

Izomerizácia alylalkoholu za podmienok hydroformylácie

V. MACHO, M. POLIEVKA, L. KOMORA

*Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky*

Za podmienok hydroformylácie alylalkoholu prebieha ako simultánna reakcia jeho izomerizácia na propiónaldehyd. Sleduje sa selektivita na propiónaldehyd a propanol za použitia oktokarbonylu dvojkobaltu ako katalyzátora v závislosti od teploty a množstva katalyzátora, ako aj tvorba 2-formyl-1-propanolu a 3-formyl-1-propanolu v závislosti od týchto parametrov.

Medzi simultánne reakcie prebiehajúce za podmienok hydroformylácie olefinicky nenasýtených zlúčenín patrí izomerizácia [1, 2]. Podľa M. Keulemansa a spolupracovníkov [3] izomerizáciu olefínov spôsobuje acidita hydrotetrakarbonylu kobaltu. Autori [4, 5] uvádzajú mechanizmus izomerizácie olefínov, katalyzovanej hydrotetrakarbonylom kobaltu i povrchmi kovov. Dokázalo sa, že izomerizačné reakcie prebiehajúce za hydroformylácie sú rovnovážne [6, 7]. Potom zloženie produktov hydroformylácie z hľadiska rozvetvenosti reťazcov získaných aldehydov závisí predovšetkým od pomeru rýchlostí hydroformylácie a izomerizácie olefínov, ktoré sú zasa funkciou reakčných podmienok, najmä teploty, tlaku a koncentrácie katalyzátora [6, 8]. Vcelku sa dostatočne preukázal izomerizačný účinok hydrotetrakarbonylu kobaltu [6, 9, 10], ktorý pri hydroformylácii alylalkoholu katalyzuje aj jeho izomerizáciu na propiónaldehyd [11, 12].

Z hľadiska štúdiá simultánnych reakcií a z nich predovšetkým izomerizácie, ako aj z hľadiska prípravy γ -hydroxybutyraldehydu ako medzi produktu na výrobu γ -butyrolaktónu [13—15] je dôležité poznať vzťahy medzi reakčnými podmienkami a izomerizáciou alylalkoholu na propiónaldehyd. Ich štúdiom, ako aj prehĺbením ďalších poznatkov o hydroformylácii alylalkoholu sa zaoberá táto práca.

Experimentálna časť

Použité látky

Alylalkohol — b. v. 97 °C/754 torr; jeho čistota podľa výsledku stanovenia hydroxylového čísla je 99,8 %, podľa brómového čísla je 98,9 %. Chromatograficky sa však nezistila prítomnosť inej látky; $d_4^{20} = 0,8535 \text{ g/cm}^3$; $n_D^{20} = 1,4123$.

Ostatné použité látky sme už špecifikovali [16, 17].

Pracovný postup

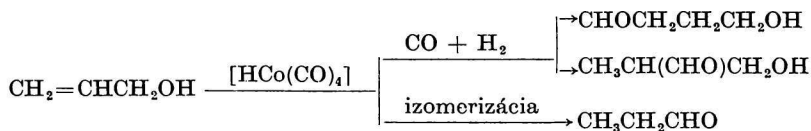
Do jednolitrového rotačného autoklávu sa navázilo 58 g alylalkoholu (1 mól) a rôzne množstvo oktokarbonylu dvojkobaltu ako katalyzátora. Po odstránení vzduchu sa do autoklávu voviedol syntézny plyn ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) do tlaku okolo 150 at a začalo sa

s vyhrievaním autoklávu na požadovanú reakčnú teplotu. Doba pokusu sa pohybovala okolo 1 1/2 hodiny, iba pri teplote asi 80 °C dosahovala niekoľko hodín. Pokus sa ukončil vtedy, keď prestal pokles tlaku. Potom sa z autoklávu vypustil cez chladič produkt, ktorý sa v ďalšom destiloval. Vo frakcii o bode varu do 100 °C sa chromatograficky stanovoval obsah propiónaldehydu, *n*-propanolu, prípadne aj nezreagovaného alylalkoholu a ďalších látok. (Chromatografická kolóna o priemere 0,6 cm a dĺžke 300 cm sa naplnila pórovinou, impregnovanou 7 % polyetylénglykoladipátu ako zakotvenou fázou; teplota kolóny 80 °C; ako nosný plyn s prietokom 40 ml/min. sa použil vodík.) Elučné časy (v min.) pre propiónaldehyd, *n*-propylformiát, *n*-propanol a alylalkohol sú: 2,51; 5,42; 8,12 a 11,33.

Zvyšok, t. j. frakcia o bode varu nad 100 °C sa podrobila hydrogenácii s 15 % hmot. meďnatochromitého katalyzátora (Adkinsov katalyzátor) pri teplote okolo 180 °C a tlaku vodíka asi 200 at. Získaný hydrogenát po oddestilovaní vyššie vrúceho podielu o bode varu nad 230 °C sa analyzoval. Celkový obsah alkoholov sa stanovil acetylačnou metódou. Pomer 3-formyl-1-propanolu k 2-formyl-1-propanolu, resp. 1,4-butándiolu k 2-metyl-1,3-propándiolu sa stanovil chromatograficky (kolóna o priemere 0,5 cm a dĺžke 190 cm; teplota 120 °C za použitia 15 % hmot. polyetylénglykolu 400 ako zakotvanej fázy na Celite 545; argón o prietoku 50 ml/min. sa použil ako nosný plyn a vodík ako pomocný plyn). Elučný čas 2-metyl-1,3-propándiolu za uvedených podmienok je 6,42 min. a 1,4-butándiolu 14,15 min.

Výsledky a diskusia

Ako sme už spomenuli, alylalkohol za podmienok hydroformylácie izomerizuje známym mechanizmom [1, 2, 10—12] na propiónaldehyd. Alylalkohol izomerizuje na propiónaldehyd i za podmienok karbonylácie kysličníkom uhoľnatým, katalyzovanej oktokarbonylom dvojkobaltu alebo chloridom roditým [18]:

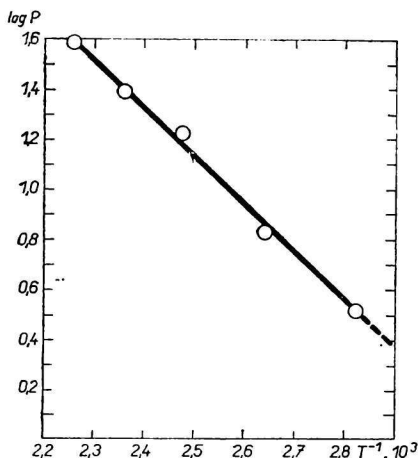


Dosiahnuté výsledky premien alylalkoholu (1 mól) za podmienok hydroformylácie, uskutočňovanej pri teplotách 80—170 °C za použitia $0,85 \cdot 10^{-3}$ mólu, t. j. 0,290 g oktokarbonylu dvojkobaltu, sme zhrnuli do tab. 1. Pri reakčnej teplote 80—100 °C za použitia uvedeného množstva oktokarbonylu dvojkobaltu sa hydroformylácia čoskoro zastavila pravdepodobne v dôsledku otrávenia hydroformylačného katalyzátora reakčnými splodinami.

V jednom z pokusov sme použili prísadu pyridínu za účelom zistenia, či sa nezníži izomerizačný účinok hydrotetrakarbonylu kobaltu. Ako vidieť z výsledku, izomerizačný účinok v pokuse za prítomnosti pyridínu bol nižší. Amíny a tzv. Lewisove bázy sú aktivátorom hydroformylácie [19, 17], čím sa jej rýchlosť zvyšuje na úkor izomerizácie. V tomto prípade sa zdá pravdepo-

dobnejšie, že amíny vytvárajú s karbonylmi kobaltu katalyticky neúčinné komplexné zlúčeniny [17, 20]. Tým sa totiž zníži v reakčnom prostredí koncentrácia hydrotetrakarbonylu kobaltu.

Na obr. 1 vidieť graficky znázornený vplyv reakčnej teploty za použitia



Obr. 1. Závislosť celkovej tvorby propiónaldehydu a *n*-propanolu (P v % mol.) zo zreagovaného alylalkoholu za podmienok hydroformylácie od reakčnej teploty, za použitia $0,85 \cdot 10^{-3}$ mólu oktokarbonylu dvojkobaltu ako katalyzátora.

$0,85 \cdot 10^{-3}$ mólu oktokarbonylu dvojkobaltu na izomerizáciu alylalkoholu na propiónaldehyd, resp. *n*-propanol, ktorý vzniká následnou hydrogenáciou propiónaldehydu za podmienok hydroformylácie podobne ako butanol z butyraldehydu [21, 22]. Tvorbu *n*-propanolu priamou hydrogenáciou alylalkoholu pokladáme prakticky za nemožnú, keďže je známe [23], že ak sa dvojitá väzba olefinicky nenasýtenej zlúčeniny zapája na primárny atóm uhlíka, jej hydrogenácia vzhľadom na rýchlosť hydroformylácie je prakticky zanedbateľná.

Kvalitatívne analogická závislosť je aj v prípade izomerizácie olefínov za podmienok hydroformylácie [8, 24, 25].

V tab. 2 sú výsledky vplyvu rôznych množstiev katalyzátora. Zatiaľ čo pri teplote okolo 100°C so stúpajúcim množstvom katalyzátora selektivita na propiónaldehyd a propanol takmer lineárne vzrastá, pri teplote okolo 150°C sa v podstate nemení, ale pri teplote asi 170°C už zreteľne klesá. Zvýšením teploty hydroformylácie rozličných olefínov o 10°C sa reakčná rýchlosť (v závislosti od druhu olefínu, prípadne aj rozpúšťadla a prítomnosti prímiesí) zvýši 1,6 až 3 krát [24—27], zatiaľ čo rýchlosť izomerizácie alylalkoholu na propiónaldehyd len asi 1,2 krát, ako možno usúdiť z množstiev propiónaldehydu a *n*-propanolu uvedených v tab. 1.

V produktoch niektorých pokusov sa zistil tiež *n*-propylformiát, ktorý vznikol zrejme hydroformyláciou propiónaldehydu [28, 25]. Obsah 2-formyl-1-propanolu a 3-formyl-1-propanolu je v produktoch nízky aj pre ich nízku

Tabuľka 1

Vplyv teploty na premenu alylalkoholu (1 mól) za použitia $0,85 \cdot 10^{-3}$ mólu (0,29 g) oktokarbonylu dvojkobaltu ako katalyzátora

Teplota (°C)	Konverzia alylalkoholu (% mol.)	Selektivita (% mol.) na				$\frac{3\text{-formyl-1-propanol}}{2\text{-formyl-1-propanol}}$
		propiónaldehyd	n-propanol	n-propylformiát	2-formyl-1-propanol a 3-formyl-1-propanol	
81,0	24,2	3,3	0,0	0,0	19,6	4,1
105,3	66,6	6,7	0,2	0,0	—	—
131,1	100,0	16,7	0,1	—	8,6	2,1
150,0	100,0	22,4	2,4	stopy	10,7	5,5
151,2*	100,0	18,2	1,7	—	7,2	2,6
170,0	100,0	25,8	13,5	0,2	7,9	5,0

* Pokus sa uskutočnil s prídavkom $1,96 \cdot 10^{-3}$ mólu pyridínu.

Tabuľka 2

Vplyv rôznych množstiev oktokarbonylu dvojkobaltu ako katalyzátora na premenu alylalkoholu (1 mól) za podmienok hydroformylácie pri rôznych teplotách

Teplota (°C)	Katalyzátor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (mol. $\cdot 10^3$)	Doba pokusu (min.)	Konverzia alylalkoholu (% mol.)	Selektivita (% mol.) na				$\frac{3\text{-formyl-1-propanol}}{2\text{-formyl-1-propanol}}$
				propiónaldehyd	n-propanol	n-propylformiát	2-formyl-1-propanol a 3-formyl-1-propanol	
105,3	0,85	105	66,6	6,7	0,2	—	—	—
100,0	1,70	90	87,5	9,5	0,2	—	25,5	—
103,0	3,40	60	97,1	20,4	2,5	—	15,3	7,1
149,3	0,42	90	96,7	25,8	2,0	—	13,0	10,9
150,0	0,85	90	100,0	22,4	2,4	stopy	10,7	5,5
150,2	1,70	90	100,0	19,4	6,8	stopy	7,2	3,1
170,0	0,85	90	100,0	25,8	13,5	0,2	7,9	5,0
170,5	1,70	90	100,0	9,0	15,7	0,2	6,8	1,5

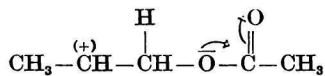
stabilitu (ľahko podliehajú následným reakciám), takže z hľadiska prípravy γ -butyrolaktónu z 3-formyl-1-propanolu je tento spôsob neatraktívny. Pri destilačnej izolácii frakcií nad 100 °C (čo by mohli byť produkty hydroformylácie) tieto dosahovali najviac 60 % hmot. na vsádzku.

Iná situácia môže byť vtedy, ak sa z alylalkoholu a vhodnej kyseliny alebo jej anhydridu pripraví príslušný ester, ktorý sa po hydroformylácii hydrolyzuje a oxiduje na γ -butyrolaktón. Svedčia o tom aj známe údaje [13], že hydroformyláciou alylacetátu sa pripraví až so 70 % výťažkom γ -acetoxybutyraldehyd, ktorý hydrolyzou a oxidáciou vzduchom pri teplote okolo 60 °C dáva γ -butyrolaktón o výťažku až 80 %.

Pokúsime sa vysvetliť, prečo v prípade alylacetátu nedochádza k izomerizácii, hoci podobným mechanizmom ako v prípade alylalkoholu [1, 2, 10—12] by mohol vzniknúť príslušný enolacetát $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—}\bar{\text{O}}\text{—COCH}_3$. Skutočnosť, že tomu tak nie je, pravdepodobne je zapríčinená tým, že druhá fáza izomerizácie po prevzatí protónu, na rozdiel od prípadu alylalkoholu



je v prípade alylacetátu nemožná:



alebo veľmi sťažená zásluhou acetylovej skupiny, resp. mezomérnym účinkom, znemožňujúcim existenciu príslušného karbóniového iónu.

Napokon najmä z výsledkov v tab. 2 vidieť, že so stúpajúcou teplotou, ako aj s množstvom katalyzátora sa zreteľne prejavuje klesajúca tendencia molárneho pomeru 3-formyl-1-propanol : 2-formyl-1-propanol v produkte hydroformylácie alylalkoholu, čo je tiež kvalitatívne podobné distribúcii normálnych a izomérnych aldehydov v produktoch hydroformylácie 1-olefínov [8, 19].

Ďakujeme pracovníkom chromatografického oddelenia Ing. I. Volekovi a M. Sojkovej za vykonanie chromatografických analýz.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В УСЛОВИЯХ
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ

В. Махо, М. Полиевка, Л. Комора

Научно-исследовательский институт петрохимии,
Новаки

При гидроформилировании аллилового спирта с применением в качестве катализатора дикообальттоктокарбонила происходит также изомеризация аллилового спирта в пропионовый альдегид. Изучается селективность на пропионовый альдегид и пропанол (который образуется последующей гидрогенизацией) в продукте в зависимости от температуры.

С возрастающей температурой понижается содержание 2- и 3-формил-1-пропанола, причем понижение 3-формил-1-пропанола больше. С увеличением количества катализатора возрастает скорость изомеризации, гидроформилирования и последующих реакций. При температуре выше 150° относительно понижается скорость изомеризации.

На данную изомеризацию качественно аналогично влияют условия реакции гидроформилирования, а также на изомеризацию (перемещение двойной связи) в случае высших, особенно 1-олефинов, что расширяет возможность применения достигнутых результатов.

Preložila T. Dillingarová

ISOMERISATION DES ALLYLALKOHOLS BEI BEDINGUNGEN DER
HYDROFORMYLATION

V. Macho, M. Polievka, L. Komora

Forschungsinstitut für Petrochemie,
Nováky

Bei der Hydroformylation des Allylkohols und Anwendung von Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator erfolgt auch eine Isomerisation des Allylkohols zu Propionaldehyd. Es wird die Selektivität der Reaktion zu Propionaldehyd und Propanol (welches sich bei der nachherigen Hydrogenation bildet) in Abhängigkeit von der Temperatur studiert.

Mit steigender Temperatur fällt der Gehalt des 2- und 3-Formyl-1-Propanols (des 3-Formyl-1-Propanols schneller als des ersteren Produktes) nieder. Die Geschwindigkeiten der Isomerisation, der Hydroformylation und der folgender Reaktionen steigen mit der Menge des Katalysators. Bei der Temperatur oberhalb 150 °C fällt die Geschwindigkeit der Isomerisation relativ nieder.

Die Isomerisation wird qualitativ analogisch durch die Reaktionsbedingungen der Hydroformylation beeinflusst, wie im Falle der Isomerisation (Verschiebung der Doppelbindung) höherer, besonders der 1-Olefine, wodurch die Anwendungsmöglichkeit der erhaltenen Ergebnisse in dieser Richtung erweitert wird.

Preložil V. Jesenák

LITERATÚRA

1. Macho V., *Habilitačná práca*, 31–35. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1964.
2. Macho V., Polievka M., *Petrochémiá* (Nováky) **1964**, 347.
3. Keulemans M., Kvantas A., van Bavel T., *Rec. trav. chim.* **67**, 298 (1948).
4. Sternberg H. W., Markby R., Wender I., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6116 (1957).
5. Sternberg H. W., Markby R., Wender I., *Chim. e Ind.* **42**, 41 (1960).
6. Teruzo Asahara, *J. Japan Oil Chem. Soc.* **5**, 19 (1956).
7. Asinger F., *Chemie und Technologie der Monoolefine*, 876. Akademie-Verlag, Berlin 1957.
8. Hughes V. L., Kirshenbaum I., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1999 (1957).
9. Wender I., Metlin S., Ergun S., Sternberg H. W., Grenfield H., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5401 (1957).
10. Karapinka G. I., Orchin M., *J. Org. Chem.* **26**, 4187 (1961).
11. Emmerson G. F., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4591 (1962).
12. Goetz R. W., Orchin M., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1549 (1963).
13. Adkins H., Krsek G., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 383 (1958).
14. Pino P., *Gaz. chim. ital.* **81**, 625 (1951).
15. Blaser B., Stein W., NSR pat. 965 697 (1957).
16. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **15**, 830 (1961).
17. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 73 (1962).
18. Falbe J., Schulza-Steinen H. J., Korte F., *Chem. Ber.* **98**, 886 (1965).
19. Ryoi Iwanaga, *J. Chem. Soc. Japan* **35**, 865 (1962).
20. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M., v knihe: *Kataliz v neftechimickej i neftepe-rerabatyvajúcej promyšlenosti*, 118. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1959.
21. Berty J., Markó L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1953**, 177.
22. Macho V., *Chem. průmysl* **12**, 240 (1962).
23. Markó L., *Chemistry and Industry* **1962**, 260.
24. Rudkovskij D. M., Trifel A. G., Aleksejeva K. A., *Chim. promyšlenost* **1959**, 652.
25. Macho V., Mistrík E. J., *Chem. zvesti* **18**, 732 (1964).
26. Rudkovskij D. M., *Chimija i tehnologija topliv i masel*, No 5, 1 (1959).
27. Macho V., Sřešinka J., Mistrík E. J., Luštik O., Koudelka L., Kabíček V., *Chem. průmysl* **16**, 65 (1966).
28. Markó L., Szabó P., *Chem. Techn.* **13**, 482 (1961).

Do redakcie došlo 20. 12. 1965
V revidovanej podobe 1. 12. 1966

Adresa autorov:

Ing. Vendelín Macho, CSc., Ing. Milan Polievka, Ing. Ladislav Komora, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.