

Х. М. МИНАЧЕВ и Н. И. ШУЙКИН

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЦИКЛЕНОВ И АЛКЕНОВ НА НИЗКОПРОЦЕНТНОМ ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 17 II 1950)

В предыдущих работах (^{1, 2}) мы уже сообщали о замечательных гидрирующих и дегидрирующих свойствах активированного угля с малым содержанием платины. В упомянутых сообщениях было показано, что катализаторы, содержащие от 4 до 0,1% платины на активированном угле, весьма мало отличаются по своей первоначальной высокой активности и обладают практически одинаковыми свойствами как при проведении реакции гидрирования бензольного ядра, так и при дегидрировании гексаметиленового цикла. В этих же работах были приведены некоторые структурные особенности этих катализаторов, установленные рентгенографическим методом.

При дальнейшем исследовании представлялось интересным проследить за гидрирующими свойствами таких катализаторов в отношении цикленов и алкенов.

Поставленные опыты показали, что 0,5% платинированный уголь весьма эффективно гидрирует 1-метилциклопентен-1, 1-этилциклопентен-1, октен-1 и 2,2,3-триметилбутен-3.

Так, при 140° 1-этилциклопентен-1 при пропускании его над этим катализатором с объемной скоростью 0,36 в сильном токе водорода полностью гидрируется в этилциклопентан, а 1-метилциклопентен-1 при 110° нацело превращается в метилциклопентан; октен-1 при 140° сполна гидрируется в *n*-октан; наконец, 2,2,3-триметилбутен-3 при 120° — в 2,2,3-триметилбутан.

Таким образом, платинированный уголь, содержащий всего 0,5% платины, с большим успехом может применяться для целей гидрирования цикленов и алкенов.


Экспериментальная часть


Гидрирование углеводородов проводилось в стеклянной трубке, помещенной в электропечь с терморегулятором. Температура измерялась термопарой, находящейся в зоне катализатора. Гидрируемое вещество вводилось в трубку равномерно из автоматической бюретки. Катализат собирался в приемнике, охлаждаемом льдом с солью. Стеклянная трубка имела внутренний диаметр 18 мм, длина слоя катализатора в трубке 20 см, вес катализатора 8,89 г, объем его 50 мл. В этом количестве катализатора содержалось 0,049 г платины. Перед опытами свежеприготовленный катализатор восстанавливался в токе электролитического водорода при 250° в течение 6 час.

Октен-1 был приготовлен дегидратацией первичного октилового спирта в контакте с окисью алюминия при 350°; полученный углево-

дород обладал следующими свойствами: т. кип. 120—121,5° (756 мм), $n_D^{20} = 1,4098$; $d_4^{20} = 0,7131$; MR_D найдено 38,40, MR_D вычислено 38,67.

1-этилциклопентен-1 и 1-метилциклопентен-1 были приготовлены дегидратацией соответствующих третичных спиртов в условиях нагревания их в присутствии иода с одновременной отгонкой образующегося циклена. Полученные углеводороды обладали, после соответствующей обработки и перегонки над натрием, следующими свойствами:

 — C_2H_5 : т. кип. 106,5—108° (760 мм); $n_D^{20} = 1,4430$; $d_4^{20} = 0,7968$; MR_D найдено 31,94, MR_D вычислено 31,86.

 — CH_3 : т. кип. 74,5—75,5° (758 мм); $n_D^{20} = 1,4325$; $d_4^{20} = 0,7782$; MR_D найдено 27,35, MR_D вычислено 27,24.

Константы полученных углеводородов хорошо согласуются с описанными в литературе (^{3, 4}).

2,2,3-триметилбутен-3 получался дегидратацией 2,2,8-триметилбутанола-3 в присутствии кристаллического иода и имел следующие свойства: т. кип. 79—81° (758 мм); $n_D^{20} = 1,4040$; $d_4^{20} = 0,7089$.

Гидрирование 1-этилциклопентена-1. 1-этилциклопентен-1 (115,7 г) проведен в избыточном токе водорода в контакте с 0,5% платинированным углем с объемной скоростью 0,36 при 140°. При этом было получено 112,4 г катализата, который при перегонке над натрием при 758 мм полностью перешел в пределах 103,5—103,9°; перегнаный катализат обладал следующими свойствами: $n_D^{20} = 1,4196$; $d_4^{20} = 0,7634$; MR_D найдено 32,57, MR_D вычислено 32,33.

Литературные данные для констант этилциклопентана следующие (⁵): т. кип. 103,4°; $n_D^{20} = 1,4197$; $d_4^{20} = 0,7657$.

Следовательно, уже при однократном пропускании 1-этилциклопентена-1 в указанных выше условиях происходит полное гидрирование его.

Гидрирование октена-1. 14,8 г октена-1 было проведено в избытке водорода при 145° над тем же катализатором с объемной скоростью 0,28. В результате было получено 12,3 г катализата, который почти не реагировал с щелочным 1% раствором перманганата, перешел при перегонке над натрием в интервале 124,5—125,3° (758 мм) и обнаружил следующие свойства: $n_D^{20} = 1,3974$; $d_4^{20} = 0,7027$; MR_D найдено 39,06, MR_D вычислено 39,14. Таким образом, октен-1 в контакте с 0,5% платинированным углем в указанных условиях нацело превращается в *n*-октан уже при однократном проведении над катализатором.

Гидрирование 1-метилциклопентена-1. 1-метилциклопентен-1 в количестве 21,5 г был проведен в токе водорода при 110° с объемной скоростью 0,32 над тем же катализатором.

Полученный при этом в количестве 19,2 г катализат при перегонке над натрием перешел при 71,6° (753 мм) и обнаружил следующие свойства: $n_D^{20} = 1,4089$; $d_4^{20} = 0,7482$; MR_D найдено 27,55, MR_D вычислено 27,71.

Литературные данные (⁶) для констант метилциклопентана следующие: т. кип. 71,0—71,9° (760 мм); $n_D^{20} = 1,4096$, $d_4^{20} = 0,7472$.

Гидрирование 2,2,3-триметилбутена-3. Исходный углеводород в количестве 47,6 г был проведен в токе водорода при 120° над тем же 0,5% Pt-углем с объемной скоростью 0,27. Катализат в количестве 44,8 г при перегонке над металлическим натрием при 750 мм полностью перешел в пределах 80,0° и имел следующие свойства: $n_D^{20} = 1,3890$; $d_4^{20} = 0,6900$; MR_D найдено 34,28, MR_D вычислено 34,52.

Литературные данные ⁽⁷⁾ для 2,2,3-триметилбутана следующие: т. кип. 80,9°; $n_D^{20} = 1,3894$; $d_4^{20} = 0,6901$.

Результаты, полученные с алкенами и цикленами, показывают, что 0,5% платинированный уголь может применяться для эффективного гидрирования открытых и циклических непредельных углеводородов по проточному методу.

Авторы выражают глубокую благодарность своему учителю акад. Н. Д. Зелинскому за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, **62**, 497 (1948). ² А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, **67**, 287 (1949). ³ G. Chavanne et L. de Vogel, Bull. Soc. chim. Belg., **37**, 141 (1928). ⁴ W. Huckel, K. Kumetatu, H. Severin, Lieb. Ann., **518**, 184 (1935). ⁵ М. Б. Турова-Поляки З. Макаева, ЖОХ, **9**, 1279 (1939). ⁶ М. Б. Турова-Поляки и Н. Б. Барановская, ЖОХ, **9**, 429 (1939). ⁷ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, **1**, 46, N. Y., 1939.