

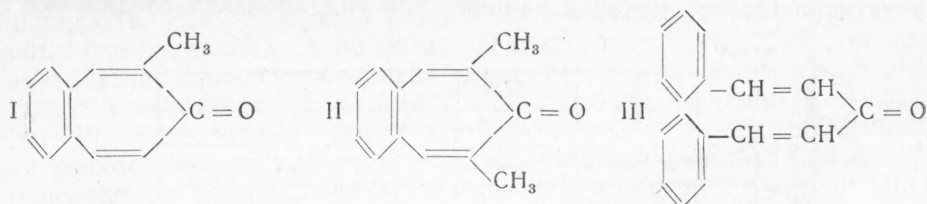
М. Е. ВОЛЬПИН и А. Ф. ПЛАТЭ

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
СЕМИЧЛЕННЫХ ДВУНЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ. ДЕЗАКТИВАЦИЯ  
ДВОЙНОЙ СВЯЗИ КЕТОННОЙ ГРУППЫ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 XII 1949)

В работах С. В. Лебедева и А. И. Якубчик (1) исследовалась каталитическая гидрогенизация диеновых систем с сопряженными двойными связями, причем были установлены закономерности этого процесса. Б. А. Казанским с сотр. (2) на примере ряда фульвенов  $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$  была изучена гидрогенизация системы трех скрещенных двойных связей  $\begin{matrix} \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \end{matrix} \text{C}=\text{C}$ .

В настоящей работе исследовалась кинетика каталитического гидрирования в присутствии как платиновой, так и палладиевой черни циклических  $\alpha$ ,  $\beta$ -двунепредельных кетонов (дивинилкетонов), содержащих систему трех скрещенных двойных связей — двух этиленовых и одной карбонильной  $\begin{matrix} \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \end{matrix} \text{C}=\text{O}$ . В качестве объектов были взяты циклические кетоны 4-метил- и 4,6-диметил-1,2-бензоциклогептатриен-(1, 3, 6)-он-(5) (I и II):



где этиленовые связи не только скрещены с карбонилем, но и сопряжены друг с другом через бензольное кольцо. Эти трудно доступные вещества были получены пятистадийным синтезом по методу Тиле и Вейца (3). Для сравнения в качестве алифатической системы близкой структуры был взят дибензальацетон III. Гидрирование таких алифатических дивинилкетонов, как показали работы Пааля (4), И. Н. Назарова и М. В. Куварзиной (5) и др., протекает аналогично гидрированию соединений, содержащих изолированные двойные связи.

При изучении процесса гидрирования были сняты кинетические кривые, выражающие зависимость скорости поглощения водорода от времени. Гидрирование проводилось водородом при атмосферном давлении. Кетон в количестве 0,3—0,4 г в растворе 10 мл этилового спирта и 0,1 г платиновой или палладиевой черни помещались в стеклянную

утку. Реакция велась при механическом взбалтывании на качалке с числом качаний около 400 в минуту. Количество поглощенного водорода измерялось газовой бюреткой с делениями на 0,2 мл.

Из сравнения полученных кинетических кривых гидрирования кетонов I и II (рис. 1) видно, что введение второй метильной группы в кетон сказалось лишь на скорости гидрирования, но не изменило

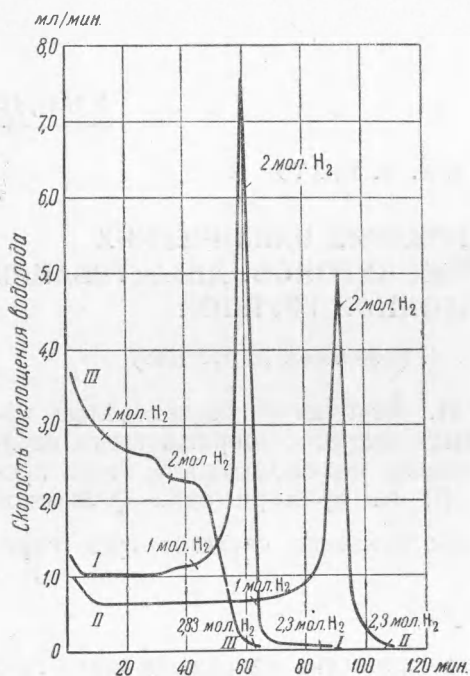


Рис. 1. Гидрирование метилбензоциклогептатриенона (I), диметилбензоциклогептатриенона (II) и дибензальацетона (III) на Pd-катализаторе

общей картины процесса. Несмотря на одинаковый характер кривых гидрирования как в присутствии платинового, так и в присутствии палладиевого катализатора (рис. 1 и 2), последний обладает значительно большей селективностью в отношении присоединения водорода, скорость гидрирования в присутствии палладия больше и все особенности кривых выражены гораздо ярче.

Наиболее интересной особенностью гидрирования производных бензоциклогептатриенонов I и II является, во-первых, сравнительно малая начальная скорость гидрирования (первый участок кривой) и, во-вторых, резкое возрастание скорости реакции после присоединения 1—15 мол. водорода. На палладиевом катализаторе скорость поглощения второй молекулы водорода достигает более чем 700% первоначальной (рис. 1, кривая I). Столь резкие максимумы на кривых гидрирования

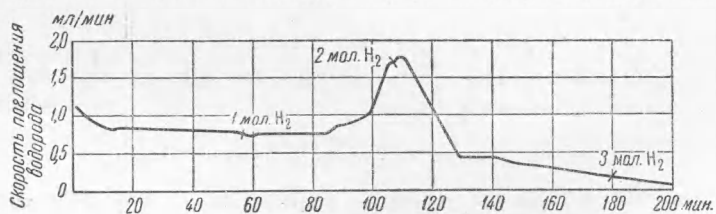
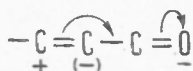


Рис. 2. Гидрирование метилбензоциклогептатриенона (I) на Pt-катализаторе

встречаются при гидрировании производных ацетилена (при переходе от гидрирования тройной связи к гидрированию двойной), однако они не наблюдались никогда раньше при гидрировании соединений с

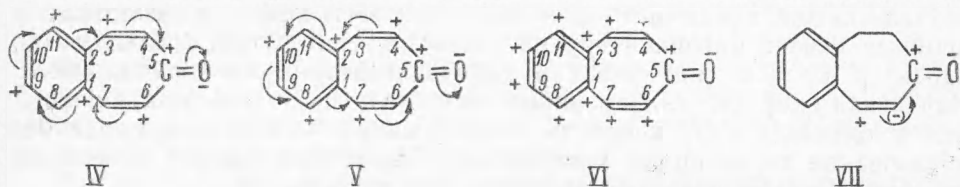
двойными связями. Обычно даже переход от гидрирования сопряженной двойной связи к гидрированию изолированной вызывает лишь незначительное увеличение скорости гидрирования. Необычной является также малая скорость присоединения первой молекулы водорода. Она значительно ниже, чем в случае гидрирования других непредельных той же степени замещения. Так, скорость гидрирования триметилэтилена примерно в 6 раз, а окиси мезитила в 12 раз больше, чем в нашем случае. Это становится тем более удивительным, если учесть хорошо известный факт, что этиленовая связь

$\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кетонов обладает повышенной активностью и обычно присоединяет водород с повышенной скоростью (<sup>6,7</sup>). Такая активация двойной связи является следствием ее поляризации в результате сопряжения ее с карбонилем



Однако в изученном нами случае циклических дивинилкетонов сопряжение с карбонилем не повышает, а значительно снижает скорость гидрирования. Пониженная скорость присоединения первой молекулы водорода, конечно, могла бы быть объяснена сопряжением кратных связей в цикле, однако это не может быть основной причиной столь необычной кинетики присоединения водорода. На это указывает сравнение с кинетикой гидрирования фульвенов (<sup>2</sup>) и дибензальацетона (см. ниже).

Объяснение можно найти в характере влияния карбонила на кратные связи в цикле. Влияние карбонила распространяется, как известно, по цепи сопряженных двойных связей. В результате этого мы имеем сдвиг электронов в каждой двойной связи (IV, по часовой



стрелке) и чередующийся положительный заряд на углеродных атомах 5, 3, 11, 9, 1 и 6. Совершая аналогичный обход против часовой стрелки, мы убедимся (V), что положительно заряженными оказываются С-атомы 5, 7, 8, 10, 2, 4. Таким образом, все углеродные атомы циклической системы имеют некоторые небольшие положительные заряды за счет компенсирующего отрицательного заряда на кислороде. Итак, карбонил в такой циклической системе вызывает не обычную активацию, а общий сдвиг электронов к кислороду, циклическую дезактивацию непредельной молекулы кетонной группой. Это дает такую (качественную) картину распределения зарядов в молекуле (см. VI). Естественным следствием циклической дезактивации является резкое уменьшение скорости гидрирования двойных связей. При переходе же к дигидропроизводным VII в результате присоединения первой молекулы  $\text{H}_2$  появляется обычная активированная связь  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельного кетона, скорость гидрирования которой весьма велика.

Подтверждением наличия такого влияния кетонной группы на непредельную циклическую молекулу может служить также то, что характеристическая частота кетонной группы в спектре комбинационного рассеяния света\* соединения II  $\nu = 1617\text{-}1628 \text{ см}^{-1}$  (дуплет) оказалась значительно сниженной по сравнению даже с ароматическими кетонами (бензофенон  $1658 \text{ см}^{-1}$ ; ацетон  $1706 \text{ см}^{-1}$ ), что указывает на чрезвычайно сильное сопряжение карбонила с остальной молекулой.

Прямым следствием предполагаемого нами необычного расположения зарядов в бензоциклогептатриеновых кетонах I и II должен быть

\* Определено П. А. Акишиным, которому выражаем нашу благодарность.

большой дипольный момент этих соединений. Действительно, оказалось, что эти кетоны обладают самыми большими дипольными моментами \* из известных для кетонов без подающих электроны заместителей:

	$\mu$	$\Delta\mu$ (увеличение по сравнению с ацетоном)
Метилбензоциклогептатриенон I . . . . .	4,25	1,45
Диметилбензоциклогептатриенон II . . . . .	3,7	0,9
Дибензальацетон III . . . . .	3,3	0,5
Бензофенон . . . . .	3,2	0,4
Ацетон . . . . .	2,8	—

Столь большой дипольный момент кетонов I и II является прямым подтверждением наличия эффекта циклической дезактивации двойных связей кетонной группой.

Наконец, подтверждением наших выводов должно было быть изучение кинетических кривых гидрирования на палладиевой черни дибензальацетона III, система скрещенных связей которого сходна с таковой в бензоциклогептатриеновых кетонах I и II, с тем различием, что в дибензальацетоне этиленовые двойные связи не сопряжены друг с другом, а в бензоциклогептатриеновых кетонах они сопряжены через бензольное кольцо. Отсутствие такого сопряжения в дибензальацетоне исключает для него возможность эффекта дезактивации двойных связей кетонной группой. Действительно (рис. 1, кривая III), характер кривой гидрирования дибензальацетона совершенно иной. Начальная скорость гидрирования значительно (в 3—4 раза) больше, чем в кривых I и II, скорость гидрирования падает во времени без образования характерных максимумов. Дипольный момент дибензальацетона III также значительно ниже, чем кетонов I и II.

Таким образом, наличие кетонной группы в циклических сопряженных системах вызывает эффект циклической дезактивации двойных связей, выражающийся как в химических, так и в физических свойствах соединений.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
3 XII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Лебедев и А. И. Якубчик, ЖРХО, 59, 981 (1927); 60, 793 (1928); 61, 551 (1929). <sup>2</sup> Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и К. М. Гнатенко, ЖОХ, 6, 1593 (1936); Б. А. Казанский и Г. Т. Татевосян, ЖОХ, 8, 1281 (1936); 9, 2248 (1939); Б. А. Казанский и Ф. Н. Гаханов, ДАН, 64, 521 (1949). <sup>3</sup> J. Thiele u. E. Weitz, Lieb. Ann., 377, 1 (1910). <sup>4</sup> C. Paal, Ber., 45, 2291 (1912). <sup>5</sup> И. Н. Назаров и М. В. Куварзина, ЖОХ, 18, 1328 (1948). <sup>6</sup> С. В. Лебедев, Избр. тр., 1938, стр. 292. <sup>7</sup> J. W. Kern, R. L. Shriner and R. Adams, Journ. Am. Chem. Soc., 47, 1147 (1925).

\* Измерение дипольных моментов соединений I, II и III произведено в лаборатории чл.-корр. АН СССР Я. К. Сыркина, которому пользуемся случаем выразить нашу благодарность.