

ЛЕА ПЕТЕРСЕН, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭС

## РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

### СООБЩЕНИЕ 3

Данное сообщение является продолжением предыдущих работ [1, 2] по изучению каталитической конденсации олефинов с альдегидами (в присутствии ангидридов борной и уксусной кислот) по так наз. реакции Принса. В качестве исходных веществ были использованы гептен-1, октен-1 и нонен-1. Источником альдегида служил полуацеталь формальдегида — метилаль, который в кислой среде разлагается с выделением формальдегида. В результате реакции конденсации олефина и альдегида в безводной и кислой среде образуется наряду с другими продуктами и ненасыщенный спирт с двойной связью в положении  $\gamma$ .

С целью выяснения наилучших условий для получения ненасыщенных спиртов с максимальным выходом опыты были проведены [2] по плану дробного реплика  $2^{3-1}$ , соответствующего матрице

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

По линейной формуле, описывающей процесс в области температур  $120^{\circ} < T < 180^{\circ}$ , при молярном соотношении олефина и альдегида  $0,5 < C_1/C_2 < 1,5$  и продолжительности проведения опытов  $5 < \tau < 15$  ч повышение температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  приводит к уменьшению выхода ненасыщенных спиртов в среднем на 1%. Увеличение соотношения олефина и альдегида на 0,1 приводит к снижению выхода их на 0,9%, а возрастание продолжительности реакции на 1 ч — к увеличению выхода на 0,5%. Но очевидная неадекватность линейной модели в широкой области изучения названных факторов, а также довольно значительные потери при двукратной дистилляции и омылении показывают, что на основании выполненной части работы еще нельзя надежно определить оптимальные условия реакции. Более надежные сведения можно получить с помощью квадратичной модели процесса. Учитывая вышеприведенное, были проведены опыты при более низкой температуре от  $95$  до  $125^{\circ}$  с интервалами  $15^{\circ}$  и при молярном соотношении олефина и альдегида 0,3; 0,5 и 0,7 по ортогональному ротatableльному плану с 9 опытами [3, 4]. Каждый опыт продолжался 8 ч.

Исходными веществами служили: гептен-1 Новочеркасского химзавода, т. кип.  $93,2^{\circ}$  (760 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4002,  $d_4^{20}$  0,6975; метилаль, синтезированный в лаборатории Института химии АН ЭССР из метилового спирта и 25%-ного формалина, взятых в расчетных количествах.

вах с прибавлением концентрированной серной кислоты в количестве 5%, т. кип. метилалля 42,3° (760 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,3534,  $d_4^{20}$  0,8882; борный ангидрид (содержание  $B_2O_3$  98%) в порошке — фракция, проходящая через сито до 24 меш.

Общий ход проведения конденсации оставался прежним [2], т. е. расчетное количество исходных веществ помещалось во вращающийся автоклав из нержавеющей стали объемом 200 см<sup>3</sup>. После 8-часового вращения при заданной температуре автоклав охлаждался, содержимое подвергалось дистилляции при атмосферном давлении для удаления непрореагировавшего олефина и альдегида. Оставшиеся бораты спиртов омылялись насыщенным раствором карбоната калия при 50—60°. Полученные спирты извлекались этиловым эфиром, промывались водой и высушивались над безводным карбонатом калия. Полученный после вакуумной разгонки октен-3-ол-1 имел следующие показатели: т. кип. 79—81° (6 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4440,  $d_4^{20}$  0,8450. Согласно хроматографическому определению содержание *транс*-изомера составляет 93%.

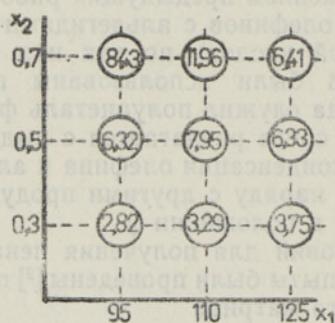


Рис. 1. Выход ненасыщенного спирта ( $y_1$ ; % от теоретического).

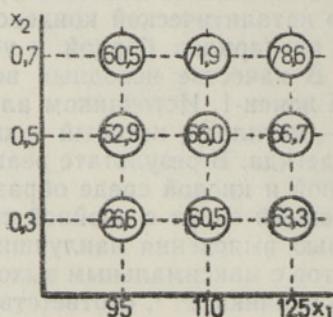


Рис. 2. Количество прореагировавшего олефина ( $y_2$ ; % от взятого олефина).

Результаты и условия проведенных опытов представлены для большей наглядности в виде точек в системе координат на рис. 1 и 2, где на одной оси температура ( $x_1$ ), на другой молярное соотношение олефина и альдегида  $C_1/C_2$  ( $x_2$ ). Из разных показателей процесса приводятся наиболее интересные — выход ненасыщенного спирта ( $y_1$ ) и количество олефина, принимающего участие в реакции ( $y_2$ ).

Как видно из рис. 1, выход ненасыщенных спиртов колеблется в пределах 3—12% (от теоретического). При этом он возрастает в сторону больших температур при одинаковых соотношениях олефина и альдегида и в сторону молярного соотношения олефина и альдегида — 0,7 при одинаковых температурах. Аналогичная взаимосвязь наблюдается и в расходе олефина (рис. 2). Больше количество взятого олефина прореагировало при переходе от температуры 95 → 125° и от соотношения олефина и альдегида — 0,3 → 0,7. Так, при температуре 125° и соотношении олефина и альдегида 0,7 количество олефина, участвующего в конденсации, достигает 80%.

На основании указанных выше девяти точек значений  $y_1$  и  $y_2$  можно получить регрессионные уравнения второго порядка в общем виде  $y = b_0 x_0 + b_1 (x_1 - x_1^0) + \dots + b_n (x_n - x_n^0) + b_{12} (x_1 - x_1^0) (x_2 - x_2^0) + \dots + b_{n-1, n} (x_{n-1} - x_{n-1}^0) (x_n - x_n^0) + b_n (x_1 - x_1^0)^2 + \dots + b_n$ , которые описывают в математической форме зависимость прореагировавшего олефина и выхода ненасыщенного спирта от температуры ( $x_1$ ) и соотношения олефина и альдегида ( $x_2$ ) в рассматриваемой области при средних значениях  $T = 110^\circ$  и  $C_1/C_2 = 0,5$ . Эти уравнения, полученные на ЭЦВМ «Минск-2» при помощи соответственной стандартной программы [5], имеют вид:

$$y_1 = -0,00917 x_1^2 - 0,246 x_1 x_2 - 19,1 x_2^2 + 2,128 x_1 + 60,26 x_2 - 126,75,$$

$$y_2 = -0,036 x_1^2 - 1,55 x_1 x_2 - 40,8 x_2^2 + 9,457 x_1 + 261,8 x_2 - 572,95.$$

Приравняв к нулю частные производные от  $y_1$  и  $y_2$  по обеим независимым переменным, получим системы линейных уравнений для определения стационарных точек  $y_1$  и  $y_2$ :

$$\begin{cases} -0,246 x_1 - 38,2 x_2 + 60,26 = 0 \\ -0,01834 x_1 - 0,246 x_2 + 2,13 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} -0,072 x_1 - 1,55 x_2 + 9,457 = 0 \\ -1,55 x_1 - 81,0 x_2 + 261,8 = 0. \end{cases}$$

Из этих систем получим координаты  $x_1 = 104$ ,  $x_2 = 0,9$  для стационарной точки  $y_1$  и  $x_1 = 106$ ,  $x_2 = 1,2$  для  $y_2$ . Чтобы выяснить, являются ли эти точки точками максимума соответственно  $y_1$  и  $y_2$ , находим  $\frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 y_1}{\partial x_2^2} - \left( \frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2 =$

$$= -0,01834 \cdot (-38,2) - 0,246^2 > 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1^2} = -0,01834 < 0, \quad \text{таким образом,}$$

найденная точка является максимумом для  $y_1$ . То же имеет место и для  $y_2$ . Ожидаемое максимальное значение  $y_1$  и  $y_2$  находим подстановкой максимумов в соответственные регрессионные уравнения. Получим:  $y_{1 \max} = 11,15$ ,  $y_{2 \max} = 83,24$ . Таким образом, было определено, что максимальный выход ненасыщенного спирта, получаемого путем конденсации гептена-1 с формальдегидом, можно ожидать (в автоклавном процессе продолжительностью 8 ч) при температуре  $104^\circ$  и молярном соотношении олефина и альдегида 0,9. Максимальный ожидаемый выход названного спирта составляет 11% от теоретического. Что же касается количества прореагировавшего олефина, то здесь оптимальные условия несколько отличаются от условий максимума выхода ненасыщенного спирта — наибольший выход достигается при температуре  $106^\circ$  и молекулярном соотношении исходных веществ 1,2. При сравнении оптимальных условий выхода продукта и вступающего в реакцию исходного олефина видно, что разница оптимальных температур в том и другом случае находится в пределах допустимой погрешности, а молярные соотношения олефина и альдегида в некоторой степени отличаются. Видимо, при увеличении концентрации олефина возрастает доля побочных реакций, чем и объясняется повышенный расход олефина, достигающий 83%.

### Выводы

1. Продолжено изучение реакции оксиметилирования нормального гептена-1 с формальдегидом в безводной среде в присутствии борного ангидрида при разных температурах, концентрациях олефина и продолжительности реакции.

2. Изучено влияние температуры в интервале  $95 \rightarrow 125^\circ$ , соотношение олефина и альдегида  $0,3 \rightarrow 0,7$  при одинаковой продолжительности реакции (8 ч) на выход ненасыщенного спирта октен-3-ол-1 и на общее количество олефина, принимающего участие в реакции.

3. Условия экспериментов выбраны согласно ортогональному композиционному плану второго порядка для факторов  $x_1$  и  $x_2$  (9 опытов).

4. Количественные зависимости выхода ненасыщенного спирта и количество прореагировавшего олефина от температуры и концентрации исходного олефина и альдегида определены в виде квадратичных регрессионных уравнений.

5. Установлено, что максимальный выход 11% (от теоретического) ненасыщенного спирта гептен-3-ол-1 получается при температуре  $104^\circ$  и молярном соотношении олефина и альдегида 0,9, а максимальное количество олефина 80% (от взятого олефина) вступает в реакцию при температуре  $106^\circ$  и молярном соотношении олефина и альдегида 1,2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев И., Лээтс К., Петерсен Л., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 14, 635 (1965).
2. Петерсен Леа, Кудрявцев И., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 327 (1969).
3. Налимов В. В., Чернова Н. А., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., 1965.
4. Налимов В. В., Новые идеи в планировании экспериментов, М., 1969.
5. Программы для ЭЦВМ «Минск-2», вып. 2, Таллин, 1967.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
8/IX 1971

LEA PETERSEN, I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

#### ALKEENIDE OKSIMETUULIMINE. 3

Jätkati hepteen-1 ja formaldehüüdi kondensatsiooni uurimist. Tekkinud alkoholid eraldi boorhappe estritena, kusjuures oksimetüüliva ühendina kasutati formaldehüüdi poolatsetaali — dimetüülformaali. Uuriti temperatuuril  $95 \rightarrow 125^\circ\text{C}$  alkeeni ning aldehüüdi moolsuhte  $0,3 \rightarrow 0,7$  mõju küllastamata alkoholide saagisele. Tulemused on esitatud ruutmudeli kujul.

LEA PETERSEN, Y. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

#### OXYMETHYLATION OF ALKENES. 3

In this paper the condensation of 1-heptene with formaldehyde is described. The obtained alcohols were separated from the reaction mixture in form of boric acid esters. As oxymethylating agent, semi-acetal of formaldehyde — dimethylformal was used. The effect of temperature in the interval from  $95$  to  $125^\circ\text{C}$  and mole ratio of alkene and aldehyde between  $0.3$  and  $0.7$  on the yield of alcohols was studied. The results were presented in the form of a second order regression model.