

Леа ПЕТЕРСЕН, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭТС

## РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

### Сообщение 4

В настоящем сообщении приведены основные результаты работ по изучению конденсации алкенов-1 с формальдегидом в присутствии борного ангидрида в модифицированных условиях реакции Принса. В качестве исходных алкенов служили гексен-1 и нонен-1. Источником формальдегида, как и в предыдущих работах [1, 2, 3], служил полуацеталь формальдегида — метилаль. Продуктом реакции, наряду с другими соединениями более глубокого превращения, являются ненасыщенные первичные спирты с двойной связью в положении  $\gamma$  и с числом углеродных атомов в молекуле на один больше, чем у исходного алкена.

Ранее, для выяснения оптимальных условий реакции синтеза ненасыщенных спиртов с максимальным выходом, проводились опыты по плану дробного реплика  $2^{3-1}$  согласно матрице [4, 5, 6, 7]

+	+	+
-	+	-
-	-	+
+	-	-

и далее в соответствии с ортогональным композиционным планом второго порядка для переменных — температуры и соотношения реагентов. Однако данные, полученные с помощью линейной формулы и даже квадратичной модели описания процесса, позволили установить оптимальные условия реакции лишь в изученной области изменения параметров [2, 3].

Из линейной формулы, описывающей процесс в области температур  $120^\circ\text{C} < T < 180^\circ$  при молярном соотношении алкена и альдегида  $0,5 < C_1/C_2 < 1,5$  и продолжительности проведения реакции  $5 < \tau < 15$  ч, следует, что повышение температуры, например, на  $10^\circ$  (средняя  $150^\circ$ ) приводит к уменьшению выхода ненасыщенных спиртов в среднем на 1% [2].

В дальнейшем опыты проводились при более низкой температуре в интервале  $95^\circ < T < 125^\circ$  (средняя  $110^\circ$ ) при молярном соотношении алкена и альдегида 0,3; 0,5 и 0,7 по ортогональному рототабельному плану с 9 опытами. Каждый опыт продолжался 8 ч. Согласно полученной квадратичной модели процесса, выход ненасыщенных спиртов возрастает в сторону больших температур при одинаковых соотношениях алкена и альдегида [3]. В выбранных сравнительно узких интервалах параметров процесса максимальный ожидаемый выход целевого продукта на основе гептена-1 составляет 11% от теоретического.

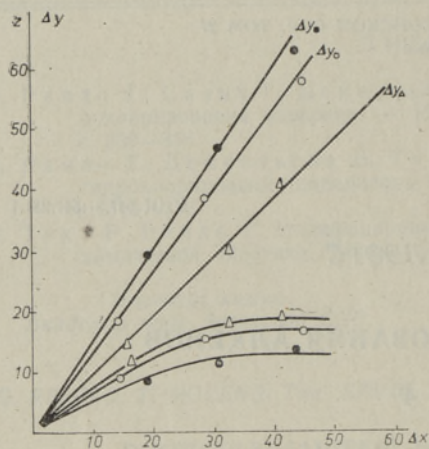


Рис. 1. Выход децен-3-ола-1 ( $z$ ) в зависимости от степени конверсии нонена-1 ( $\Delta x$ ) при различном молекулярном соотношении алкена и альдегида: 0,33 (●); 0,5 (○); 0,7 (△).

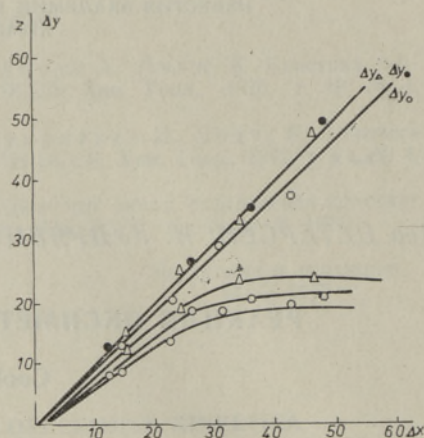


Рис. 2. Выход гептен-3-ола-1 ( $z$ ) в зависимости от степени конверсии гексена-1 ( $\Delta x$ ) при различном молекулярном соотношении алкена и альдегида: 0,75 (●); 1,0 (△); 1,25 (○).

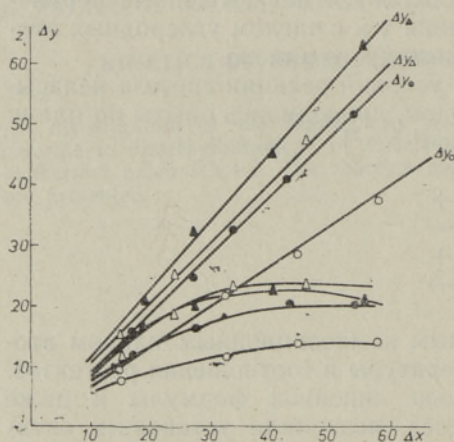


Рис. 3. Выход гептен-3-ола-1 ( $z$ ) в зависимости от степени конверсии гексена-1 ( $\Delta x$ ) при эквимолекулярном соотношении алкена и альдегида и различных температурах реакции: 130 °С (○); 140 °С (●); 150 °С (△); 160 °С (▲).

продуктов реакции позволил более точно оценить результаты экспериментов. Опыты были проведены при температуре в пределах  $125^\circ < T \leq 160^\circ$  и при различных соотношениях основных реагентов.

Исходными веществами служили:

гексен-1, т. кип.  $63,6^\circ\text{C}$  (760 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,3879,  $d_4^{20}$  0,6732

нонен-1, т. кип.  $146,9^\circ\text{C}$  (760 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4157,  $d_4^{20}$  0,7292

метилаль, т. кип.  $42,3^\circ\text{C}$  (760 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,3534,  $d_4^{20}$  0,8882

и борный ангидрид (98%) в порошке — фракция, проходящая через сито до 24 меш.

Реакция проводилась в автоклаве по ранее разработанной технологии. Отличие состояло в том, что ненасыщенные спирты были получены в результате ректификации суммарных продуктов реакции с водяным паром в вакууме, минуя двукратную простую дистилляцию, сопряжен-

В данной работе приводятся результаты определения оптимальных условий процесса в более широких диапазонах и рассматривается выход ненасыщенных спиртов ( $z$ ) во взаимосвязи с общей конверсией алкена и альдегида ( $\Delta x$ ;  $\Delta y$ ). Кроме того, более упрощенный метод выделения ненасыщенного спирта из сложной смеси



ную с соответствующими потерями. Было исследовано оптимальное соотношение реагентов — алкен : формальдегид — при одинаковой температуре процесса, равной  $150^\circ$ . Результаты проведенных опытов представлены в виде точек в системе координат на рис. 1 и 2, где на одной оси — выход целевого продукта ( $z$ ) и изменение концентрации (конверсия) альдегида ( $\Delta y$ ), на другой — конверсия алкена ( $\Delta x$ ).

При использовании нонена-1 исследовалось влияние избытка формальдегида на выход ненасыщенного спирта децен-3-ола-1 при молярном соотношении алкен : альдегид 0,7; 0,5; 0,33 (рис. 1), которое показывает, что в данном случае выход целевого продукта соответственно уменьшается, а доля побочных реакций возрастает. Так, например, при конверсии нонена-1, равной 30%, абсолютный выход целевого продукта в исследуемых пределах концентраций реагентов составляет, соответственно, 17,5; 15,5; 11,5%. В то же время доля побочных реакций в условиях увеличения концентрации формальдегида, приводящих к образованию таких продуктов конденсации, как диоксаны, диолы и др., резко возрастает и составляет, соответственно, 11; 23,5; 33%. В дальнейшем реакция оксиметилирования изучалась в более узких границах изменения концентрации реагентов на основе превращения гексена-1. Молярное соотношение алкен : альдегид составляло 1,25; 1,0; 0,75. Как видно из рис. 2, максимальный выход продукта (гептен-3-ол-1) имеет место при соотношении реагентов, находящихся в области эквимолекулярных значений. Так, например, при конверсии гексена-1, равной 25%, выход целевого продукта в исследуемых пределах концентраций реагентов составляет, соответственно, 16; 20; 17%. При этом проведение реакции оксиметилирования алкена в условиях небольшого недостатка формальдегида в большей мере снижает выход продукта, чем при использовании его небольшого избытка. Оптимальная степень конверсии рассматриваемых алкенов лежит в пределах 25—30%. Так, в случае оксиметилирования гексена-1 при конверсии 30% абсолютный выход ненасыщенного спирта, гептен-3-ола-1, составляет 22%, при этом его относительный выход (от алкена, вступившего в реакцию) составляет 73%. Дальнейшее увеличение степени конверсии алкенов нецелесообразно, так как в этом случае начинает резко возрастать относительная скорость побочных реакций, ведущая к увеличению удельного расхода исходного сырья на единицу выхода целевого продукта. Так, абсолютный выход продукта достигает максимальной величины, равной 24%, при увеличении степени конверсии гексена-1 до 46%. Однако при этом доля побочных реакций алкена увеличивается с 15 до 23% и относительный выход продукта уменьшается до 50%. Аналогичная картина наблюдается и при осуществлении реакции оксиметилирования нонена-1. Оптимальная степень конверсии алкена не превышает 30% (рис. 1). В условиях проведения реакции при минимальном изученном избытке формальдегида ( $C_1/C_3=0,7$ ) и оптимальной степени конверсии нонена-1 выход продукта составляет 17,5%. В почти аналогичных условиях оксиметилирования гексена-1 ( $C_1/C_2=0,75$ ) выход ненасыщенного спирта составляет 19,5%. Это свидетельствует о некотором снижении выхода целевого продукта реакции оксиметилирования алкенов с увеличением их молекулярной массы.

При определении оптимальной температуры реакции оксиметилирования алкенов было принято за основу молярное соотношение основных реагентов алкен : альдегид (1 : 1), определяющее оптимальный выход целевого продукта при превращении модельного гептена-1.

Реакция проводилась при четырех различных температурах ( $130^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $150^\circ$  и  $160^\circ$ ), лежащих в интервале  $125^\circ < T \leq 160^\circ$ . Результаты проведенных опытов представлены в виде точек в системе координат на



рис. 3, которая идентична вышеприведенным системам на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 3, максимальный выход ненасыщенного первичного спирта имеет место при температуре реакции, равной  $150^{\circ}$ . Так, например, при конверсии гексена-1, равной 30%, абсолютный выход целевого продукта составляет, соответственно, 12,5; 18,5; 23 и 22%. При дальнейшем увеличении степени конверсии алкена ( $\Delta x = 55\%$ ) в условиях проведения реакции при  $160^{\circ}$  (рис. 3) абсолютный выход целевого продукта начинает постепенно уменьшаться и составляет 21%.

Таким образом, увеличение температуры реакции оксиметилирования алкенов выше  $150^{\circ}$  нецелесообразно, оно ведет к увеличению доли побочных реакций и снижает выход целевого продукта.

### Выводы

1. Продолжено изучение реакции оксиметилирования формальдегидом в безводной среде в присутствии борного ангидрида нормальных алкенов-1 на основе превращения модельных углеводов гексена-1 и нонена-1 при различных концентрациях алкена и альдегида и различных температурах процесса.
2. Изучено влияние соотношения алкена и альдегида 0,33; 0,5; 0,7; 0,75; 1,0; 1,25 при температуре в интервале  $125^{\circ} < T \leq 160^{\circ}$  на абсолютный выход ненасыщенных первичных спиртов в зависимости от общей конверсии алкена.
3. Установлено, что оптимальная степень конверсии алкенов лежит в пределах 25—30%. Дальнейшее увеличение степени конверсии ведет к резкому возрастанию относительной скорости побочных реакций и, тем самым, — к увеличению удельного расхода алкена на единицу выхода целевого продукта.
4. Оптимальные условия процесса: температура  $150^{\circ}$ , продолжительность реакции 8 ч и эквимолярное соотношение алкена и альдегида.
5. В результате реакции оксиметилирования модельного углеводорода гексена-1 в оптимальном режиме абсолютный выход целевого продукта, гептен-3-ола-1, составляет 22%, а относительный выход (от алкена, вступившего в реакцию) — 73%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев И., Лээтс К., Петерсен Л. Синтез первичных спиртов методом оксиметилирования алкенов. Сообщ. 1. — Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. и техн. н., 1965, т. 14, № 4, с. 635—641.
2. Петерсен Л., Кудрявцев И., Лээтс К. Реакция оксиметилирования алкенов. Сообщ. 2. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1969, т. 18, № 4, с. 327—331.
3. Петерсен Л., Кудрявцев И., Лээтс К. Реакция оксиметилирования алкенов. Сообщ. 3. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1973, т. 22, № 1, с. 3—6.
4. Vox, G. E. P. On the experimental attainment conditions. — J. Royal Statist. Soc., Ser. B, 1951, v. 1, p. 1—45.
5. Налимов В. В. Планирование экспериментов для исследования химических процессов. М., 1961.
6. Федоров В. В. Планирование экспериментов при изучении механизма явлений. — Заводск. лаборатория, 1968, т. 34, с. 314—319.
7. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., 1965.
8. Налимов В. В. Новые идеи в планировании экспериментов. М., 1969.

Lea PETERSEN, I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

#### ALKEENIDE OKSIMETÜÜLIMINE. 4

Artiklis on käsitletud hekseen-1 ja noneen-1 kondensatsiooni formaldehüüdiga boor-anhütriidi manulusel Prinsi reaktsiooni modifitseeritud tingimustes ning lähteainete kontsentratsiooni ja reaktsioonitemperatuuri mõju tekkivate alkeenide saagisele. Optimaalsete tingimuste korral (150 °C, alkeeni ja aldehüüdi ekvimolekulaarne suhe, katse kestus 8 tundi) peaks alkeenide üldkonversioon olema 25–30%. Suurema üldkonversiooni puhul alkenoolide saagis ei suurene. Ülalnimetatud tingimuste korral on hepteen-3-ool-1 saagis 22% teoreetiliselt võimalikust, kuid saagis reaktsioonis osalenud alkeeni kohta on 73%.

Lea PETERSEN, I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

#### METHOXYLATION OF ALKENES. 4

This paper discusses the condensation of hexene-1 and, nonene-1 with formaldehyde in the presence of boron anhydride under the modified conditions of the Prins reaction. The influence of the concentrations of initial substances and the reaction temperature on the yield of compounds obtained was under investigation. Optimum temperature is 150 °C in case of an equimolar ratio of alkenes to aldehyde and an 8 hr reaction time, whereas total conversion of alkenes should be 25 to 30 per cent. The yield of alkenes does not increase in case of a more exhaustive total conversion.

Under these conditions, the yield of heptene-3-ol-1 is 22 per cent of theoretical, and 73 per cent of initial alkene.