

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и И. Е. ГРУШКО

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ

Как было показано Б. А. Казанским и Г. Т. Татевосяном^(1, 2), в присутствии платиновой черни из углеводородов общей формулы $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} > C = C \begin{matrix} R''' \\ H \end{matrix}$ гидрируется быстрее всего 1-метил-2,2-диэтилэтилен, а затем, по мере того как в качестве заместителей в углеводороды такого строения вводятся одна, две или, наконец, три фенильных группы, присоединение водорода происходит со все уменьшающейся скоростью. Бинарные смеси 1-метил-2,2-диэтилэтилена с каждым из таких фенилированных углеводородов гидрируются не селективно в общепринятом смысле этого слова, хотя водород между компонентами смеси распределяется неравномерно, и притом тем неравномернее, чем более фенилирован второй компонент. Так, трифенилэтилен в равномолекулярной смеси с 1-метил-2,2-диэтилэтиленом присоединяет в присутствии платины всего только 15% из общего количества водорода, если прервать гидрирование смеси после поглощения одной молекулы водорода.

В присутствии палладиевой черни скорость гидрирования метилдиэтилэтилена остается приблизительно такой же, как и в присутствии платины. Диметилфенилэтилен и метилдифенилэтилен гидрируются значительно быстрее, чем в присутствии платины, причем скорость намного превосходит скорость гидрирования метилдиэтилэтилена. Медленнее всех присоединяет водород трифенилэтилен, однако все же значительно быстрее, чем с платиной. Сравнительные опыты гидрирования перечисленных трехзамещенных этиленов в присутствии платиновой и палладиевой черни проводились в одинаковых экспериментальных условиях.

При присоединении 50% водорода в присутствии палладия к равномолекулярным бинарным смесям метилдиэтилэтилена с моно-, ди- и трифенилированными этиленами наблюдается довольно значительная селективность; в первых двух бинарных смесях 94—96% присоединявшегося водорода расходовались на фенилированный этилен, в третьей смеси 84—87%. Оставшийся непрогидрированным метилдиэтилэтилен присоединяет далее водород с очень малой скоростью — значительно меньшей, чем в индивидуальном виде. Из всего сказанного следует предположение, что активные центры палладия блокируются преимущественно углеводородами, содержащими бензольное ядро, что приводит к снижению активности катализатора по отношению к метилдиэтилэтилену. Специальными опытами подтверждена справедливость такого предположения и показано, что скорость гидрирования олефина, например нонена-4, значительно снижается при добавлении в спиртовой раствор его бензола. Добавление более сложных ароматических углеводородов, например изобутилбензола, оказывает еще более сильное замедляющее действие.

Таким образом в проявлении избирательности при каталитическом гидрировании смесей этиленовых углеводородов играет роль не только их строение (число заместителей у углеродов, связанных двойной связью, по Лебеву), но и природа этих заместителей, а также природа катализаторов.

С этой точки зрения было интересно выяснить, как будут вести себя перечисленные выше этиленовые углеводороды, а также их бинарные смеси в присутствии катализатора скелетного никеля, который в других случаях проявляет избирательное действие в реакциях гидрирования, подобное палладию.

Оказалось, что скелетный никель ведет себя и в описываемых реакциях подобно палладию. В присутствии скелетного никеля с наибольшей скоростью гидрировался 1,1-диметил-2-фенилэтилен; начальная скорость его гидрирования 10—12 мл в $\frac{1}{2}$ мин., т. е. значительно большая, чем в присутствии платины, и почти такая же, как в присутствии палладия.

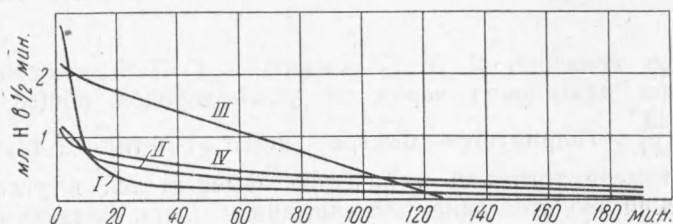


Рис. 1

Характер кинетической кривой также аналогичен характеру кривой гидрирования в присутствии палладия.

При переходе к углеводородам с двумя и тремя ароматическими заместителями наблюдалось резкое падение скорости гидрирования. Средняя начальная скорость гидрирования 1-метил-2,2-дифенилэтилена 1—2 мл в $\frac{1}{2}$ мин., т. е. более того, что было найдено при гидрировании этого углеводорода в присутствии платины, но менее, чем в присутствии палладия. Скорость гидрирования трифенилэтилена в присутствии никеля оказалась близкой к скорости гидрирования 1-метил-2,2-дифенилэтилена в присутствии того же катализатора. Таким образом, в присутствии никеля с накоплением ароматических заместителей происходит снижение скорости реакции, как и в присутствии платины и палладия. Трехзамещенные этилены с алифатическими заместителями (1-метил-2,2-диэтилэтилен и триметилэтилен) гидрировались, как и в присутствии палладия, с наименьшей скоростью.

Гидрированию в присутствии никеля подвергались также следующие бинарные смеси: 1) 1-метил-2,2-диэтилэтилен — 1-метил-2,2-дифенилэтилен; 2) 1-метил-2,2-диэтилэтилен — трифенилэтилен; 3) 1,1-диметил-2-фенилэтилен — трифенилэтилен. Во всех трех случаях, как показал анализ продуктов гидрирования на 50%, присоединение водорода происходило избирательно. В первой смеси 96,8% одной молекулы водорода израсходовалось на гидрирование 1-метил-2,2-дифенилэтилена; во втором 83,7% на гидрирование трифенилэтилена; в третьем 93,1% водорода присоединилось к 1,1-диметил-2-фенилэтилену.

Таким образом, в первых двух случаях избирательность гидрирования в присутствии скелетного никеля носит такой же характер, как и в присутствии палладия, и объясняется, повидимому, теми же причинами; в третьем случае избирательное присоединение водорода к одному компоненту смеси может быть объяснено резкой разницей в скоростях гидрирования обоих углеводородов.

Гидрирование индивидуальных углеводородов в присутствии скелетного никеля. а) 1-метил-2,2-диэтилэтилен получался дегидратацией триэтилкарбинола, синтезированного действием бромистого этилмагния на этиловый эфир пропионовой кислоты (3, 4). Т. кип. 94—96° (758 мм); n_D^{20} 1,4120; d_4^{20} 0,7154; MR_D 34,02, вычислено для C_7H_{14} (F_1) 34,06.

0,9856 г углеводорода (0,1 моля) растворялись в 80 мл этилового спирта и к раствору добавлялось 0,38 г никеля (23°, 755 мм). Поглощено 114,3 мл водорода, вычислено 243 мл; ввиду медленности поглощения H_2 опыт не был закончен (кривая гидрирования I на рис. 1).

б) Триметилэтилен получался дегидратацией изоамилового спирта в присутствии алюмосиликатного катализатора при 340—370° и разгонкой смеси образовавшихся углеводородов. Т. кип. 37—38° (758 мм), d_4^{20} 0,6586.

0,7580 г (0,0108 моля) триметилэтилена растворялись в 85 мл спирта и гидрировались в присутствии 0,35 г никеля (22°, 753 мм). Должно было

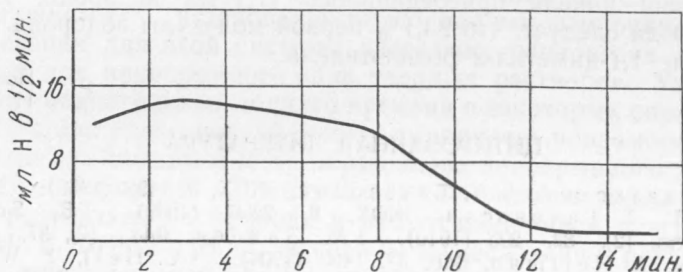


Рис. 2

поглотиться 264 мл водорода; после поглощения 114,5 мл опыт прекращен ввиду крайней медленности реакции гидрирования (кривая гидрирования II на рис. 1).

в) 1-метил-2,2-дифенилэтилен получался дегидратацией 1,1-дифенилпропанола-1, полученного действием бромистого этилмагния на бензофенон (5). Т. пл. 51°.

2,0003 г (0,0103 моля) углеводорода в 75 мл спирта гидрировались в присутствии 0,35 г никеля (22°, 755,2 мм). Поглощено 255 мл водорода, вычислено 254,2 мл (кривая гидрирования III на рис. 1).

г) Трифенилэтилен получался дегидратацией дифенилбензилкарбинола, синтезированного действием хлористого бензилмагния на бензофенон (6). Т. пл. 69,0°.

2,1366 г (0,0083 моля) углеводорода растворялись в 80 мл спирта и гидрировались в присутствии 0,33 г никеля (22°, 762 мм). Поглощено 205,9 мл водорода, вычислено 201,4 мл (кривая IV на рис. 1).

д) 1,1-диметил-2-фенилэтилен получался дегидратацией изопропилкарбинола, синтезированного из бромистого изопропилмагния и бензальдегида (7). Т. кип. 187—190° (760 мм); n_D^{20} 1,5265; d_4^{20} 0,8994; MR_D 45,09, вычислено 44,31.

1,3102 г (0,0099 моля) углеводорода растворялись в 85 мл этилового спирта и гидрировались в присутствии 0,33 г никеля (23,2°, 755 мм). Поглощено 240,6 мл водорода; в условиях опыта должно поглотиться 240 мл (кривая гидрирования на рис. 2).

Гидрирование бинарных смесей в присутствии скелетного никеля. а) 0,8996 г (0,0088 моля) 1-метил-2,2-диэтилэтилена и 1,8076 г (0,009 моля) 1-метил-2,2-дифенилэтилена растворя-

лись в 80 мл спирта и гидрировались в присутствии 0,35 г никеля (22°, 749 мм).

Поглощено 229 мл водорода, катализатор отфильтрован, метилдиэтилэтилен и 3-этилпентан отогнаны со спиртом. К остатку прибавлено 50 мл спирта и 0,4 г никеля; поглотилось еще 7,2 мл водорода, откуда следует, что 96,8% первой молекулы водорода израсходовано на гидрирование 1-метил-2,2-дифенилэтилена.

б) 1,0002 г (0,0102 моля) 1-метил-2,2-диэтилэтилена и 2,4929 г (0,0097 моля) трифенилэтилена растворены в 85 мл спирта, и к смеси в присутствии 0,35 г никеля присоединено 238 мл водорода (26°, 748 мм). Катализатор отфильтрован, метилдиэтилэтилен с продуктом его гидрирования отогнан со спиртом. К остатку прибавлено 50 мл спирта и 0,4 г никеля. Поглотилось еще 28,8 мл водорода, откуда следует, что трифенилэтилен был прогидрирован за счет первой молекулы водорода на 83,7%.

в) 1,3524 г (0,0101 моля) диметилфенилэтилена и 2,5594 г (0,0099 моля) трифенилэтилена гидрировались в присутствии 90 мл спирта и 0,52 г никеля (22°, 754 мм), поглотилось 250 мл водорода. Диметилфенилэтилен и продукт его гидрирования отогнаны со спиртом. К отгону в присутствии никеля присоединилось 17,1 мл водорода, к остатку 234 мл. Отсюда следует, что 93,1% первой молекулы водорода пошло на гидрирование 1,1-диметил-2-фенилэтилена.

Поступило
11 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, 9, 1458 (1939). ² Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, 9, 2256 (1939). ³ E. Schreiner, J. prakt. Chem. [2], 82, 295 (1910). ⁴ М. Зайцев, *ibid.*, [2], 57, 39 (1898). ⁵ A. Klages, S. Heilman, Ber., 37, 1450 (1904). ⁶ C. Hell, F. Wiegandt, Ber., 37, 1431 (1904). ⁷ А. Е. Фаворский, Мандрыка, ЖРХО, 44, 1387 (1912).