес. % к пинаколину			Продукты превращения в вес. % к катализату		Состав газа в объемн. %				
температура в °С	время	катализат	газ	вода	Продукты превращения в вес. % к катализату		CO <sub>2</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> nC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	предельные H <sub>2</sub> CO (по разности)
					легче пинаколина	тяжелее пинаколина					
225	2 ч.	80,0	7,4	3,6	3,9	9,8	2,1	46,5	14,3	—	37,1
260	2 ч.	42,2	7,7	12,8	8,1	63,5	5,7	35,2	8,0	0,2	50,0
310	1 ч. 30 м.	42,5	13,0	17,5	11,7	84,7	2,3	38,6	7,1	0,9	51,2

Фракции катализата характеризуются довольно высокими иодными числами порядка 150—200, что заставляет предполагать наличие в них продуктов полимеризации.

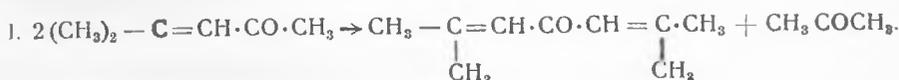
Циклогексанон при температуре 230° и продолжительности опыта 2 часа дал 30% катализата, 11,9% воды и 48,8% смолы, экстрагированной из катализатора. В указанных условиях газообразование было весьма незначительным. Разгонкой катализата была выделена фракция с т. кип. 80—83° в количестве 2,6%, которая по своим константам и элементарному составу соответствовала циклогексену (табл. 2, В). Были выделены также кристаллы с т. пл. 222—224°, являющиеся, по видимому, продуктом конденсации циклогексанона (т. пл. додекагидрогрифенилена 224°).

Ацетофенон, пропущенный над катализатором при 200° в течение 15 мин., дал около 65% катализата и воды (по весу к взятому ацетофенону). Из катализата были выделены кристаллы бензойной кислоты, которые после очистки возгонкой имели т. пл. 121—122° (т. пл. бензойной кислоты 121°). Элементарный анализ: углерода 68,7%, водорода 4,83%.

Бензофенон пропускался над катализатором при 310° в течение 30 мин. Получилось катализата 68% (к весу бензофенона). Из катализата выделена фракция 79—81° в количестве 7,3%, по константам и свойствам ( $d_4^{20}=0,8700$ ,  $n_D^{20}=1,5010$ ) отвечающая бензолу. При нитровании выделен нитробензол. Смесью Каттвинкеля сульфировалась 100%.

Полученные результаты указывают, что при превращении кетонев над использованным алюмосиликатом (другие активные алюмосиликаты, как показали наши не приведенные в статье опыты, ведут себя так же) осуществляются следующие реакции.

Для окиси мезитила

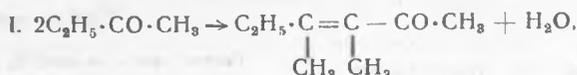


или

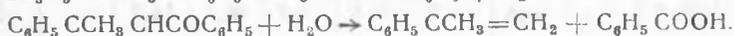


Вода здесь появляется, если ее не вводить в систему, в результате дегидратационной конденсации ацетона I.

Для метилэтилкетона



Для ацетофенона



Судя по наличию реакции образования бензойной кислоты из ацетофенона можно думать, что реакции превращения этого типа кетонов идут главным образом по приведенным схемам, а не через образование кетоенов, которое невозможно для превращения ацетофенона.

Однако отметим, что распад окиси мезитила или аналогичного ей промежуточного продукта (см. метилэтилкетон) может в некоторых случаях идти и через соответствующие кетены.

Поступило  
18 XI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Я. Ларин и А. Ф. Фрост, ДАН, 54, № 5 (1946). <sup>2</sup> А. Я. Ларин, Д. И. Орочко и А. Ф. Фрост, Нефтяное хозяйство, 24, № 12, 21 (1946).