

В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников

Гидрирование циклооктатетраена и его производных на скелетном никелевом катализаторе

В последние годы большое число различных производных циклооктатетраена с четырьмя, тремя и двумя двойными связями в кольце были подвергнуты каталитическому гидрированию с целью идентификации и установления их строения. Гидрирование проводилось большей частью (около 60 соединений) при обыкновенном давлении и при комнатной температуре, обычно в присутствии платинового и палладиевого катализаторов и лишь в четырех случаях был применен „скелетный“ никель.

В присутствии платинового катализатора в упомянутых условиях полностью гидрируются все двойные связи кольца как в самом циклооктатетраене, так и почти во всех его производных. Одновременно замещаются на водород галоидные заместители в ядре, и гидрированию подвергаются также и боковые функциональные группы. Так, например, атом галоида в хлор- и бромциклооктатетраенах замещается на водород [1], а кетонная группа в циклооктатриеноне гидрируется в гидроксильную [2]. Исключение составили циклооктатетраенкарбоновая кислота [3] и этоксициклооктатетраен [4]; их гидрирование замедляется после присоединения трех молей водорода и на этой стадии реакция гидрирования может быть приостановлена, причем получают соответствующие однозамещенные циклооктены.

С 10% палладиевым катализатором на угле (норите) также полностью гидрируются все двойные связи кольца; лишь в случае циклооктатетраенкарбоновой кислоты гидрируются только три двойные связи [3]. Одновременно гидроксильная и карбонильная группы в боковой цепи (в циклооктатетраенилфенилкарбиноле и циклооктатетраенилфенилкетоне) восстанавливаются до метиленовой группы [5].

В присутствии 5% палладиевого катализатора наблюдалось присоединение лишь одного моля водорода к циклооктадиену-1,5 [6] и замедление присоединения пятого моля водорода к винилциклооктатетраену [7].

1% палладий применен для гидрирования циклооктатетраена [8], циклооктатетраенилфенилкетона [5], 1,2-диметил- [9] и 1,2-дифенилциклооктатетраенов [10], диметил-, дипропил-, ди (α -оксициклопентил)- и дибутирилциклооктатриенов* и циклооктатриенона [2]. В первых семи случаях гидрирование доходило до соответствующего циклоок-

* Публикуется В. Д. Азатяном и Р. С. Гюли-Кевхян в другой работе.

тена, в случае же дибутирилдихлооктатриена и циклооктатриенона гидрировались все три двойные связи в кольце. Гидрирование дифенилдихлооктатетраена протекало чрезвычайно медленно и приостановилось после присоединения (на 77%) трех молей водорода.

Скелетный никель применялся при гидрировании циклооктатетраена [11], винилдихлооктатетраена [12], 5, 8-дифенил-1, 2, 3, 4-добензидихлооктатетраена [13] и бидикло-[6,1,0]-нона-2, 4, 6-триен-9-карбоновой кислоты [14]. В первых двух случаях насыщались соответственно лишь три и четыре двойные связи, а в последних двух случаях—соответственно две и три двойные связи.

В настоящей работе нами изучалось гидрирование циклооктатетраена и ряда его производных на скелетном никелевом катализаторе при 25° и нормальном давлении водорода.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора, методика опыта

Катализатор готовился выщелачиванием 50%-ного Ni—Al сплава 20%-ным раствором гидрата окиси натрия в течение двух часов, при 100°C. В каждом опыте применялась новая порция катализатора (0,42 г).

Гидрирование проводилось при 25°C в стеклянной утке, снабженной рубашкой. Длина утки 180 мм, диаметр 30 мм. Моментом начала гидрирования считалось включение мотора, приводившего в равномерное встряхивание утку. Отсчет времени производился по секундомеру, а расход водорода—по газовой бюретке. Скорость перемешивания составляла 800 качаний в минуту при длине хода качалки 12,7 см. Применялся электролитический водород, свободный от кислорода. В качестве растворителя применялись метиловый спирт и в одном опыте—дихлогексан.

Катализатор смывался из ложечки в утку при помощи 10 мл растворителя и донасыщался в течение 20 минут водородом в условиях опыта. Затем растворитель сливался и вносилась навеска вещества, растворенная в 10 мл растворителя. Включался мотор качалки и начиналось гидрирование. Все операции по внесению и промывке катализатора, сливанию и внесению гидрируемого вещества производились в токе водорода. О скорости реакции мы судили по скорости расхода водорода.

Гидрирование циклооктатетраена

Гидрирование циклооктатетраена проводилось в метиловом спирте и дихлогексане. Результаты опытов представлены в таблице 1, а на рисунке 1 изображены кривые, отражающие результаты этих опытов.

Полученные данные показывают, что гидрирование циклооктатетраена в метиловом спирте при 25°C протекает с большой скоростью и полностью завершается за 32 минуты. Количество израсходованного

водорода (98,6 мл) соответствует гидрированию всех четырех двойных связей восьмичленного кольца циклооктатетраена.

На кинетической кривой (рис. 1, кривая I) имеется резко выраженный перелом, соответствующий присоединению трех молей водорода (74,2 мл) за первые 6 минут реакции. Пологая часть кривой по-

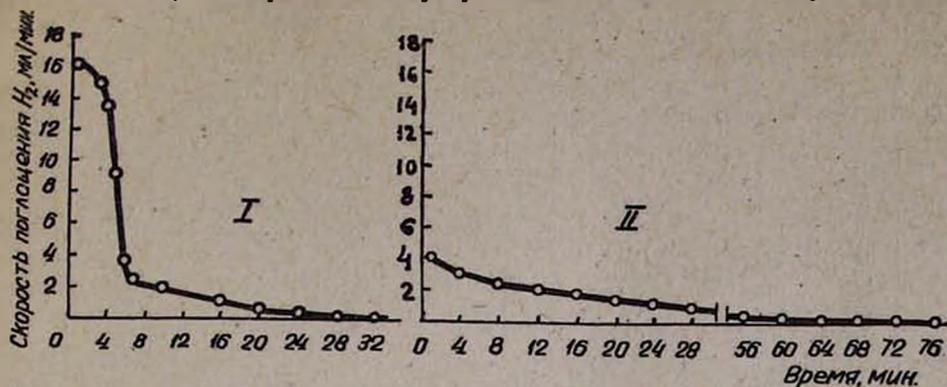


Рис. 1. Гидрирование циклооктатетраена: кривая I—в метаноле; кривая II—в циклогексане.

казывает, что присоединение последнего, четвертого моля водорода протекает во много раз медленнее (в течение 26 минут). По характеру кинетической кривой гидрирования циклооктатетраена в метиловом спирте и по расходу водорода можно предположить, что на скелетном никелевом катализаторе избирательно насыщаются три двойные связи кольца циклооктатетраена.

В среде циклогексана реакция протекает значительно медленнее. Первые три моля водорода присоединяются в течение 60 минут. Ввиду крайне малой скорости присоединения четвертого моля водорода, гидрирование не удастся довести до конца. Кинетическая кривая II (рис. 1) имеет пологий характер без переломов.

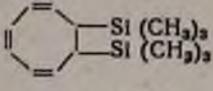
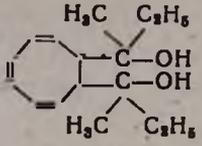
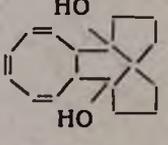
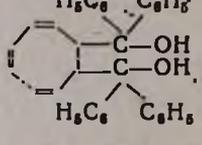
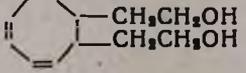
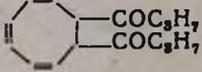
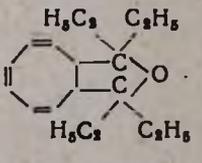
Гидрирование производных циклооктатриена

Прогидрированные нами производные циклооктатриена впервые синтезированы В. Д. Азатыном и Р. С. Гюли-Кевхян*. Состав, строение и константы этих соединений приведены в таблице 1. Гидрирование проводилось в среде метилового спирта. Ввиду наличия крайне малых количеств производных циклооктатриена для гидрирования брались значительно меньшие навески исходных веществ, чем в случае самого циклооктатетраена. Результаты опытов приведены в таблице 1 и на рисунках 2, 3 и 4.

Полученные данные показывают, что природа заместителей оказывает большое влияние на скорость и степень гидрирования двойных связей кольца циклооктатриена. Наименьшее тормозящее действие оказывают группы— $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Так, при гидрировании кремневых производных циклооктатриена (рис. 2, кривые I и II) перелом на ки-

* Эти работы публикуются отдельно.

Гидрирование циклооктатетраена и его про
Условия опытов: вес никеля—0,4 г; температура 25°C, объем растворителя

№ по порядку	Веще		
	название	формула*	т. пл. °С
1а	Циклооктатетраен**		от—6до—5 138—9 при 746 мм
1б	"***	"	от—6до—5 138—9 при 45 мм
2а	Ди-(триметилсилил)- циклооктатриен-1,3,5, (А)		— 118—21 при 8 мм
2б	" (Б)	"	— 127—9° при 8 мм
3	Ди-(α-метил-α-оксипро- пил)циклооктатриен- -1,3,5		— 156—66° при 3 мм 170—5° при 18 мм
4	Ди-(α-оксициклопентил)- циклооктатриен-1,3,5		— 192—202° при 3 мм
5	Ди-(α-фенил-α-оксибен- зил)циклооктатриен- -1,3,5 (кристалличе- ский)		158—9
6	Ди-(β-оксиэтил)-цикло- октатриен-1,3,5		— 194—202 при 8,5 мм
7	Дибутирилциклоокта- триен-1,3,5		— 132—45 при 13 мм
8	3, 4-Циклооктатриен- 2,2,5,5-тетраэтил- тетрагидрофуран		— 143—9 при 5 мм

* Для всех производных циклооктатриена возможна примесь соответствующих производных триена—1, 3, 6.

** В метиловом спирте.

*** В циклогексане.

Таблица 1

изводных на скелетном никелевом катализаторе
10 мл; скорость перемешивания 800 качаний в минуту

с т в а			Расход водорода мл			Продолжительность реакции. мин.	
n_D^{20}	d_4^{20}	наве- ска г	вычис- лен. на одну —C=C— связь	до точки перегиба	всего погло- щено	до точки перегиба	общо
1,5369	—	0,1007	24,7	74,2	98,6	6	32
		0,1008	24,7	74,2	84,5	—	105
1,5015	—	0,0777	8,0	15,1	19,0	3,5	25
1,5290	—	0,0794	8,2	15,7	20,6	3,5	35
—	—	0,0961	10,1	10,5	13,3	3	25
—	—	0,1055	10,0	10,9	18,4	1,5	34
—	—	0,1722	9,4	—	4,8	—	20
1,5386	1,086	0,0778	12,5	13,2	18,2	3	20
1,5089	1,0081	0,0908	9,5	—	33,4	—	12
0,5270	0,9541	0,0958	9,5	9,0	13,3	2,5	20

нетической кривой гидрирования наступил после присоединения двух молей водорода (15,1—15,7 мл) в течение 3,5 минут. После перелома гидрирование продолжалось с малой скоростью.

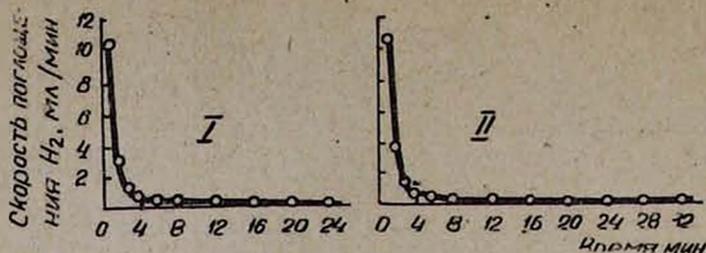


Рис. 2. Гидрирование ди-(триметилсилил)-циклооктатриена: кривая I—изомера А; кривая II—изомера Б.

На рис. 3 показана скорость гидрирования четырех диоксипро-

изводных циклооктатриена (кривые I—IV) состава: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, в которых $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; R и $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}=\text{Cyclopentyl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

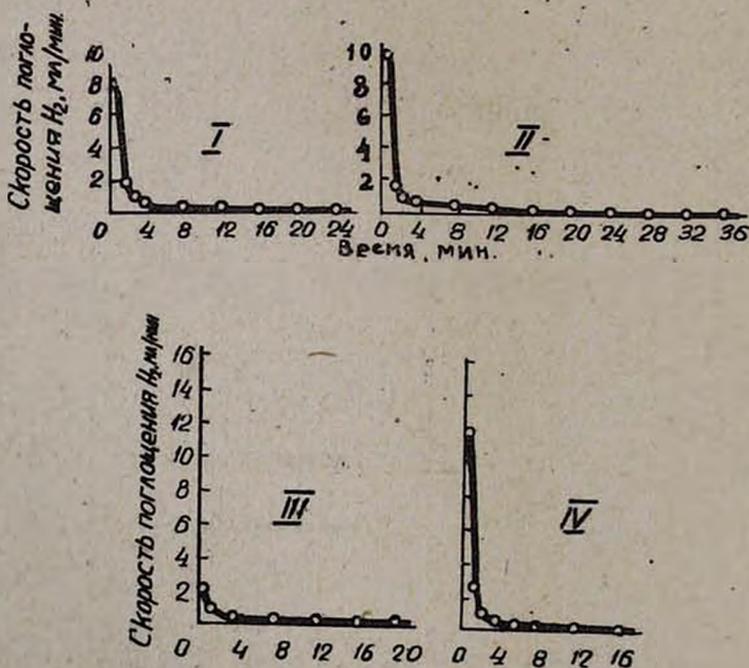


Рис. 3. Гидрирование гликолей: кривая I—ди-(α -метил- α -оксипропил)-циклооктатриена; кривая II—ди-(α -оксициклопентил)циклооктатриена; кривая III—ди-(α -фенил- α -оксибензил)циклооктатриена; кривая IV—ди-(β -оксиэтил)циклооктатриена.

Для гидрирования всех диоксипроизводных характерно резкое снижение скорости реакции после присоединения одного моля водорода. Так, если на присоединение первого моля водорода требуется от 1 до 3 минут, то дальнейшее насыщение идет с крайне малой скоростью в течение 20—34 минут, и гидрирование не удается довести до конца.

Наличие перелома и его положение на кинетических кривых гидрирования этих соединений дает возможность предположить, что точка перегиба соответствует гидрированию только одной двойной связи восьмичленного кольца, независимо от характера заместителя при третичном углеродном атоме. С увеличением и усложнением радикала заместителя при углероде, связанном с группой OH, скорость реакции, как правило, снижается. Наиболее сильное тормозящее действие оказывают фенильные группы (рис. 3, кривая III).

В отличие от третичных спиртов (кривые I—III) первичный спирт (кривая IV) гидрируется с значительно большей скоростью. Однако и в этом случае до точки перегиба присоединяется только один моль водорода (12,5 мл).

Введение в боковую цепь циклооктатриена карбонильной группы сильно увеличивает скорость гидрирования. Теоретическое количество водорода, необходимое для насыщения трех двойных связей, поглощается в течение первых шести минут, после чего скорость присоединения водорода замедляется, и гидрирование не удается довести до конца (рис. 4, кривая V).

При гидрировании тетрагидрофуранового производного циклооктатриена перелом на кинетической кривой (рис. 4, кривая VI) наступил после присоединения одного моля водорода (9,5 мл). После перелома скорость реакции резко падает и по истечении нескольких минут гидрирование практически останавливается. Таким образом, и здесь мы имеем, по-видимому, насыщение только одной двойной связи в восьмичленном кольце.

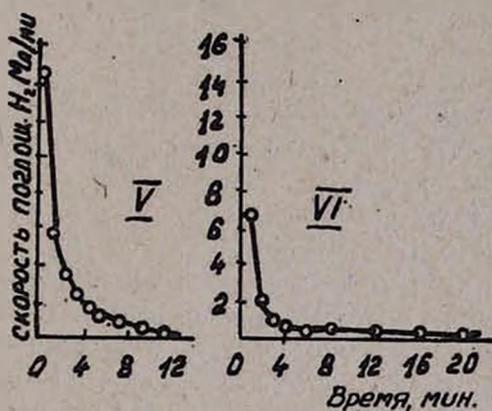


Рис. 4. Гидрирование дибутирилциклооктатриена (кривая V) и 3,4-циклооктатриен-2,2,5,5-тетраэтил-тетрагидрофурана (кривая VI).

В ы в о д ы

1. Исследовано гидрирование циклооктатетраена и его производных в присутствии скелетного никелевого катализатора в растворе метанола при 25°.
2. Показано, что три моля водорода присоединяются к циклооктатетраену с большой скоростью, а четвертый—крайне медленно.

3. Установлено, что природа заместителей оказывает большое влияние на скорость и степень гидрирования двойных связей кольца циклооктатриена. Соединения, содержащие боковые группы триметилсилл, присоединяют два моля, содержащие оксигруппы—только один моль, а содержащие карбонильные группы—три моля водорода и то с большой скоростью.

4. Предположено, что в выбранных нами условиях избирательно гидрируются соответственно одна, две или три двойные связи производных циклооктатриена.

Химический институт АН Армянской ССР -
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 4 VIII 1956

Վ. Դ. Ազատյան, Զ. Ս. Գյուլի-Կեվիյան, Լ. Խ. Ֆրեյդլին,
Բ. Դ. Պոլկովնիկով

ՑԻԿԼՈՕԿՏԱՏԵՏՐԱԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՊԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՒՄԸ ԿՄԱԽՔԱՎՈՐ ՆԻԿԵԼԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վերջին տարիների ընթացքում ցիկլոօկտատետրաենի բազմաթիվ ածանցյալներ ենթարկվել են կատալիտիկ հիդրման՝ նրանց նույնականացման և կառուցվածքն ապացուցելու նպատակով: Հիդրումը մեծ մասամբ կատարվել է սովորական ճնշման տակ և սենյակի ջերմաստիճանում, պլատինի կամ պալլադիումի կատալիզատորների ներկայությամբ. միայն չորս դեպքում գործադրվել է «կատալիզատոր» նիկելը:

Պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ նշված պայմաններում լրիվ հիդրվում են ինչպես ցիկլոօկտատետրաենի, այնպես էլ նրա համարյա բոլոր ածանցյալների օդակի կրկնակի կապերը: Դրա հետ միասին ջրածնով փոխարինվում են հալոգենային տեղակալիչները և հիդրման են ենթարկվում նաև կողքի շղթայի ֆունկցիոնալ խմբերը: Բացառությամբ են կազմում միայն ցիկլոօկտատետրաենկարբոնական թթու և էթօքսիցիկլոօկտատետրաենը, որոնց հիդրումը դանդաղում է երեք մոլ ջրածին միանալուց հետո:

10% - ոց պալլադիումի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրման բնույթը նույնն է:

5% - ոց պալլադիումի կատալիզատորի ներկայությամբ նկատվել է, որ դանդաղում է վինիլցիկլոօկտատետրաենին հինգերորդ մոլ ջրածնի միանալը, իսկ ցիկլոօկտադիեն-1,2-ին միանում է միայն մեկ մոլ ջրածին:

1% - ոց պալլադիումի ներկայությամբ հիդրված ինը միացություններից յոթը հիդրվել են մինչև համապատասխան ցիկլոօկտենային ածանցյալները, իսկ երկու տրիենային կետոնները՝ մինչև ցիկլոօկտանային ածանցյալները:

կամախքալոր նիկելը գործադրել են ցիկլոօկտատետրաենը, վինիլցիկլոօկտատետրաենը, 5,8-դիֆենիլ-1,2,3,4-դիբենզցիկլոօկտատետրաենը և բիցիկլո-[6,1,0]նոնա-2,4,6-տրիեն-9-կարբոնական թթուն հիդրելու համար: Առաջին երկու դեպքերում օդակում ջրածնով հագեցել են համապատասխանաբար միայն երեք և չորս կրկնակի կապերը, իսկ վերջին երկուսում՝ համապատասխանաբար երկու և երեք կրկնակի կապերը:

Ներկա աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք ցիկլոօկտատետրաենի և մեզնից առաջին երկու հեղինակների ստացած նրա մի շարք նոր ածանցյալների հիդրումը կամախքալոր նիկելի ներկայությամբ, սովորական պայմաններում, մեթանոլի (մի դեպքում նաև ցիկլոհեքսանի) միջավայրում:

Օռլյց ենք տվել, որ ջրածնի երեք մոլեկուլները միանում են ցիկլոօկտատետրաենին մեծ արագությամբ, իսկ չորրորդը՝ չափազանց դանդաղ: Հիդրումն զգալիորեն դանդաղ է ընթանում ցիկլոհեքսանի միջավայրում:

Պարզել ենք, որ երկտեղակալված ցիկլոօկտատրիենների մեջ տեղակալիչների բնույթը մեծ ազդեցություն է գործում օդակի կրկնակի կապերը հիդրելու արագության և աստիճանի վրա. կողքի շղթայում օքսի-խմբեր պարունակողներն իրենց են միացնում միայն մեկ մոլ ջրածին, տրիմեթիլսիլիլ-խմբեր պարունակողները՝ երկու մոլ, իսկ կարբոնիլային խմբեր պարունակողները՝ մեծ արագությամբ երեք մոլ ջրածին: Այսպիսով մեր կիրառած պայմաններում ընտրողաբար հիդրվում են տեղակալված ցիկլոօկտատրիենների համապատասխանաբար մեկ, երկու կամ երեք կրկնակի կապերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. C. Cope, M. Burg, J. Am. Chem. Soc., 74, 168 (1952).
2. A. C. Cope, B. D. Tiffany, J. Am. Chem. Soc., 73, 4158 (1951).
3. A. C. Cope, M. Burg, S. W. Fenton, J. Am. Chem. Soc., 74, 173 (1952).
4. A. C. Cope, S. F. Schacron, E. R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., 76, 1096 (1954).
5. A. C. Cope, D. J. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 75, 3208 (1953).
6. H. W. Reed, J. Chem., Soc., 1954, 1931.
7. D. S. Withey, J. Chem. Soc., 1952, 1930.
8. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Lieb. Ann., 560, I (1948).
9. A. C. Cope, H. C. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 74, 179 (1952).
10. A. C. Cope, D. S. Smith, J. Am. Chem., Soc., 74, 5136 (1952).
11. S. Akiyoshi, T. Matsuda, Sh. Tsunawaki, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) 57, 467 (1954).
12. N. Hagihara, J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.) 73, 373 (1952).
13. G. Wittig, W. Stiltz, Lieb. Ann., 598, 93 (1956).
14. S. Akiyoshi, T. Matsuda, J. Am. Chem. Soc., 77, 2476 (1955); T. Matsuda, K. Furuno, S. Akiyoshi, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) 58, 438 (1955).