

<https://doi.org/10.3176/phys.math.tech.1965.4.19>

И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭС, Л. ПЕТЕРСЕН

СИНТЕЗ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ МЕТОДОМ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

В основном направлении современной химии — замены природных материалов синтетическими — известное значение придается синтезу спиртов, разработке новых химических методов их получения, с целью увеличения ассортимента, так как на их базе получаются самые различные синтетические продукты.

В настоящее время известно несколько методов синтеза насыщенных спиртов. В первую очередь, это классический способ гидрирования бутиловых эфиров высших карбоновых кислот, который насчитывает целый ряд основных и побочных процессов, определяющих цикл превращений: парафины \rightarrow высшие первичные спирты.

Общеизвестны методы получения спиртов из олефиновых углеводородов путем их серноокислотной гидратации, при помощи оксисинтеза, озонирования и др. [1–3]. Однако методы синтеза спиртов из олефиновых углеводородов, находящиеся на вооружении химической промышленности, не всегда обеспечивают получение именно первичных спиртов нормального строения, столь необходимых, например, для промышленности синтетических моющих веществ и ряда других отраслей химического производства, а также сельского хозяйства.

Вместе с тем насыщенные первичные спирты нормального строения могут быть легко получены из соответствующих мононенасыщенных спиртов путем селективного гидрирования двойной связи в мягких условиях.

Если учесть ещё самостоятельную роль ненасыщенных спиртов в химии полимерных материалов, то становится понятным значение изыскания возможностей получения данного класса соединений из доступного сырья.

В основу настоящего исследования по синтезу высших первичных спиртов легла реакция конденсации 1-олефинов с формальдегидом.

Впервые относительно всестороннее изучение реакции конденсации формальдегида с ненасыщенными соединениями было осуществлено в 1919 г. голландским химиком Х. Принсом. Принс показал, что в присутствии кислот формальдегид присоединяется ко многим непредельным соединениям ароматического и терпенового ряда, дающим *m*-диоксаны в водной среде и диэфиры 1,3-гликолей в среде уксусного ангидрида [4]. В настоящее время многосторонность реакции Принса общеизвестна. В зависимости от характера катализатора, температуры, времени проведения реакции, среды и структуры исходных веществ, можно получить самые разнообразные продукты [5]. По имеющимся данным литературы, получение непредельных первичных спиртов путем конденсации формальдегида с олефинами типа $R-CH=CH_2$ и $R-CH=CH-R'$ или же с высшими третичными олефинами должно протекать при повышенной температуре и концентрации кислоты-катализатора, т. е. в безводной среде [6, 7]. В качестве катализатора реакции оксиметилирования используются также металлгалогениды. В данном случае основное направление протекания реакции зависит от выбора галогенида. Так, хлористый цинк и хлорное железо катализируют реакцию в сторону образования алкил-*m*-диоксанов [8].

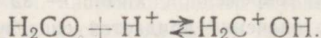
Наиболее высокие выходы первичных ненасыщенных спиртов получаются при термическом оксиметилировании олефинов в присутствии уксусного ангидрида. Процесс ведется в автоклаве при температуре порядка 180—230° С в течение 2—18 ч. В результате получают соответствующие ацетаты, которые затем омыляются до спиртов [9—11].

В настоящей работе изучалась возможность реакции оксиметилирования олефинов в присутствии борного ангидрида, обладающей определенными преимуществами при получении ненасыщенных спиртов.

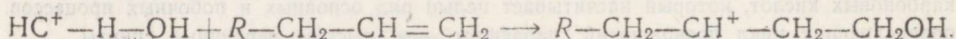
Экспериментальная часть

При выборе условий проведения реакции оксиметилирования мы исходили из наиболее достоверных данных литературы относительно предполагаемого механизма протекания упомянутой реакции [12].

Под влиянием кислот формальдегид участвует в быстро устанавливаемом равновесии присоединения протона кислоты:

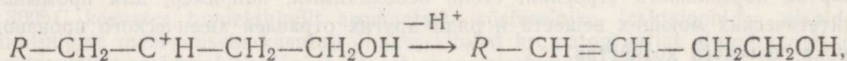


Гидратная форма реагирует далее с двойной связью олефина с образованием иона карбония и определяет скорость взаимодействия олефина и формальдегида:



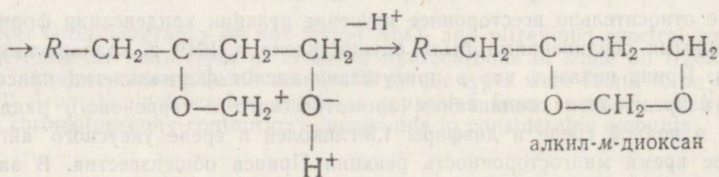
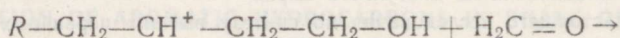
Далее, в зависимости от условий, реакция может протекать по следующим направлениям:

а) отщепление протона:

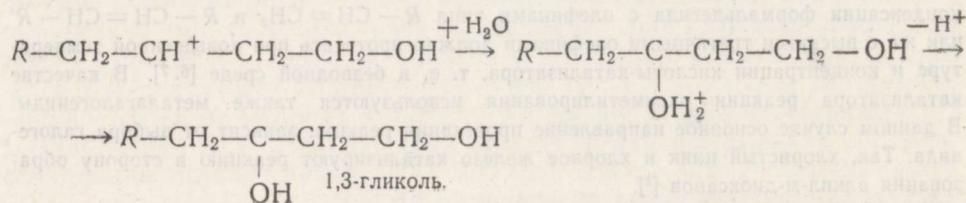


в этом случае непредельный спирт имеет на один углеродный атом больше, чем было у исходного олефина;

б) присоединение новой молекулы альдегида с последующим отщеплением протона:



в) присоединение молекулы воды с последующим отщеплением протона:



ром. Экстракт омылялся насыщенным раствором поташа, промывался, отстаивался от водного слоя и поступал на отгонку растворителя.

Остаток совместно с омыленной жидкой фазой подавался на атмосферную дистилляцию для регенерации диоксана-1,4. Остаток дистилляции разгонялся в вакууме, при этом отбирался непрореагировавший олефин. Остаток последней дистилляции представляет собой продукт реакции.

Рафинат твердой фазы сушился при комнатной температуре и растирался в фарфоровой ступке (с целью достижения однородности), после чего был пригоден для снятия проб для анализа.

Результаты наиболее характерных опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика процесса оксиметилирования олефина-1 формальдегидом (параформальдегид)

Молярное отношение олефин : формальдегид	Весовое относительное количество диоксана-1,4 к олефину	Параметры процесса		Продукты реакции									
		температура, °C	время процесса, ч	Общий выход, вес. % к олефину	Результаты анализа суммарного продукта			Состав продуктов реакции, вес. %					
					-ОН, вес. %	бромное число	содержание связанного СН ₂ O (в виде ацеталей), %	спирты ненасыщенные (своб.)	спирты ненасыщенные в виде ацеталей	общее количество ненасыщенных спиртов	Диолы в виде ацеталей (диоксаны-1,3)	Всего спирта	
1,5 : 1	0,0	120	6	децен-1 0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,75 : 1	1,0	130	6	10,8	3,7	28,7	4,46	30,5	—	30,5	29,7	60,2	
2,0 : 1	4,0	120	6	11,0 октен-1	4,7	48,0	3,41	47,0	4,0	51	20,4	71,4	
1,5 : 1	5,0	160	8	27,9	—	65,9	3,38	52,5	6,0	58,5	15,8	74,3	

Состав продуктов реакции определялся по следующей схеме: а) общее количество ненасыщенных спиртов определялось по величине бромного числа; б) количество свободных ненасыщенных спиртов определялось по величине гидроксильной группы; в) разница общего количества и свободных ненасыщенных спиртов приходится на спирты, связанные в виде ацеталей; г) зная общее количество связанного альдегида и количество формальдегида, приходящееся на ацетали ненасыщенных спиртов, можно определить количество формальдегида, связанного в виде алкил-диоксанов. Отсюда можно рассчитать количество связанных диолов.

Приведенные в таблице данные ясно свидетельствуют о наличии в продуктах реакции соединений, содержащих в молекуле как ненасыщенную углеродную связь, так и гидроксильную группу, т. е. высшие ненасыщенные спирты. Результаты анализа показывают, что помимо свободных ненасыщенных спиртов имеется еще некоторое количество (4—6%) связанных спиртов в виде ацеталей.

Кроме целевых спиртов, в продукте реакции имеется большое количество диолов (15—30%) в виде собственных внутренних ацеталей (алкил-диоксан-1,3). Как видно из табл. 1, повышение температуры реакции ведет к увеличению выхода целевых продуктов. То же можно утверждать и относительно продолжительности реакции; так, увеличение температуры реакции до 160° и продолжительности до 8 ч. обеспечивает в случае октена-1 максимальный выход продукта в 27,9%, причем количество

первичных ненасыщенных спиртов достигает 58,5%, а общее количество спиртов — 74,3%.

Решающее влияние на эффективность реакции имеет наличие в реакционной системе инертного и устойчивого растворителя-гомогенизатора, способного растворять как реагирующие вещества (олефин и параформальдегид), так и борную кислоту. Таким гомогенизатором является диоксан-1,4. Тесный контакт с кислотой обеспечивает протекание начального момента реакции, определяемого эффективностью присоединения протона кислоты к формальдегиду, с образованием метиленгидрата.

Отсутствие такого гомогенизатора (диоксана-1,4), как это видно из приведенных данных (табл. 1), препятствует протеканию реакции оксиметилирования и, наоборот, увеличение его количества приводит к увеличению выхода продукта.

С другой стороны, наличие кислоты в растворе (количество которой пропорционально количеству гомогенизатора) способствует связыванию образующегося спирта в эфир борной кислоты (такие бораты являются термически весьма стойкими соединениями) и быстрому обезвоживанию системы за счет удовлетворительного контакта с борным ангидридом. Это, в свою очередь, снижает возможности образования диолов. Так, относительное увеличение гомогенизатора в системе позволяет понизить выход диолов соответственно с 29,7% до 20,4 и даже до 15,8%.

Подавление побочных реакций, в частности образования ацеталей, может быть достигнуто и другим путем — увеличением доли подаваемого на реакцию олефина.

Вместо параформальдегида в качестве оксиметилирующего вещества использовался также триоксиметилен (CH_2O)₃, температура плавления которого составляет 64°, а температура разложения около 125°. Триоксиметилен получался путем нагревания формалина в присутствии 2% серной кислоты. Азеотропная смесь вода—триоксиметилен перегоняется при 91—92°, откуда триоксиметилен экстрагируется избытком хлористого метилена. Казалось бы, что упомянутые свойства триоксиметилена позволяют получить обнадеживающие результаты. Однако, как показали эксперименты, большая часть триоксиметилена под действием кислоты полимеризуется с образованием параформальдегида, и выход продуктов реакции существенно не увеличивается.

В дальнейшем оксиметилирование 1-олефинов осуществлялось в направлении увеличения выхода и разработки очистки целевых продуктов реакции.

Высшие ненасыщенные спирты выделялись из смеси путем перегонки с водяным паром. Перегнанный продукт отстаивался от воды и сушился над прокаленным поташем; сухой продукт представляет собой бесцветную жидкость со специфичным запахом. Гидроксильное число, определяемое по Терентьеву, составляет 9,65%, а бромное число (определяемое по Кауфману) равнялось 50,4 ед. Теоретическое содержание гидроксильной группы в ноненоле $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$, в случае оксиметилирования октена-1, равно 11,9%, отсюда содержание моноспиртов в продукте должно составлять порядка 81%. Однако из расчета по бромному числу содержание ненасыщенных спиртов составляет всего 47,5%. Последнее является более правильным, так как перегнанный продукт может содержать некоторое количество гликолей.

Как показали результаты определения связанного формальдегида в продукте, содержание его составляет 4,83%, что соответствует содержанию алкил-мета-диоксана $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ в продукте порядка 28%.

Общий выход продукта оксиметилирования октена-1 составляет 29,3%, считая на количество загруженного олефина, причем выход целевых продуктов — первичных ненасыщенных спиртов — составляет 15—16%.

Таблица 2

Характеристика регенерированного 1-октена

Температура процесса, °С	Бромное число, г/100 г	Гидроксильное число, ОН %	Показатель преломления	Содержание диолефинов, %
100	139,8	следы	1,4085	—
125	140,0	следы	1,4091	—
150	127,5	0,31	1,4093	—
150	131,3	следы	1,4094	—
190	147,0	следы	1,4100	1,9
Исходный октен	142,7	—	1,4133	—

Присутствующий в реакционной смеси избыточный олефин, как это видно из табл. 2, не претерпевает существенных изменений и после регенерации может быть использован повторно в качестве исходного сырья реакции оксиметилирования.

Выводы

1. Показана возможность осуществления реакции оксиметилирования нормальных 1-алкенов при помощи формальдегида в неводных средах в присутствии борного ангидрида и соответствующей кислоты.

2. В результате реакции оксиметилирования индивидуальных 1-алкенов C_8 и C_{10} образуются ненасыщенные первичные спирты, имеющие на один углеродный атом больше, чем у исходного олефина.

3. Реакция протекает по ионному механизму. Донором протона служит борная кислота. Источником получения оксиметилирующего агента является параформальдегид.

4. Непременным условием протекания реакции является наличие в системе гомогенизатора, способного обеспечить контакт фаз. В нашем случае это безводный диоксан-1,4. Увеличение концентрации последнего способствует увеличению как общего выхода продуктов, так и доли целевых ненасыщенных спиртов.

5. Ненасыщенный спирт реагирует с борной кислотой, образуя сложный эфир. Такие бораты являются термически весьма стойкими соединениями. Выделяющаяся вода связывается борным ангидридом.

6. Реакция оксиметилирования осуществляется в автоклаве при температуре 120—160° в течение 8—14 ч. Общий выход целевых ненасыщенных спиртов в указанных условиях составляет 15—16%, считая на реагирующий олефин.

7. Подаваемый в избытке на реакцию олефин регенерируется и может быть вновь направлен на реакцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кренцель Б. А., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1, вып. 1, 155 (1948).
2. Sherwood P. W., Petr. Processing, 4, 794 (1949).
3. Grieger R., Chem. Ber., 87, 766 (1954).
4. Prins H. J., Chem. Weekblad, 14, 627, 932 (1917); J. Chem. Soc., 114, 1, 261 (1918); Chem. Weekblad, 16, 64, 1072, 1510 (1919); J. Chem. Soc., 118, 1, 42 (1920).
5. Arundale E., Mikeska L., Chem. Rev., 51, 505 (1952).
6. Ritter J. J., U. S. patent 2362307; C. A., 39, 2297 (1944); U. S. patent 2355027; C. A. 38, 2662 (1944).
7. Munday J. C., Matuszak A. H., U. S. patent 2490276; C. A. 44, 6425 (1950).
8. Иванова Л. А., Сепреев П. Т., Тр. НИИСС, вып. 1 (1958); вып. 2 (1960).
9. Blomquist A. T., Westfahl J. C., J. Am. Chem. Soc., 74, 4073 (1952).
10. Kyoichi Suga, Shoji Watanable, Nippon Kagaky Zasshi, 83 (10), 1142—7 (1962); C. A., 59, No. 10, 11230c. (1963).
11. Shoji Watanable, Kyoichi Suga, Bull. Chem. Soc. Japan 36 (11), 1495—1502 (1963); C. A., 60, No. 9, 10528b. (1964).
12. Franzen V., Krauch H., Chem. Ztg., 79, 335—337 (1955).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/V 1965

I. KUDRIAVTSEV, K. LAATS, L. PETERSEN

PRIMAARSETE ALKOHOLIDE SÜNTEES ALKEENIDE OKSIMETUÜLIMISEL

Artiklis esitatakse alkeen-1 ja formaldehüüdi kondensatsiooni ühe etapi uurimise tulemused. Töö eesmärgiks on saada kõrgemaid küllastamata alkohole, mis on defitsiitseiks poolproduktideks mitmesuguste sünteetiliste materjalide saamisel. Oksimetüülimisreaktsioon kulgebioonkatalüütiliselt boorhappe juuresolekul. Oksimetüüliiva reagentina kasutati paraformaldehüüdi. Reaktsioon viidi läbi autoklaavis temperatuuril 120—160°C, kestusega 8—14 tundi. Küllastamata alkoholide üldine saagis oli 15—16%, arvestatud olefiini kohta.

I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS, L. PETERSEN

SYNTHESIS OF PRIMARY ALCOHOLS BY METHYLIZING ALKENES

The authors present the results of the study of the condensation reaction of α -alkenes with formaldehyde yielding higher unsaturated primary alcohols which are rare semi-products of a large variety of reactions of many synthetic materials. The reaction of oxymethylizing follows the ion-catalytic mechanism in the presence of boron acid.

Paraformaldehyde was used as the oxymethylizing agent. The reaction was carried out in an autoclave at a temperature of 120—160°C during 8—14 hrs. The total output of unsaturated alcohols was 15—16 per cent in terms of olefin.