

NOVÉ SYNTÉZY V ACETYLÉNOVEJ CHÉMII*

EUGEN BRANSKY

Acetylénová chémia je jedným z najmodernejších odvetví chemickej technológie, ktorá svojim rozsahom nadobúda stále väčší význam. O jej rozvoji za posledné desaťročia svedčí niekoľko dôležitých výrobných skupín, ako napr. veľká skupina 2-4 uhlíkatých alifatických produktov, založených na ďalšom spracovaní acetaldehydu, ďalej výroba buny, ktorá má prakticky ten istý základ, výroba vinylvých derivátov ako suroviny pre plastické hmoty a výroba chlórovaných rozpúšťadiel. Tento rozmach chemického spracovania acetylénu sa v podstate zakladá jednak na jeho relatívne prístupnej cene, jednak na jeho značnej a mnohostrannej reaktivite, vyplývajúcej z jeho štruktúry. Štúdium chémie acetylénu i oproti doterajším veľmi obsiahlym poznatkom aplikovaným v chémii stále pokračuje a výskumy K u č e r o v e, J o c i č o v e, F a v o r s k é h o a F a v o r s k e j, N a z a r o v o v e, R e p p e h o a spolupracovníkov otvorili ďalšie nové a široké možnosti chemického spracovania acetylénu za podmienok, ktoré prv neboly technicky zvládnuteľné.

Pre podanie prehľadného zostavenia novších prác v odbore chemického spracovania acetylénu si najprv stručne uvedieme charakteristické vlastnosti acetylénu.

Acetylén je plyn b. v. — 83 °C, skondenzovateľný za obyčajnej teploty. V niektorých rozpúšťadlách, najmä v acetóne sa veľmi dobre rozpúšťa. Jeho najtypickejšou vlastnosťou je jeho veľmi endotermný charakter. Jeho slučovacie teplo je veľmi silne záporné a táto vlastnosť podmieňuje jeho neobvykle veľkú reaktivnosť. Pri zvýšenom tlaku (nad 2 atm.) ako látka nestabilná sa dá strhnúť k výbuchu v celej svojej hmote, a preto jeho použitie ostávalo dlho obmedzené na oblasti pomerne nízkych tlakov.

Vysokú reaktivnosť acetylénu môžeme pripísať jednak veľmi značnej tendencii vytvoriť z trojitej väzby väzbu dvojitú, s čím sú spojené reakcie adičného typu, jednak pomerne značnej reaktivite jeho vodíkov, bezprostredne susediacich s trojitou väzbou. Opisované reakcie acetylénu rozdeľujeme:

1. Na reakcie, ktoré spočívajú na adícii prvkov a slúčenín na acetylén.
2. Na skupinu reakcií, ktoré sa zakladajú na substitúcii vodíka alebo vodíkov acetylénu prvkami alebo radikálmi.
3. Na reakcie kombinované z typov podľa (1, 2).

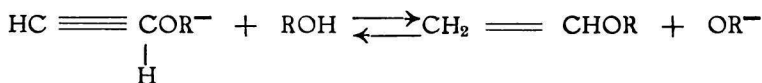
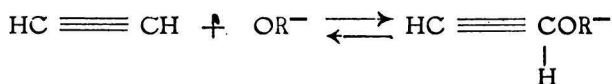
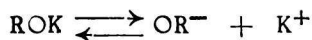
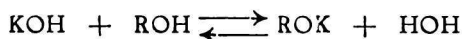
Z adičných reakcií sú technologicky najzaujímavejšie vinylačné reakcie, pri ktorých sa z adovanej slúčeniny k jednému uhlíku acetylénu pripojí aktívny vodík a k druhému uhlíku zvyšok molekuly.

* Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

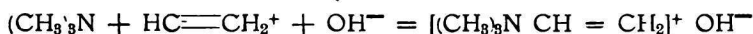
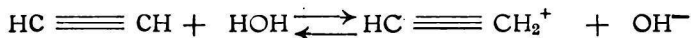
Všeobecne všetky aktívne vodíkaté slúčeniny, ktoré sú v systéme draselná soľ — alkohol, amín, kyselina, fenol a merkaptán, reagujú s acetylénom za tlaku pri teplote ca 160 °C a vcelku dávajú dobré výťažky vinylových derivátov. Vinylačnú reakciu môžeme všeobecne napísať takto:



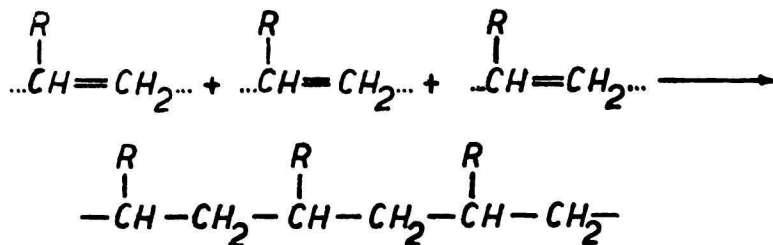
Aký je mechanizmus tejto reakcie? Všetky údaje o tomto nie sú ešte publikované a ktoré sú, treba si ich overiť. Z fenolu a alkoholu príbuzné série reakcií možno rozviesť odôvodnene asi takto:



V prípade reakcie acetylénu s vodným trimetylamínom za prítomnosti katalyzátora možno jej mechanizmus písať takto:

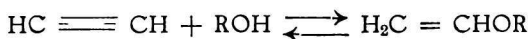


Význačnou a technologicky veľmi cennou vlastnosťou vinylových slúčenín všeobecne je schopnosť polymerácie či už jedného druhu molekúl medzi sebou alebo rôznych druhov navzájom za vzniku vysokomolekulových látok, ktoré patria do skupiny platických hmôt. Voľbou rôznych podmienok polymerácie, ako teplota, koncentrácia, katalytické a inhibičné vplyvy, voľbou pomeru komponent získavame platické hmoty najrozmanitejších vlastností. Pribeh polymerácie možno napísať takto:



kde etylénový reťazec zakončuje svoj vzrast nasýtením voľnej väzby vhodnou skupinou. Aby tieto vinylačné reakcie uspokojivo prebehly,

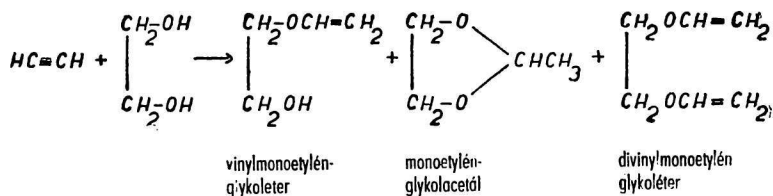
treba pri ich priebehu používať katalyzátor. Napr. pre alkoholy môže-
me písať túto reakciu:



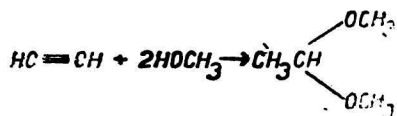
Pre túto reakciu sa používa ako katalyzátor hydroxyd draselný alebo alkoholát draselný, ktoré dosiaľ poskytujú najlepšie výťažky. Celkove reakčné podmienky vyžadujú pre vinyláciu alkoholov z metylalkoholu až po oktadecylalkohol prítomnosť 1 až 5% KOH v bezvodom alkohole, teplotu 160—185 °C, pričom sa na alkohol pôsobí smesou acetylénu a dusíka v pomere 1 : 2, pri tlaku asi 50—150 atm. Za týchto podmienok sa dosahuje výťažok 80—95% na alkohol. Tieto výťažky sa dosahujú pri použití primárnych alkoholov.

Pri použití sekundárnych alkoholov, ako napr. izopropylalkoholu alebo sekundárneho butylalkoholu dáva vinylácia výťažky nižšie. S terciárnymi alkoholmi táto reakcia vôbec neprebíha. S viacmocnými alkoholmi, ako je napr. etylénglykol, glycerol, sorbitol a deriváty cukru, reakcia za týchto podmienok prebieha.

Produkty polyhydroxylúčenín sú všeobecne divinylderiváty, trivinylderiváty atď., cyklické acetály alebo smesi.



Adícia alkoholov pri vzniku vinyléterov môže za vhodných okolností, napr. za použitia katalyzátora HgCl₂ pokračovať ďalej za tvorby acetálov podľa rovnice:

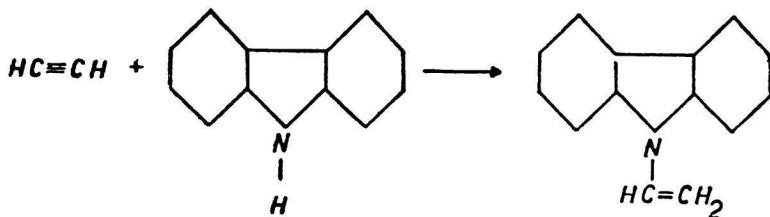


Acetály môžu odštípením alkoholov späť poskytovať vinylétery.

Reppé pripravil vinyléter účinkom acetylénu na monoméne hydroxylúčeniny pri 80—250 °C za prítomnosti alkalických katalyzátorov. Napr. n-butanol s acetylénom pri 150 °C dáva vinylbutyléter s 95% výťažkom. Priam tak etylénglykol s acetylénom pri 120 °C dávajú 33% etylénglykolmonovinyléteri a 10% etylénglykoldivinyléteri. Divinyléter možno pripraviť aj nepriamo dehydrochloráciou vhodných nasýtených slúčenín, napr. pôsobením KOH na β, β'-dichlórdietyléter. Divinyléter sa pre svoj účinok používa ako anestetikum.

Tieto étery sú zaujímavé pre svoju tendenciu polymerovať sa na živčné látky, ktoré sa používajú ako lepidlá a laky.

Acetylén môže reagovať aj s dusíkatými látkami, čím dostávame vinylové dusíkaté slúčeniny, ako napr. vinylkarbazol a vinyldifenylamín, ktoré možno pripraviť priamo syntézou acetylénu s aminmi za prítomnosti katalyzátora KOH pri rovnakých reakčných podmienkach.



Vinylkarbazol sa pripravuje z karbazolu v cyklohexánovom prostredí za prítomnosti katalyzátorov KOH a ZnO pri teplote 180 °C a tlaku 100 atm za použitia acetylénu zriedeného dusíkom v pomere 1 : 2. Nezreagovaný karbazol a organické látky sa po reakcii odstránia filtráciou, cyklohexán sa oddestiluje a vinylkarbazol sa čistí destiláciou alebo kryštalizáciou za použitia cyklohexánu, benzénu a metanolu. Výťažok býva okolo 85 %.

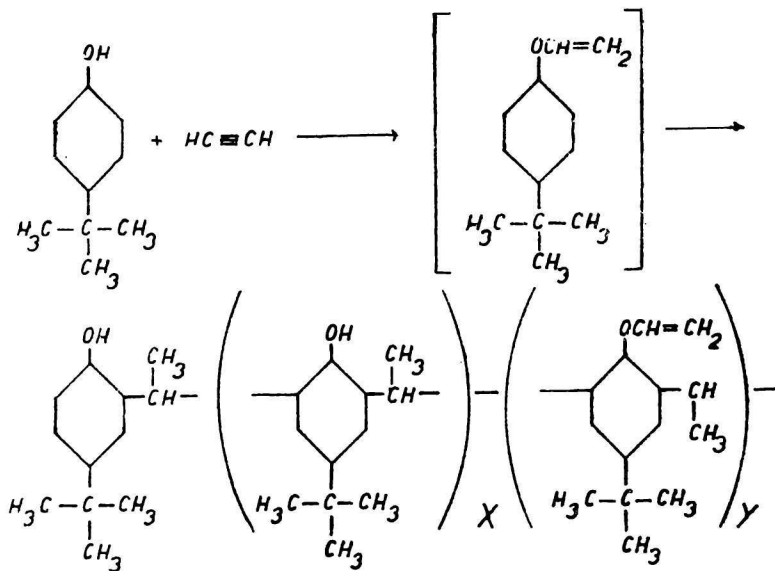
Difenylamín sa môže vinylovať za tých istých podmienok. Výťažok reakcie je oniečo nižší. Produkt je veľmi citlivý na vzduch a veľmi ťažko sa získava v čistej forme.

Vinylkarbazol je veľmi ochotný polymerovať za prítomnosti kyslých alebo peroxydových katalyzátorov na polyvinylkarbazol. Tento sa pre svoj vysoký elektrický odpor dobre hodí pre elektrické izolácie. Na trhu sa uvádza pod menom *Poelectron* a používa sa pri výrobe kondenzátorov.

Fenoly, najmä monoalkylované fenoly reagujú veľmi rýchlo s acetylénom za prítomnosti selektívne pôsobiacich organických látok, napr. nafténátov zinku, pri priemernej teplote 160 °C a tlaku 100 atm a poskytujú živичný produkt. Z nich zaujímavý je produkt, ktorý sa pripravuje smiešaním p-terciár-butylfenolu s približne 10% nafténátu zinku. Smes sa zahrieva na 160 °C za privádzania smesi acetylénu s dusíkom v pomere 1 : 2 pri tlaku 100 atm. Takto sa získa živичná látka veľmi dobrých vlastností, ktorá sa uvádza pod menom *Koresin*.

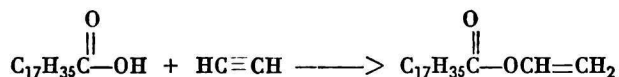
Stupeň polymerácie nie je veľký, začína číslom 7 a produkt obsahuje všetky produkty, včítane nespotrebovaného alkylfenolu.

Ako sa zdá, hydroxyl alkylfenolu reaguje s acetylénom ako substituovaný vinylfenyléter. Za týchto podmienok pravdepodobne reaguje hociktorý iný vinyléter s fenolom a poskytuje živicu, ktorá má pravdepodobne etylidénovú štruktúru. Reppe vo svojej formulácii udáva alternatívne aj etylénovú štruktúru. Pretože infračervená absorpcia ukazuje na prítomnosť CH₃ a OH skupín a takmer ten istý typ látky možno pripraviť z p-terciár-butylfenolu a z acetaldehydu alebo z p-terciár-butylfenolu a vinyléteru, táto formulácia sa nezdá nemožnou.



Prakticky všetky monoalkylfenoly dávajú za týchto podmienok podobné produkty. Veľký podiel v bádani na štruktúre a mechanizme tvorby týchto živíc má Reppe.

Ďalšou skupinou týchto reakcií je vinylovanie kyselín na vinylové estery. Napr. vyššie masné kyseliny, ako kyselina laurová, stearová a olejová môžu byť za použitia draselných a zinočnatých solí ako katalyzátorov vinylované na estery.



Vinylstearát získame tak, že reakčnú smes 5% stearátu zinočnatého a 95% kyseliny stearovej s acetylénom, zriedeným dusíkom v pomere 1 : 2, zahrievame v autokláve pri 165 °C a tlaku 100 atm. Veľmi ľahko polymeruje.

Tie isté podmienky možno použiť pri príprave vinylaurátu, vinyloleátu atď.

Z vinylačných reakcií sa v prevádzkovom meradle okrem mnohých iných reakcií robí aj reakcia acetylénu s kyselinou benzoovou, pričom sa získa vinylbenzoát. Napr. 33%-ný roztok kyseliny benzoovej v toluéne, do ktorého sa pridalo 2% benzoátu zinočnatého a 10% fenylafetylaminu, zahrieva sa v autokláve na 170 °C. Acetylén s dusíkom v pomere 1 : 2 sa vedie do autoklávu pod tlakom 20 atm. Reakčná doba je 20 hodín. Vzniknutý surový produkt sa po ochladiení filtruje a frakciuje pri tlaku 60—80 mm Hg. Okrem vinylbenzoátu sa z produktu získa

aj 1—2% etylidéndibenzoátu. Ďalšou polymeráciou vinylbenzoátu sa dostáva polyvinylbenzoát, ktorý je tvrdou krehkou živnicou a dobre kopolymeruje s vinylacetátom.

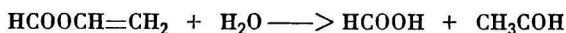
Ďalšou vinylačnou reakciou, svojím spôsobom zaujímavou, je reakcia acetylénu s kyselinou mravčou. Pri tejto reakcii sa používa ako katalyzátor mravčan zinočnatý, rozptýlený na aktívnom uhlí.

Vzniká vinylformiát. Ide o reakciu:



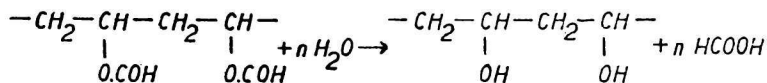
Táto reakcia sa robí v plynnej fáze a je potrebné, aby bol acetylén absolútne suchý a teplota sa udržiavala len vo veľmi úzkom rozmedzí. Výťažok býva 96—98%. Vinylformiát sa pripravoval aj v kvapalnej fáze za prítomnosti katalyzátorov fosforečnanu ortuťnatého a fluoridu boritého, pričom sa dosiahol len 67% výťažku. Syntéza vinylformiátu v plynnej fáze je teda výhodnejšia.

Vinylformiát je reaktívna kvapalina b. v. 46 °C. Lahko sa zmydeľňuje už samou vodou:



Táto reakcia je kvantitatívna a môže slúžiť jednak na prípravu 100%-nej kyseliny mravčej, jednak sa môže použiť na výrobu kyseliny octovej zo vzniknutého acetaldehydu. Vedľajšie reakcie pri zmydlení prakticky neprebiehajú.

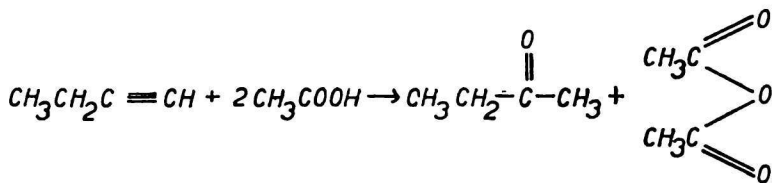
Vinylformiát na svetle alebo pri zahrievaní veľmi ľahko polymeruje na sklovitú hmotu. Emulzná polymerácia je však vylúčená pre veľmi ľahkú hydrolyzovateľnosť monoméru. Preto sa používa len polymerácia v roztoku acetónovom alebo dioxánovom. Polymerácia v srážacom prostredí alebo v bloku sa doteraz robí len v laboratórnom meradle. Možno napr. pripraviť kopolyméry vinylformiátu s vinylchloridom. Polyvinylformiát sám osebe nemá veľkú cenu pre svoju nestálosť. Už za chladu samou vodou prechádza na polyvinylalkohol. Katalyzátorom pritom je vznikajúca kyselina mravčia:



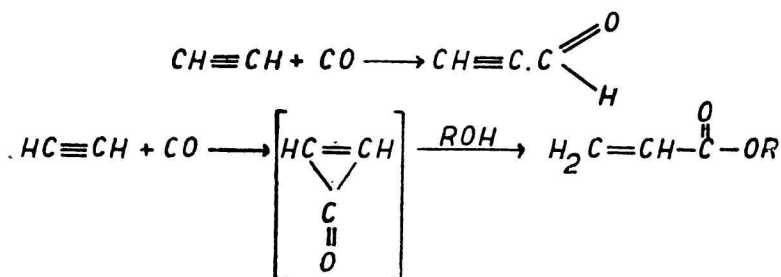
Takto dostávame stabilný polyvinylalkohol bez akejkoľvek viazanej alebo absorbovanej minerálnej kyseliny.

Z ďalších reakcií acetylénu a jeho homológov treba spomenúť reakcie s organickými alifatickými kyselinami, pri ktorých vznikajú anhydridy a ketóny. Napr. kyselina octová a etylacetylén dávajú acetánhydrid a metyletylketón.

Z ďalších reakcií acetylénu treba uviesť karboxylačné reakcie, ktorým venoval Reppe a jeho spolupracovníci osobitný záujem pri syntéze derivátov kyseliny akrylovej z acetylénu. Reppe bol zpočiatku zrej-



me zaujatý pokusmi prípravy propargylaldehydu kombináciou kyslíčnika uhoľnatého a acetylénu, naväzujúc na predchádzajúcu prípravu propargylalkoholu kombináciou acetylénu a formaldehydu. Študoval pri tom reakciu karbonylu niklu s acetylénom za prítomnosti kyseliny. Namiesto toho aby získal propargylaldehyd, získal ako hlavný produkt reakcie kyselinu akrylovú:

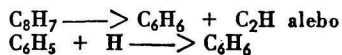


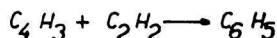
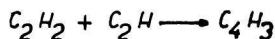
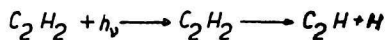
Táto reakcia sa rýchlo ujala ako preparačná reakcia v organických syntézach.

Ďalšou veľkou skupinou reakcií acetylénu sú procesy kondenzačné a polymeračné. Vysoká reaktivita acetylénu podmieňuje jeho rozmanité polymeračné reakcie, ktorých priebeh možno ovplyvňovať voľbou rôznych reakčných podmienok, ako je teplota, katalytické vplyvy rôznych prísad, aktivácia molekúl C_2H_2 elektrickým výbojom, korpuskulárnymi alebo elektromagnetickými lúčmi. Takto sa získavajú produkty všetkých troch skupenstiev ako alifatické, tak aj aromatické, niekedy veľmi složitej štruktúry.

Podľa *T o u l e h o* veľmi čistý acetylén, keď ho vystavíme slnečnému svetlu, nepolymeruje. Polymerácia však vždy prebehne v ultrafialovom svetle. Dostaneme vždy buď tuhú látku, buď sa tvorí benzén alebo iné aromatické uhľovodíky či už nasýtené alebo nenasýtené. Pre tuhú látku, získanú pri tejto polymerácii *L i n d a L i v i n g s t o n* udávajú vzorec $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_n$. Forma tohto mechanizmu polymerácie sa vysvetľuje takto:

Tvorba benzénu a príbuzných uhľovodíkov sa odvodzuje podľa týchto rovníc:

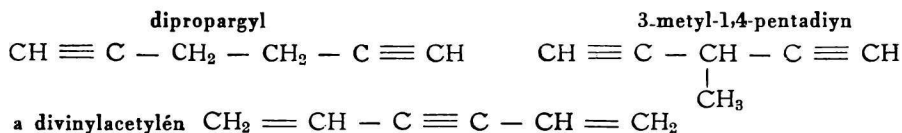




Polymeráciu starostlivo vyčisteného acetylénu pri teplote 750 °C študovali M i g n o n a c a D i t z. Acetylén sa rýchlo viedol elektricky vyhrievanou kremennou rúrou a produkt sa bezprostredne ochladil na -70 °C. Získal sa žltý roztok — kondenzát shodný s benzénom. Po odstránení nezreagovaného acetylénu sa pri frakčnej destilácii získali dva diméry, jeden stály, bezfarebný plyn, druhý žltý, nestály, ktorý dostal názov *Chloren*.

Acetylén prehriaty v smesi s inertným plynom pri 630 °C dáva čistý benzén s výťažkom až 90%.

Polymeráciou, pri ktorej sa použije vysokofrekventný výboj a elektródy sa chladia na teplotu -60 °C, získa sa smes uhľovodíkov, z ktorej sa zistili tieto:

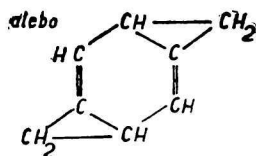
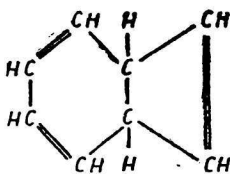
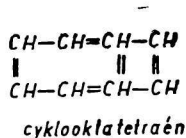


Za použitia tichého výboja vzniká tuhá látka alebo kvapalina, ktorá ponechaná v pokoji neskôr stuhne.

Polymerácia acetylénu nastáva veľmi rýchle aj za použitia rôznych katalyzátorov, ako napr. niklu, medi, solí kovov a pod.

B i n n i e svojho času zistil pri polymerácii acetylénu, že acetylén zahriaty s vodíkom a dusíkom polymeruje pri teplote 190 °C za použitia katalyzátora karbonylu niklu. Dostal olej, ktorý obsahoval olefíny.

Túto metódu modifikoval Reppe, ktorý privádzal acetylén pod tlakom 20 atm spolu s dusíkom, ktorého parciálny tlak bol 5 atm pri teplote 60—70 °C, do roztoku karbonylu niklu v tetrahydrofuráne. Získal uhľovodík C₈H₈. Tento uhľovodík možno vyjadriť rôznymi vzorcami, ako napr.:

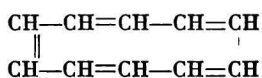


bicyklo (4,2,0)-2,4,7-oktatrién 1,2,4,5-dimetylén-2,5-cyklohexadién

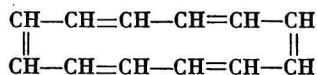
Spomínanú látku možno pripraviť z acetylénu aj za použitia kyanidu nikelnatého ako katalyzátora. Pripravovala sa aj vo veľkom v prevádzkovom meradle. Kyanid nikelnatý sa suspenduje v selektívnom rozpúšťadle v bezvodom tetrahydrofuráne a našaržuje sa do reaktora s malým množstvom karbidu vápnika. Priama polymerácia nastáva pri teplote 60—70 °C a za tlaku. Miernym zvyšovaním tlaku a teploty sa dostáva vyšší homológ cyklooktatetraénu. Jeho štruktúra ešte podnes nie je vyjasnená. Len čo sa acetylén v reaktore absorbuje, reakčný produkt sa vypustí, katalyzátor z reakčnej smesi sa odfiltruje a cyklooktatetraén sa izoluje destiláciou.

Ďalej sa študovalo mnoho reakcií prípravy cyklooktatetraénu, ktorý získal, ako sme už spomínali, nespočetné množstvo štruktúrnych zobrazení.

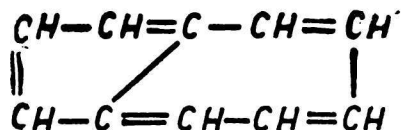
Použitím kyanidu nikelnatého ako katalyzátora sa dostáva za tých istých podmienok pri teplote niečo vyššej, t. j. 80—90 °C po 50—60-hodinovej reakcii tzv. modrý uhľovodík cyklodekapentaén $C_{10}H_{10}$:



ináč označovaný $C_{10}H_{10}$ (0), šp. v. = 0,9344 a $n_D^{20} = 1,5790$ a rovnaká látka $C_{10}H_{10}$ (Y), šp. v. = 0,9400 a $n_D^{20} = 1,5755$, žltej farby, veľmi viskózný. Pri zvýšení teploty na ca 130 °C sa priebehom reakcie získa cyklododekahexaén $C_{12}H_{12}$:



Súčasne pri týchto teplotách vzniká uhľovodík $C_{10}H_8$, zvaný azulén:

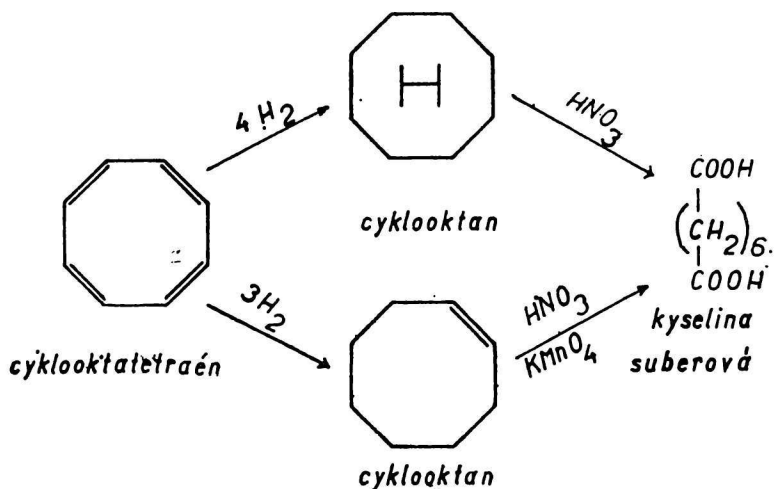


ktorý sa získa pri frakciovaní tzv. *modrého uhľovodíka* $C_{10}H_{10}$, a to za frakcie pri 75—80 °C, za tlaku 1 mm Hg. Táto frakcia s kyselinou fosforečnou v petroléteri tvorí hnedý komplex, ktorý sa účinkom éteru a ľadovej vody rozloží, a do éteru prechádza azulén, ktorý má v ňom namodrastú farbu. Sublimáciou sa získa v modrých kryštáľkoch b. v. 99—100 °C.

Azulén je základným uhľovodíkom mnohých látok, nachádzajúcich sa v rastlinnej ríši. Je známe napr., že tento, ako aj cyklooktatetraén sú inhibítormi pre rast patogénnych baktérií. Týmto sa vysvetľuje aj liečivý účinok harmančeka, ktorý obsahuje uhľovodík chamazulén. Jeho štruktúra nie je ešte dnes vyjasnená.

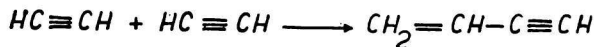
Spomínané látky, včítane azulénu sa dnes už vyrábajú i priemyselne, ba dokonca aj kontinuítnymi spôsobmi.

Z týchto uhľovodíkov môže byť cyklooktatetraén hydrogenovaný na hexahydroderivát, ktorý oxidovaný kyselinou dusičnou s dobrým výťažkom prechádza na kyselinu suberovú.

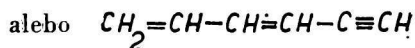
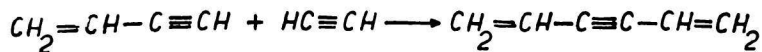


Keď podrobíme acetylén polymerácii za prítomnosti chloridu meďného s chloridom sodným alebo amónnym ako katalyzátora, získame monovinylacetylén. Reakciu prvýkrát robil Nieuwland a s úspechom ju aplikovala firma E. I. du Pont de Nemours & Co na prípravu neoprénu (poly-2-chloro-1,3-butadiénu).

Monovinylacetylén sa získa reakciou dimerácie acetylénu:



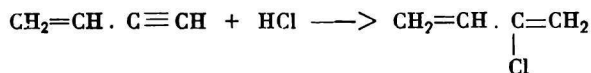
a ďalšou molekulou acetylénu dáva divinylacetylén:



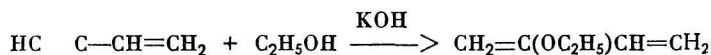
Použitím solí ortuti, striebra, kadmia, medi alebo zinku v kyselinovom prostredí možno vinylacetylén hydrátovať na metylvinylketón. Keď vinylacetylén zahrievame pri teplote $105^\circ C$ po dobu 6 hodín, poskytnete smes polymérov živичnej formy, složenej približne z 1% diméru, 3% triméru, 16% tetraméru, 8% pentaméru a 72% vyšších

polymérov. Keď pri polymerácii dodržíme rovnaký tepelný postup za prítomnosti 1—10% kyselinového katalyzátora, získame 20—50% styrénu.

Vinylacetylén je látka značne reaktívna. Aduje hladko chlorovodík za vzniku chloroprénu, ktorého polymeráciou sa získa cenná forma syntetického kaučuku:

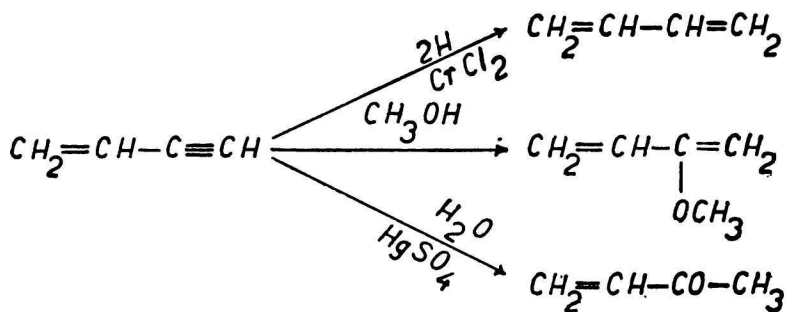


Rothenberg a Favorskaja podrobili vinylacetylén účinku alkoholov za prítomnosti katalyzátora KOH. V prípade etylalkoholu zahrievali smes 10 hodín v autokláve pri teplote 140—150 °C. Získali 2-etoxy-1,3-butadién (b. v. 113—117 °C) so 70% výťažkom:



Avšak pri teplote 100—150 °C za neprítomnosti hydroxydu získali styrén ($\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$), ktorý vznikol ako kondenzačný produkt dvoch molekúl vinylacetylénu.

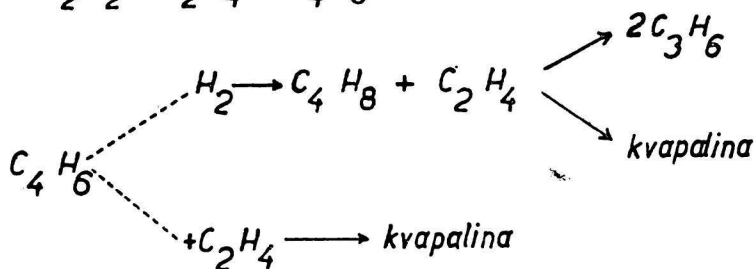
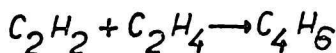
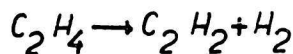
Vinylacetylén možno použiť aj na prípravu butadiénu, alkoxybutadiénu a ako sme už spomínali, metylvinylnketónu:



Divinylacetylén sa pripravuje podobným spôsobom ako monovinylacetylén, pričom divinylacetylén je trimérom acetylénu, kým monovinylacetylén je dimérom. Trimér je veľmi nestály, za účinku vzduchu tvorí ľahko výbušné peroxydy a mení sa v rôsolovitú hmotu. Polymeráciou sa z neho získavajú vysychavé oleje.

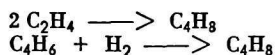
Z ďalších zaujímavých reakcií treba spomenúť reakciu acetylénu s etylénom, pri ktorej sa plyny podrobia termickej pyrolýze. Tak sa získal butadién zo smesi acetylén-etylén, ktorý sa inak pripravuje z etylénu. Túto reakciu prvý robil Berthelod r. 1856:

Reakcia sa robí tak, že smes acetylénu a etylénu, zbavená kyslíka ale obsahujúca stopy kyslíčnika uhoľnatého, zriedená dezoxydovanou



parou, zahrieva sa na 610 °C za atmosferického tlaku, pričom reakčná doba je 16—24 sekúnd. Vzniknuté reakčné produkty sa destilačne delia pri nízkych teplotách na 4 frakcie, a to: etylén a acetylén, C₃-uhľovodíky a C₄-uhľovodíky. Tvorba butadiénu závisí od percentuálneho obsahu acetylénu v reakčnej smesi. Pri tejto reakcii v základe teda pyrolýzou etylénu vzniká propylén, butylén a butadién ako hlavné splodiny, pyrolýzou acetylénu vzniká ako hlavná splodina vinylacetylén.

Tvorbu butylénu možno znázorniť dvoma spôsobmi:



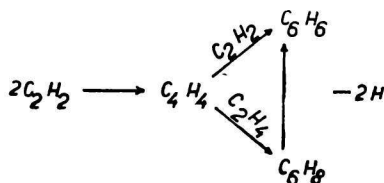
Tvorba vinylacetylénu sa vysvetľuje ako dimerácia:



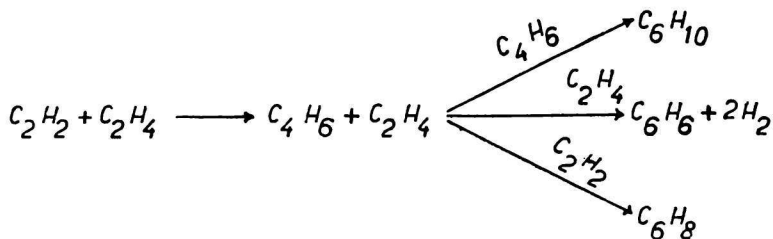
Pri tejto reakcii však nastáva pôsobenie etylénu na vinylacetylén a vznikajú vyššie polyméry kvapalného skupenstva:



Tvorja sa tu teda dve látky, a to cykloolefín a aromatický uhľovodík. Z acetylénu je mechanizmus takýto:



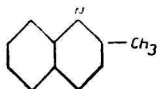
Z butadiénu je mechanizmus takýto:



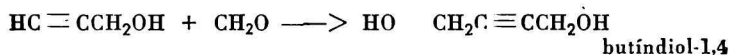
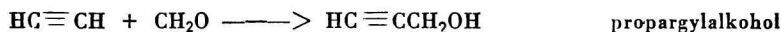
Aby vznikly C₅-uhľovodíky, až toluén, musela by sa použiť reakcia nenasýtených uhľovodíkov C₂- a C₃, prípadne C₃- a C₄.

Táto syntéza butadiénu vzájomným pôsobením acetylénu a etylénu sa zatiaľ študovala len v skle pyrex už spomínaným prietokovým spôsobom.

Z ďalších reakcií treba uviesť reakciu s amóniakom alebo s amíni, ktoré pri zvýšenej teplote poskytujú nitrily a pyridínové zásady. Teplota pri týchto reakciách býva 200—600 °C a katalyzátorom chloridy a oxydy kovov. Napr. amóniak s acetylénom za prítomnosti ZnCl₂ zahriaty na 170—180 °C pod tlakom 25 atm dáva trimetylpyridín. Kondenzácia acetylénu s anilínom v toluéne je dobre katalyzovaná chloridom meďným alebo meďnatým. K o z l o v a F e d o s j e j e v destiláciou kondenzačného produktu získali chinaldín.



Ďalšiu skupinu reakcií charakterizuje značná reaktivita vodíka na uhlík s trojitou väzbou acetylénu. Tento aktívny vodíkový atóm sa môže adovať na vhodný nenasýtený systém za súčasnej adície acetylénového zvyšku. Takáto reakcia sa nazýva etynilácia. Nieuwland zistil, že nenasýtené látky, ako aj vodík acetylénu môžu byť aktivované vodnou smesou KCl a NH₄Cl, Cu₂Cl₂ a HCl a dostaneme monovinylacetylén a vyššie polyméry. Reppe našiel soľ meďi, acetylid, ktorým katalyzuje vodíkovú adíciu jednotlivých typov nenasýtených systémov, najmä aldehydov a ketónov. Pretože o tomto nie sú známe detaily a dosiaľ sa ani v celej šírke nepublikovali, obmedzíme sa na výklad syntézy butíndiolu-1,4 a propargylalkoholu a na reakčné podmienky, použité pri príprave týchto dvoch produktov:

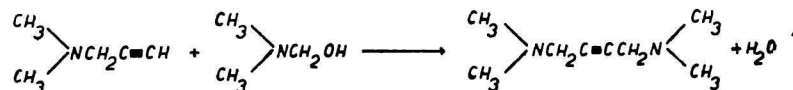
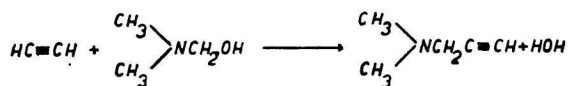


Katalyzátor pre túto reakciu sa pripravuje impregnáciou kysličníka kremičitého dusičnanom meďnatým a bizmutitým a zahrievaním na

500 °C, aby sa dusičnany premenili na smes oxydov. Najlepší pomer je 12 % medi a 3 % bizmutu. Na túto smes sa v reaktore vtlača roztok acetylénu vo formaldehyde pod tlakom 5—6 atm, pričom sa tvorí adičný komplex acetylidu medi, formaldehydu, acetylénu a vody. Teplota reakcie je 100—120 °C. Reakčná doba je 0,33—3,5 hod. Surový produkt sa sfiltruje, aby sa získal späť acetylid medi a takto získaný reakčný produkt sa rozdestilováva.

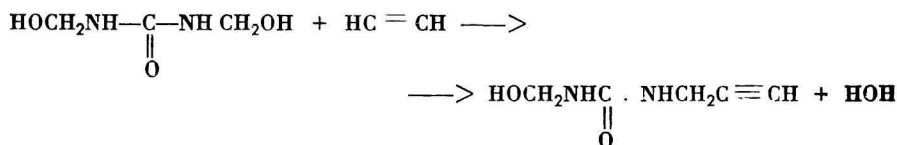
Hydrogenáciou buténdiolu sa produkuje buténdiol a butándiol. Posledná menovaná látka sa popri butadiénovej syntéze tvorí cez tetrahydrofuran a môže sa dehydrogenáciou konvertovať na butyrolaktón a tento s amóniakom previesť na pyrrolidón. Tieto látky majú dnes už široké praktické použitie v organickej chémii.

Reppe študoval aj ďalšiu reakciu metyloidimetylamínu s acetylénom za prítomnosti acetylidu medi:

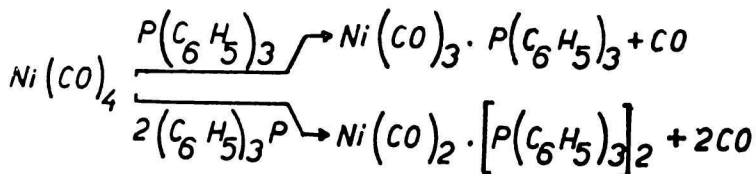


Obidva tieto produkty možno dobre izolovať.

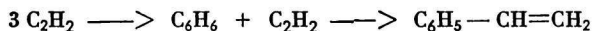
Takisto dimetylolmočovina reaguje s acetylénom na formu adičných slúčenín, ktorých štruktúra nie je presne známa, pretože ich nemožno dobre izolovať.



Z ďalších cyklizačných reakcií je zaujímavou nová syntéza benzénu z acetylénu. Príprava benzénu trimeráciou acetylénu sa dosiaľ darila len za zvýšenej teploty a prebiehala čiastočne za súčasného vzniku aromatických a alifatických slúčenín. Novú revolučnú cyklizáciu acetylénu na benzén, prebiehajúcu za miernych reakčných podmienok, ktorá dáva vysoký výtazok benzénu, krátko po vojne objavil Reppe so spolupracovníkmi. Cyklizácia prebieha za prítomnosti komplexných slúčenín karbonylu s trifenyľfosfínom, ktoré vznikajú smiešaním tetrakarbonylu niklu s trifenyľfosfínom za prítomnosti bezvodých rozpúšťadiel (napr. metanolu) podľa reakcie:

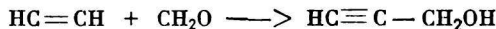


Uvádzaním acetylénu pod tlakom 15 atm do roztoku týchto slúčenín v organickom rozpúšťadle (najlepšie v samom benzéne) pri 60 °C prejde acetylén z 88% na benzén. Súčasne sa tvorí 12% styrénu, z čoho je polovica monoméneho, ostatok je spolymeryovaný:

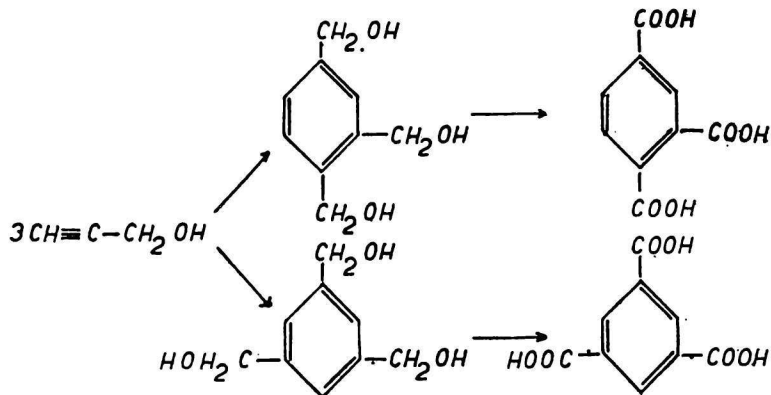


Priebeh tejto cyklizácie nie je dosiaľ známy a pravdepodobne prebieha cez komplexné acetylidy niklu, dosiaľ bližšie neurčené.

Podobne prebieha aj cyklizácia propargylalkoholu, vyrábaného tlakovou reakciou acetylénu s formaldehydom za prítomnosti katalyzátorov Cu a Bi:



(alebo ktorý získavame ako vedľajší produkt pri syntéze buny podľa Reppeho procesu) za vzniku 1,3,4 a 1,3,5-trimetylolbenzenu, ktoré oxidáciou dávajú kyselinu trimesínovú a trimelitovú:

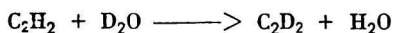


Cyklizácia acetylénu s vinylslúčeninami (napr. akrylestermi) vedie potom ku vzniku hydroaromatických slúčenín.

— X —

Ďalšou zaujímavou reakciou je syntéza deuterioacetylénu. Túto reakciu umožnila izolácia izotópu vodíka, deutéria a možnosť získať značné množstvo ťažkej vody (deuteriovody), ktorá je zdrojom deutéria.

Prvou preparačnou metódou deuterioacetylénu bola reakcia ťažkej vody s karbidom vápnika. Clemon a McQuillen podrobili karbid vápnika účinku ťažkej vody 99%-nej a dostali deuterioacetylén s výťažkom 60%. Táto slúčenina sa získala aj izotopickou výmenou medzi acetylénom a ťažkou vodou:



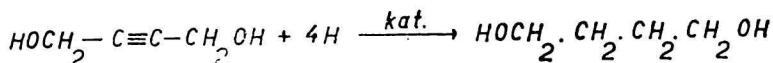
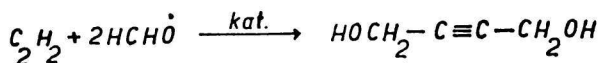
Zistilo sa, že deuterioacetylén za účinku röntgenových lúčov podlieha polymerácii asi podobným spôsobom ako obyčajný acetylén. Clemon a McQuillen vyhlasujú, že deuterioacetylén za kontrolovaných podmienok môže polymerovať na hexadeuterioacetylén.

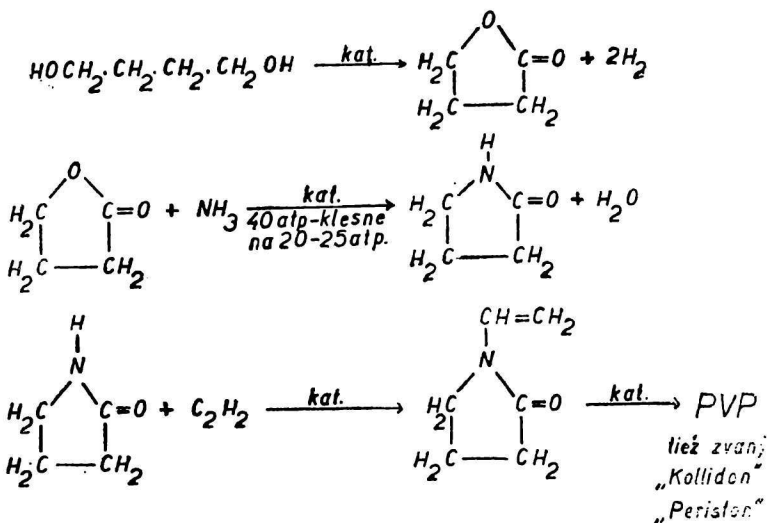
Hydratáciou deuterioacetylénu možno za použitia kyslého roztoku soli ortuti v ťažkej vode pripraviť deuterioacetaldehyd.

Záverom považujem za potrebné upozorniť na zaujímavú aplikáciu jednej z plastických hmôt typu vinylových polymérov, a to polyvinylpyrolidón. Za svetovej vojny nemecká medicína zaviedla túto látku ako intravenóznú náhradu za krvnú plazmu v prípadoch šoku a veľkej straty krvi, pretože konzervy krvi nepostačovali. Nemci použili tento prípravok vo viac ako polmilióne prípadoch a podnes sa používa v mnohých štátoch. Táto látka, ako aj ďalšie iné látky, navrhnuté pre tento účel, nemôžu sa považovať za skutočnú náhradu krvi alebo za krvnú plazmu. Tieto látky sú veľmi užitočné na udržanie cirkulačného množstva krvi, ktoré pokleslo z rôznych dôvodov, avšak nakoniec treba dať normálnu transfúziu prirodzenej krvi, aby mohlo telo čo najrýchlejšie vybudovať normálnu koncentráciu krvi.

Z týchto rôznych náhradných látok, aj keď majú nedostatky, najviac údajov máme o polyvinylpyrolidóne.

Syntéza polyvinylpyrolidónu sa tiež zakladá na Reppeho reakcii acetylénu za tlaku. Polyvinylpyrolidón sa vyrába reakciou formaldehydu s acetylénom na acetylíde medi pri tlaku 20—34 atm, ktorá dáva butíndiol. Tento je zhydrogenizovaný pri tlaku asi 330 atm na smesi kovového katalyzátora, ktorý obsahuje meď, nikel a mangán, čím sa získa butándiol. Pri dehydrogenácii v plynnej fáze na meďnom katalyzátore sa dosiahne cyklizácia (uzavrenie reťazca) a pôsobením amóniaku sa získa pyrolidón. Vinylácia sa robí pôsobením acetylénu za prítomnosti KOH pri tlaku vyššom ako 13 atm. Polymerácia sa robí za použitia peroxydu vodíka ako katalyzátora. Vznikajúci vodný roztok polyvinylpyrolidónu sa suší v sprche, potom sa môže rozpustiť na 3,5%-ný roztok a plniť do fliaš na priame intravenózne použitie.





Medziprodukty sa podrobia frakciovaníu, aby bolo možné udržať požadovanú molekulovú váhu, ktorá je medzi 10 000 a 90 000. Hoci hotový produkt obsahuje mnoho rôzne veľkých molekúl, stredná molekulová váha je medzi 40 000 a 50 000. Jej kontrola je kritickým bodom pri výrobe akéhokoľvek riedidla plazmy dosiaľ vyrábaného.

Sú továrne, ktoré dnes vyrábajú poloprevádzkove asi 500 kg polyvinylpyrolidónu mesačne, čo sa rovná asi 15 000 l syntetickej plazmy.

Jednou z vlastností polyvinylpyrolidónu je, že tvorí koordinačné slúčeniny s radom iných molekúl. Táto vlastnosť vedie k najrôznejším výsledkom. V prípade niektorých toxických látok, najmä jódu a kyanidu ortuťnatého, zvýši tvorba komplexu toxickú dávku 10 až 100-krát. Niektoré drogy, antibiotiká a endokrinné látky tvoria komplexy, ktoré snižujú ich účinnosť a predlžujú dobu ich účinku, takže tieto netreba tak často podávať ako bez polyvinylpyrolidónu. Sú niektoré dôkazy, že polyvinylpyrolidón priamo zabraňuje toxickým účinkom toxínov záškrtu, bctulínu a tetanu.

Treba však poznamenať, že vývoj týchto náhradných látok, ktoré nie sú dostatočne dokonalé, pokračuje a z pochopiteľných dôvodov sa im pripisuje veľká dôležitosť.

Týchto niekoľko nových poznatkov, ktoré som tu uviedol, prevzal som jednak zo správ o nemeckom priemysle, jednak z odborných časopisov, ako Úspechi chímii, Industrial and Engineering Chemistry, The Chemical Age, Chemical and Engineering News, Chemistry of Petroleum Derivates a z Nieuwlandovej monografie.