

[ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕНИЛКАРБИНОЛА И ДИМЕТИЛВИНИЛКАРБИНОЛА

I. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КАТОДА

А. И. Лебедева

При изучении процесса электролитического гидрирования диметилацетиленилкарбинола нами было установлено, что гидрирование до диметилвинилкарбинола с успехом протекает на катодах из меди и серебра [1,2]. В настоящей работе мы решили исследовать возможность электролитического гидрирования диметилацетиленилкарбинола и диметилвинилкарбинола на катодах из других металлов. Известно, что при гидрировании трудно восстанавливающихся веществ рекомендуются катоды, имеющие высокое перенапряжение — ртуть, свинец, олово, цинк, кадмий. Очень часто материал катода оказывает большее, если не решающее влияние на процесс электролитического гидрирования. Например, метилпропилкетон восстанавливается электролитически до пентана на катодах из кадмия [3]. Хороший выход бутилового спирта при электролитическом восстановлении метилэтилкетона получается только на катодах из цинка [4]. Ацетофенон восстанавливается электролитически до дифенилбутандиола на катодах из олова [5]. Вследствие таких явно избирательных свойств материала катода иногда бывает довольно трудно подобрать катод, на котором бы получался с хорошим выходом требуемый продукт.

При подборе соответствующих катодов для электролитического гидрирования пользуются несколькими методами. Довольно часто при подборе материала катода применяется способ определения так называемой „деполяризационной величины“. Способ заключается в измерении электродного потенциала до и после прибавки определенного количества органического вещества, служащего в данном случае деполяризатором. Большее падение потенциала указывает на большую склонность соединения к восстановлению на данном катоде. С этой целью мы исследовали изменение потенциала некоторых металлов в щелочном электролите при добавке в качестве деполяризатора диметилацетиленилкарбинола или диметилвинилкарбинола.

В табл. 1 приведены данные, показывающие снижение потенциала испытуемого катода при добавке диметилацетиленилкарбинола.

ТАБЛИЦА 1

№№ п. п.	Электрод	Потенциал		Величина снижения потенциала ($E - E_1$ вольт)
		до прибавки карбинола (E вольт)	после добавки карбинола (E_1 вольт)	
1	Медь	0.30	0.17	0.23
2	Серебро	0.41	0.26	0.15
3	Никель гладкий	0.34	0.36	0.02
4	Платина гладкая	0.49	0.49	0.00
5	Платина платинированная	0.69	0.34	0.35

Кроме того, нами было измерено изменение потенциала ртути, железа, алюминия и цинка. Однако потенциал этих последних металлов, а также потенциал гладкого никеля и гладкой платины (как видно из табл. 1) существенно не изменился при добавке диметилацетиленилкарбинола.

Заметное снижение потенциала произошло только на катодах из платинированной платины, меди и серебра. В табл. 2 приведены данные, показывающие изменение различных потенциалов при добавке в качестве деполяризатора диметилвинилкарбинола.

ТАБЛИЦА 2

№№ п. п.	Электрод	Потенциал		Величина снижения потенциала ($E - E_1$ вольт)
		до прибавки карбинола (E вольт)	после добавки карбинола (E_1 вольт)	
1	Медь	0.29	0.27	0.02
2	Серебро	0.41	0.39	0.02
3	Золото	0.46	0.45	0.01
4	Кадмий	0.36	0.36	0.00
5	Цинк	0.22	0.18	0.04
6	Ртуть	0.58	0.57	0.01
7	Алюминий	0.16	0.14	0.02
8	Олово	0.30	0.29	0.01
9	Сурьма	0.09	0.10	-0.01
10	Висмут	0.13	0.11	0.02
11	Железо	0.19	0.19	0.00
12	Никель гладкий	0.38	0.42	-0.04
13	Никель-чернь, нанесенная на медь	0.16	0.05	0.11
14	Палладий	0.51	0.50	0.01
15	Платина гладкая	0.49	0.49	0.00
16	Платина платинированная	0.69	0.13	0.56

Заметное изменение потенциала при добавке в качестве деполяризатора диметилвинилкарбинола произошло только на катодах из никелевой черни и платинированной платины, причем на катоде из платинированной платины потенциал снизился на 0.56 вольт, а на катоде из никелевой черни — только на 0.11 вольт.

Из данных этих двух таблиц можно было заключить, что диметилацетиленилкарбинол будет электролитически гидрироваться до диметилвинилкарбинола только на катодах из меди и серебра (что было нами практически подтверждено ранее). На катодах, покрытых никелевой чернью или платинированных, никакой остановки на двойной связи не будет, так как, повидимому, скорость гидрирования диметилвинилкарбинола выше скорости гидрирования диметилацетиленилкарбинола, и конечным продуктом гидрирования в данном случае будет диметилэтилкарбинол. На катодах из всех других испытанных нами металлов скорость гидрирования будет очень незначительной. Действительно, на катодах из золота, цинка и гладкого никеля вместо гидрирования происходило выделение водорода в количестве, почти точно отвечающем теоретическому. При электролитическом гидрировании диметилацетиленилкарбинола на ртутном катоде выделение водорода невозможно было подсчитать вследствие образования ртутной амальгамы; в конце реакции был выделен исходный диметилацетиленилкарбинол, идентифицированный в виде его фенилуретана, и небольшое количество тяжелого, содержащего ртуть масла, состав которого ближе не исследовался.

При электролитическом гидрировании диметилацетиленилкарбинола и метилэтилкарбинола на катодах из платинированной платины и никелевой черни вместе с исчезновением реакции на тройную связь исчезла

реакция и на двойную связь; конечным продуктом реакции в первом случае был диметилэтилкарбинол, во втором — метилдиэтилкарбинол, идентифицированные в виде их фенилуретанов.

Такое избирательное действие металла катодов мы объяснили тем, что, по видимому, механизм электродитического гидрирования ацетиленовых спиртов на медных и серебряных катодах отличается от механизма гидрирования на катодах из других металлов. Вероятно, в первом случае промежуточным продуктом гидрирования является медно- или серебряно-ацетиленовый комплекс; присоединение одной молекулы водорода разрушает данный комплекс и ведет к образованию этиленовых спиртов, уже не дающих соединений с медью и серебром и поэтому выходящих из сферы реакции. Нам удалось доказать, что в процессе электродитического гидрирования диметилацетиленилкарбинола на медном катоде в электролите всегда находится медное соединение этого спирта, отвечающее формуле C_6H_7OSu . Это медное производное было нами выделено из электролита и охарактеризовано [6].

Механизм электродитического гидрирования ацетиленовых спиртов на катодах из всех других испытанных нами металлов, по видимому, ничем не отличается от механизма обычного каталитического гидрирования непредельных соединений. Наилучшими катализаторами при электродитическом гидрировании, как и при каталитическом, являются платина и никель. Поэтому и результаты электродитического гидрирования в данном случае аналогичны результатам, полученным Ю. С. Залькиндом и М. А. Айзикович при каталитическом гидрировании [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Определение электродных потенциалов

Определение потенциалов электродов производилось методом Поггендорфа при 25°. Испытуемый элемент составлялся следующим образом: одним из электродов этого элемента служил нормальный каломелевый электрод, приготовленный по Михаэлису [8], второй электрод состоял из стеклянного сосуда с припаянной сбоку трубкой.

В широкое горлышко вставлялся испытуемый электрод и наливалось 20 мл электролита — водного раствора едкого натра (20 г/л). В узкое горлышко вставлялась трубка, заполненная агар-агаром, служащая для соединения обоих электродов. Измеряя разность потенциалов и зная потенциал одного из электродов (0.5266 или округленно 0.53 вольта), легко можно было найти потенциал исследуемого электрода. Затем к электроду прибавлялось 2 г карбинола и производилось измерение разности потенциалов по предыдущему. Для большинства испытанных электродов в зависимости от времени получались несколько колеблющиеся данные. Резкие колебания были получены при испытании алюминия, цинка и некоторых других металлов. От испытания магния в данном электролите пришлось совсем отказаться. В большинстве случаев в таблице приводятся данные, полученные через 10—15 минут после добавления деполяризатора.

2. Электродитическое гидрирование диметилацетиленилкарбинола

а) Испытание катода из золота

Электродитическое гидрирование диметилацетиленилкарбинола производилось в электролизере обычного типа с разделением катодного и анодного пространства посредством пористой диафрагмы. Катод из золота представлял собой перфорированный лист, развернутый по внутренней стенке батарейного

стакана, служащего электролизером. Анодом служила никелевая или хромо-никелевая проволока, уложенная плотными рядами (в виде пружины) по внутренней стенке пористого фарфорового цилиндра. Сверху на пористый цилиндр надевалась резиновая пробка с двумя отверстиями, закрывающая катодное пространство. Одно отверстие служило для вывода катодного контакта, второе отверстие соединяло катодное пространство с газометром, служащим для замера выделяющегося водорода. Поверхность золотого катода $0.8 \times 2.15 = 1.7$ дм²; поверхность никелевого анода 0.5 дм². Размеры пористого цилиндра: наружный диаметр 45 мм, толщина стенок 4 мм, высота 160 мм.

Катодит состоял из 20 г диметилацетиленилкарбинола в 200 мл водного раствора едкого натра (10 г/л). Анолит состоял из 80 мл насыщенного при комнатной температуре раствора едкого натра.

Плотность тока на катоде $\frac{1.4}{1.7} \approx 0.8$ А/дм². Плотность тока на аноде $\frac{1.4}{0.5} = 2.8$ А/дм². Напряжение электролизера 2.7—3 вольта.

В табл. 3 приведен объем водорода, выделившегося из электролизера до и после прибавки карбинола.

ТАБЛИЦА 3

Время гидрирования (в часах)	Ампер-часы	Количество Н ₂ (в мл)	
		до прибавки карбинола	после прибавки карбинола
0.25	0.35	132	132
0.25	0.35	133	134

Теоретически для гидрирования 20 г диметилацетиленилкарбинола требовалось 12.8 ампер-часа, практически гидрирование продолжалось 25 ампер-часов. По окончании опыта катодит обрабатывался следующим образом: от всей массы отгонялось 40—50 мл жидкости, состоящей из карбинола и воды. Карбинол высаливался поташом, отделялся от водного слоя и подвергался анализу. Диметилацетиленилкарбинол определялся титрованием по методу Х. И. Кондратьева; ацетон — титрованием щелочью в присутствии избытка гидроксилamina; вода определялась по методу, разработанному ранее [2].

Из опыта по гидрированию на золотом катоде удалось выделить всего 11.2 г продукта, содержащего 89.30% диметилацетиленилкарбинола, 6.74% ацетона, 3.34% воды; всего 99.38%.

Диметилвинилкарбинол определялся количественно титрованием водным раствором бромид-бромата. Были обнаружены следы диметилвинилкарбинола. Присутствие довольно большого количества ацетона объяснялось разложением диметилацетиленилкарбинола при перегонке из щелочного электролита. Исходный диметилацетиленилкарбинол содержал только следы ацетона. В дальнейшем все опыты в основном проводились в том же электролизере и в тех же условиях. Изменение условий в некоторых опытах особо отмечается.

б) Испытание никелевого катода, протравленного азотной кислотой

Электролитическое гидрирование диметилацетиленилкарбинола на никелевом катоде, протравленном азотной кислотой и очищенном наждаком, производилось в электролизере, описанном ранее. Все условия опыта были аналогичны условиям опыта по гидрированию на золотом катоде, с той только разницей, что

в данном опыте катодом служила никелевая лента, развернутая по внутренней стенке электролизера. Пропущено тока 52 ампер-часа (в 4 раза больше теоретического).

По окончании электролиза выделено 14.2 г продукта, анализ которого дал следующие результаты (в %): содержание диметилацетиленилкарбинола 58.35, диметилвинилкарбинола 20.21, ацетона 2.57, воды 2.86, всего 83.99%. Если отнести остаток за счет предельного спирта, то диметилэтилкарбинола будет 16.02%.

в) Испытание никелевого анода, покрытого никелевой чернью

Испытание велось в том же электролизере. Никелевая лента, протравленная разбавленной азотной кислотой (1:1), покрывалась никелевой чернью в ванне, рекомендованной Лайнером и Кудрявцевым [9].

Гидрирование велось 38 ампер-часов до отрицательной реакции на тройную связь с аммиачным раствором окиси серебра. По окончании гидрирования получено 16.9 г продукта, анализ которого дал следующие результаты (в %): содержание диметилацетиленилкарбинола — следы, диметилвинилкарбинола 0.4, ацетона 0.0, воды 2.2, диметилэтилкарбинола (по разности) 97.4%.

Полученный продукт подсушивался прокаленным поташом и подвергался перегонке. Первая фракция, кипящая в пределах 82—100°, весила 5.6 г; вторая, кипящая в пределах 100—102 г, весила 8.5 г. Из 1 г второй фракции и 1 г фенилизотианата получено 1.8 г фенилуретана, плавящегося после перекристаллизации из спирта при 41—42° и не дающего депрессии с заведомо полученным фенилуретаном, диметилэтилкарбинола (т. пл. 41—42°). Из 1 г первой фракции и 1 г фенилизотианата также получено 1.1 г фенилуретана, плавящегося при 41—42°.

г) Испытание платнированного платинового катода

Электролитическое гидрирование диметилацетиленилкарбинола на платнированном платиновом катоде производилось в том же электролизере. Катодом служила платиновая сетка, платнированная в растворе $PtCl_4$ по Михайлису [8]. Поверхность катода 0.5 дм². Сила тока 0.4 ампера. Все остальные условия опыта не менялись.

До прибавки диметилацетиленилкарбинола за 0.25 ампер-часа выделилось 115 мл водорода, после прибавки 20 г диметилацетиленилкарбинола выделение водорода совершенно прекратилось и началось только в самом конце гидрирования. Гидрирование продолжалось 26 ампер-часов (до исчезновения реакции на тройную связь). Всего получено 12.0 г продукта, кипящего при 102—103°, дающего едва заметную реакцию на тройную связь. Количественно определить диметилацетиленилкарбинол и диметилвинилкарбинол не удалось.

Из 1 г фракции, кипящей в пределах 102—103°, и 1 г фенилизотианата было получено 1.7 г фенилуретана, плавящегося при 41.5—42° и не дающего депрессии с фенилуретаном диметилэтилкарбинола.

3. Электролитическое гидрирование диметилвинилкарбинола

а) Испытание катодов из золота, препарированного свинца и ртути

Все опыты по электролитическому гидрированию диметилвинилкарбинола производились в том же электролизере. В табл. 4 приведен объем водорода, выделившегося за 0.25 часа (0.35 ампер-часа) до и после прибавки диметилвинилкарбинола.

ТАБЛИЦА 4

Материал катода	Объем водорода		Примечание
	(в мл) до прибавки диметилвинилкарбинола	(в мл) после добавки диметилвинилкарбинола	
Золото	145	150	
Свинец препа­ри­ро­ван­ный . . .	120	122	
„ амаль­га­ми­ро­ван­ный . . .	123	125	

Препа­ри­ро­ва­ние сви­н­цо­во­го ка­то­да про­из­во­ди­лось по Та­фе­лю [10]; амаль­га­ми­ро­ва­ние в 1% рас­тво­ре HgNO_3 — по Ми­ха­э­ли­су [8]. При гид­ри­ро­ва­нии на ртут­ном ка­то­де за­ме­рить об­ъем вы­де­лив­ше­го­ся во­до­ро­да не уда­лось в след­ствие об­ра­зо­ва­ния ртут­ной амаль­га­мы и по­сте­пен­но­го раз­ло­же­ния ее в вод­ном элек­тро­ли­те. 20 г ди­метил­винил­кар­би­но­ла гид­ри­ро­ва­лось на ртут­ном ка­то­де; по­верх­ность ко­то­ро­го рав­ня­лась 0.4 дм², си­ла то­ка 0.5 ам­пер. То­ка про­пу­щено 52 ам­пер-ча­са (в 4 ра­за боль­ше те­о­ре­ти­че­ско­го). По окон­ча­нии опы­та ка­то­лит об­ра­ба­ты­ва­лся по пре­ды­ду­ще­му. Вы­де­ле­но 5.2 г про­дук­та, ки­пя­ще­го в пре­делах 94—100°. Из 1 г этой фрак­ции и 1 г фе­ни­ли­зо­ци­а­на­та по­лу­че­но 0.57 г фе­ни­лу­ре­та­на (после 8-ча­со­во­го на­гре­ва­ния на вод­я­ной ба­не), ко­то­рый пла­вил­ся по­сле пе­ре­кри­стал­ли­за­ции из спир­та при 50—51° и не да­вал деп­рес­сии с за­ве­до­мо по­лу­чен­ным фе­ни­лу­ре­та­ном ди­метил­винил­кар­би­но­ла, пла­вя­ще­го­ся по­сле пе­ре­кри­стал­ли­за­ции из спир­та так­же при 50—51°. В пе­ре­гон­ной кол­бе ос­та­лось не­сколь­ко ка­пель тя­же­ло­го мас­ла, ко­то­рое при пе­ре­гон­ке раз­ло­жи­лось с вы­де­ле­нием крас­ной окиси рту­ти.

б) Испытание никелевых катодов

При элек­тро­ли­ти­че­ском гид­ри­ро­ва­нии ди­метил­винил­кар­би­но­ла на нике­ле­вом ка­то­де, по­кры­том элек­тро­ли­ти­че­ски сло­ем нике­ля из об­ыч­ной ван­ны, за­ме­ря­лся об­ъем во­до­ро­да. До при­ба­в­ки ди­метил­винил­кар­би­но­ла из элек­тро­ли­за­ра за 0.25 ам­пер-ча­са вы­де­ля­лось 117 мл во­до­ро­да, по­сле до­ба­в­ки к ка­то­ли­ту 20 г ди­метил­винил­кар­би­но­ла вы­де­ли­лось то­же 117 мл во­до­ро­да.

При элек­тро­ли­ти­че­ском гид­ри­ро­ва­нии ди­метил­винил­кар­би­но­ла на мед­ном ка­то­де, по­кры­том по спо­со­бу Лей­не­ра и Куд­ряв­це­ва [9] нике­ле­вой чер­нью, до при­ба­в­ки ди­метил­винил­кар­би­но­ла вы­де­ли­лось 110 мл во­до­ро­да, по­сле до­ба­в­ки 20 г ди­метил­винил­кар­би­но­ла вы­де­ли­лось 2 мл во­до­ро­да. Гид­ри­ро­ва­ние про­из­во­ди­лось 24 ам­пер-ча­са.

После гид­ри­ро­ва­ния вы­де­ле­но 15.1 г про­дук­та, ки­пя­ще­го в пре­делах 92—103°, даю­ще­го сла­бую ре­ак­цию на двой­ную связь. При пе­ре­гон­ке вы­де­ле­но 10.9 г фрак­ции, ки­пя­щей при 101—103°. 1 г этой фрак­ции и 1 г фе­ни­ли­зо­ци­а­на­та да­ли фе­ни­лу­ре­тан, пла­вя­щий­ся при 41—42° и не даю­щий деп­рес­сии с фе­ни­лу­ре­та­ном ди­метил­этил­кар­би­но­ла.

в) Испытание платинированного платинового катода

Элек­тро­ли­ти­че­ское гид­ри­ро­ва­ние ди­метил­винил­кар­би­но­ла на плати­ни­ро­ван­ном плати­но­вом ка­то­де про­из­во­ди­лось в тех же ус­ло­ви­ях, как и гид­ри­ро­ва­ние ди­метил­а­це­тил­енил­кар­би­но­ла на этом ка­то­де. Гид­ри­ро­ва­ние про­дол­жа­лось 17.5 ам­пер-ча­са (те­о­ре­ти­че­ски на гид­ри­ро­ва­ние 20 г тре­бу­е­тся 12.5 ам­пер-ча­са) до ис­че­зо­ва­ния ре­ак­ции на двой­ную связь. Из ка­то­ли­та бы­ло вы­де­ле­но 14.8 г про­дук­та, ки­пя­ще­го в сле­ду­ю­щих пре­делах: 98—101°, вес 3.3 г и 101—103°, вес 10.6 г.

Из по­след­ней фрак­ции был по­лу­чен фе­ни­лу­ре­тан, пла­вя­щий­ся при 41—42° и не даю­щий деп­рес­сии с фе­ни­лу­ре­та­ном ди­метил­этил­кар­би­но­ла.

4. Электродитическое гидрирование метилэтилацетиленилкарбинола

Испытание платинированного катода

Электродитическое гидрирование метилэтилацетиленилкарбинола производилось в том же электролизере, только вследствие плохой растворимости этого спирта для гидрирования бралось 10 г (вместо обычных 20) на 200 мл католита. Теоретически для гидрирования 10 г карбинола требовалось около 11 ампер-часов, практически гидрирование производилось 22 ампер-часа. До прибавки карбинола за 0.25 ампер-часа выделилось 110 мл водорода; после прибавки метилэтилацетиленилкарбинола выделение водорода прекратилось. С исчезновением реакции на тройную связь исчезла реакция и на двойную связь. Было получено 4.6 г продукта, кипящего в пределах 115—125°. После вторичной подсушки были выделены фракции, кипящие в следующих пределах: 119—122°, вес 0.5 г и 122—126°, вес 2.6 г; последняя фракция отвечала метилдиэтилкарбинолу.

Выводы

1. Метод измерения электродных потенциалов до и после прибавки деполаризатора является вполне приемлемым для подбора соответствующих катодов при гидрировании.

2. Диметилацетиленилкарбинол и диметилвинилкарбинол электродитически гидрируются в щелочном электролите до диметилэтилкарбинола на катодах из платинированной платины и никелевой черни, первый — без остановки на двойной связи.

Из 12 испытанных металлов только на меди и серебре осуществляется ступенчатое гидрирование диметилацетиленилкарбинола до диметилвинилкарбинола.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Е. Фаворский, Авт. свид. № 43420. — [2] А. И. Лебедева: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, ЛХТИ, 1936. — [3] H. Read, Trans. Electrochem. Soc., 80, 5 (preprint) (1941). — [4] Sh. Swann, Trans. Electrochem. Soc., 72, 16 (preprint) (1941). — [5] Sh. Swann, Trans. Electrochem. Soc., 85, 7 (preprint) (1944). — [6] А. И. Лебедева, Докл. АН СССР, XIII, 71 (1944). — [7] Ю. С. Залькинд и М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937). — [8] Михайлис, Практикум по физической химии, 1933. — [9] Лайнер и Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. 1, стр. 280. — [10] Tafel, Z. phys. Ch., 34, 187 (1900).

Поступило в Редакцию
16 апреля 1947 г.