

Действительный член АН Арм.ССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ, Г. Т. ЕСАЯН, А. Г. ТЕРЗЯН,
Р. М. ОГАНЕСЯН и Н. М. МАНАСЕГЯН

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРИРОВАНИЯ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Гидрирование енинов и диенинов в присутствии различных катализаторов было предметом широких исследований. С. В. Лебедев⁽¹⁾ установил, что при гидрировании винилацетилена в присутствии платиновой черни двойная и тройная связи гидрируются одновременно. Отсутствие в продуктах реакции метилаллена указывает на то, что в этом случае нет присоединения водорода в положении 1,4. В присутствии же палладия (по Талю и Гинсбергу) винилацетилен при гидрировании превращается в бутадиен, т. е. протекает избирательное гидрирование преимущественно по тройной связи. Как показал А. Л. Клебанский с сотр., подобное избирательное гидрирование винилацетилена может быть осуществлено и в присутствии никеля Ренея⁽²⁾. Аналогично 2-метил-бутен-1-ин-3 превращается в изопрен при гидрировании в присутствии активного железа (из сплава Fe — Al)⁽³⁾.

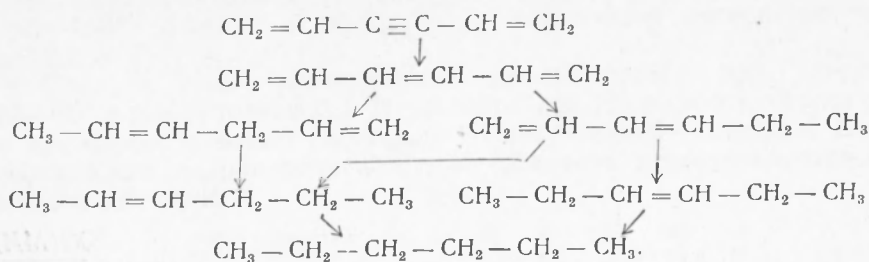
Ю. С. Залькинд и сотр.⁽⁴⁾ установили, что 2,5-диметил 1,5-гексадиен-3-ин в присутствии палладия присоединяет только три молекулы водорода с образованием олефина, между тем как в присутствии платины получается насыщенное соединение. Предполагается, что первым продуктом гидрирования является триен-1,3,5.

Применяя в качестве катализатора палладий на серноокислом барии А. Л. Клебанскому с сотр. удалось приостановить гидрирование дивинилацетилена на стадии образования триена⁽⁵⁾. Тюю и Гюар⁽⁶⁾ показали, что в присутствии платины и никеля Ренея мало разветвленные диенины могут быть гидрированы до алкана, а более разветвленные — до алкена через стадию образования диена-1,3.

Целый ряд литературных данных указывает, что при гидрировании дивинилацетилена в присутствии активного никелевого катализатора реакция гидрирования может быть приостановлена на стадии образования гексена. Так, по данным Комада⁽⁷⁾ в присутствии никеля на кизельгуре при гидрировании дивинилацетилена образуется гексен-3, а по данным Катаке⁽⁸⁾ — гексен-2. По другим данным⁽⁹⁾ олефин образуется и при гидрировании в жидкой фазе в присутствии никеля на кизельгуре под давлением 7—10 атм.

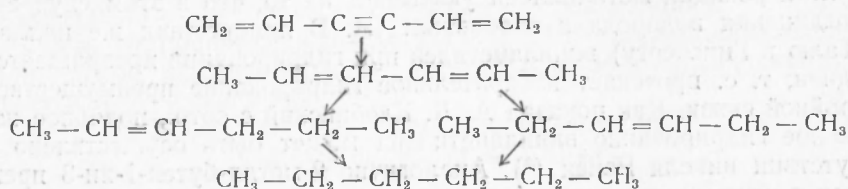
В упомянутых работах по гидрированию дивинилацетилена в присутствии активного никелевого катализатора нет данных о строении промежуточных продуктов реакции. Однако, анализируя результаты работ как по гидрированию диенинов в присутствии различных катализаторов, так и по гидрированию дивинилацетилена в присутствии активного никелевого катализатора с образованием гексенов, можно предположить, что

гидрирование дивинилацетилена в присутствии катализатора Ренея протекает по следующей схеме:



Реакция гидрирования дивинилацетилена была нами исследована. Гидрирование проводилось в присутствии никеля Ренея в растворе этанола, уксусной кислоты и ксилола как при атмосферном, так и при повышенном давлении. В результате проведенного исследования было установлено, что, вопреки вышеприведенному общепринятому механизму реакции гидрирования диенов, первичным продуктом гидрирования дивинилацетилена, по крайней мере в исследованных нами условиях, является гексадиен-2,4, образование которого можно объяснить двойным присоединением водорода в положении 1,4.

Дальнейшее гидрирование 2,4-гексадиена приводит к образованию гексена и гексана.



Перед исследованием гидрогенизат, полученный при гидрировании дивинилацетилена (как при атмосферном, так и при повышенном давлении), освобождался от растворителя промыванием водой (в случае растворителей спирт или уксусная кислота), а в случае применения ксилола как таковой подвергался исследованию.

Для установления наличия триена и сопряженных диенов гидрогенизаты обрабатывались малеиновым ангидридом в основном в условиях, описанных для гексадиена-2,4⁽¹⁰⁾ и гексадиена-1,3⁽¹¹⁾, которые очень близки к условиям присоединения малеинового ангидрида к триену-1,3,5⁽⁵⁾. Аддукт промывался холодной водой для удаления избытка малеинового ангидрида и обрабатывался горячей водой. В этих условиях подвергается гидролизу только аддукт триена⁽⁵⁾, аддукт гексадиена-2,4 остается неизменным.

Для установления наличия и количества гексенов определенное количество гидрогенизата бромировалось в условиях, описанных для нефтепродуктов⁽¹²⁾, и отбиралась (при перегонке) фракция с температурой кипения, близкой к температуре кипения дибромидов гексена⁽¹³⁾.

Полученные дибромиды были идентифицированы по элементарному анализу (найдено %: Br 66,04; 65,81. Для C₆H₁₂Br₂ вычислено %: Br 65,57) и обратным получением гексена из дибромидов путем обработки Zп в спиртовом растворе.

Количество гексана определялось по количеству углеводорода, не вступившего в реакцию при бромировании гидрогенизата (для гидрогенизатов, полученных в растворе ксилола после предварительного удаления ароматики сульфированием). Количество диолефинов определялось по разности между количеством олефинов и непредельных углеводородов

Данные одной серии опытов гидрирования дивинилацетилена в присутствии никеля Ренея приводятся в табл. 1.

Таблица 1

№№ опытов	Колич. дивинилацетилена в г.	Растворитель	Колич. растворителя в г.	Ni в % от веса дивинилацетилена	Средн. давление в атм.	Средн. т-ра в °	Продолжит. в часах	Поглошен. водород в л.	Т. кип. дибромидов в ° и давление в мм рт. ст.	Продукт гидролиза	Т. пл. аддукта (из петролейного эфира) в °	Исследование гидрогенизата, выход в %			
												диолефинов	гексенов	гексана	смоли и потери
1	90	Ледяная уксусная кислота	110	10	1	Комн.	3	12,5	—	Нет	88—89	—	—	—	—
2	112	Ксилол	88	5	1	»	26,5	21,5	—	»	90—91	—	—	—	—
3	224	»	176	4	12	35—40	10,5	160,7	88/18	»	88—89	47,3	30,8	10,1	11,8
4	223	»	174	4	12	35—40	13	189,2	85—92/18	»	87—88	15,7	41,9	20,2	22,2

Как видно из данных табл. 1, температура плавления полученных аддуктов близка к температуре плавления аддукта гексадиена-2,4 (95—96°), по данным Дильса и Альдера (10) и резко отличается от температуры плавления аддукта триена (51°, по данным А. Л. Клебанского (5) и сотр.) и аддукта гексадиена-1,3 (т. пл. 52° (11)), который мог бы образоваться при дальнейшем гидрировании триена. (Несколько заниженная температура плавления полученного нами аддукта по сравнению с температурой плавления, описанной для гексадиена-2,4, объясняется трудностью очистки аддукта; после многократных перекристаллизаций одного образца аддукта для него была получена т. пл. 92—93°.)

Отсутствие продуктов гидролиза аддукта также указывает на отсутствие триена даже в мало гидрированных гидрогенизатах. Судя по температуре кипения дибромидов, дальнейшее гидрирование гексадиена-2,4 приводит к образованию смеси олефинов (по всей вероятности, гексенов-2 и 3). Последние далее гидрируются в гексан.

Относительные выходы диолефинов и олефинов указывают на некоторую избирательность при гидрировании дивинилацетилена в присутствии никеля Ренея.

Поступило
9 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. А. Васильев, ЖОХ, 5, 1421 (1935). ² А. Л. Клебанский, Л. Д. Попов, Н. Я. Цукерман, ЖОХ, 16, 2083 (1946). ³ А. Ф. Thompson and oth., J. Am. Chem. Soc., 62, 2555 (1940). ⁴ Ю. С. Залькинд, З. В. Смагина, ЖОХ, 7, 470 (1937). ⁵ А. Л. Клебанский и сотр., ЖОХ, 17, 1436 (1947). ⁶ M. Tuot, M. Guyard, C. R., 225, 809 (1947); Chem. Abstr., 42, 5838. ⁷ T. Komada, J. Chem. Soc. Japan, 63, 949 (1942); Chem. Abstr., 41, 3743. ⁸ M. Katake, K. Fukui, Terachima, J. Chem. Soc. Japan, 65, 423 (1944); Chem. Abstr., 41, 3742. ⁹ Wm. S. Calcott and oth., Amer. пат. 2156936; Chem. Abstr., 33, 6349 (1939). ¹⁰ O. Diels, K. Alder, Lieb. Ann., 470, 62 (1929). ¹¹ A. L. Henne, A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 64, 826 (1942). ¹² В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова, Химия нефти, 1949, стр. 88. ¹³ Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie, I, S. 144 (1948).