

Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян и С. А. Вартамян

Конденсация формальдегида с ацетиленом

Синтез бутин-2-диола-1,4

Первое сообщение о применении ацетиленида меди для конденсации карбонилсодержащих соединений с ацетиленом было сделано во французском патенте [1].

Реппе осуществил синтез бутин-2-диола-1,4 [2] путем взаимодействия ацетилена с водным (30—40%) формальдегидом в присутствии ацетиленида меди под давлением ацетилена 5 атм. Выход бутин-2-диола-1,4 составлял 90—92%.

В патенте [3] указывается, что конденсация альдегидов с ацетиленом в присутствии ацетиленида меди проходит гладко под давлением ацетилена выше 17 атм.

Шостаковский и Богданова [4] получили бутин-2-диол-1,4 по методу Реппе в лабораторных условиях.

Получение бутин-2-диола-1,4 на опытной установке под повышенным давлением ацетилена осуществил Мурахаши с сотрудниками [5].

Судзуки [6] получал бутин-2-диол-1,4 и пропаргиловый алкоголь в противоточной установке непрерывного действия при давлении 15 атм. и температуре 120°C.

Во всех вышеуказанных методах применяется давление ацетилена, что связано с определенными затруднениями.

В кратком сообщении Сергеева и др. [7] упоминается о возможности получения бутин-2-диола-1,4 из водного формальдегида и ацетилена на медно-висмутовом катализаторе без применения давления.

Имеется одно патентное указание [8] о конденсации формальдегида с ацетиленом в присутствии ацетиленидов меди, серебра, золота и ртути в растворителях.

Мы поставили перед собой цель разработать лабораторный метод конденсации ацетилена с формальдегидом (параформ) в растворителях в присутствии ацетиленида меди без применения давления.

Катализатор приготавливался по видоизмененному методу Реппе [2].

Для флегматизации взрывоопасных свойств ацетиленида меди предлагаются различные инертные носители: силикагель, кизельгур [2], карбонат кальция, пемза [9], активированный уголь [6, 7], фуллерова земля [10], карбонат кальция [11] и т. д.

Из перечисленных носителей самым удобным и доступным была пемза.

Приготовленный медно-висмутовый катализатор оказался очень эффективным и долговечным в наших условиях.

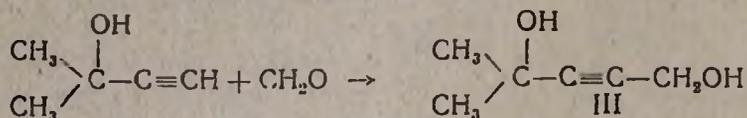
Для опытов применяли различные растворители: диметилформамид, бутанол, циклогексанон, ксилол и пиридин; выход бутин-2-диола-1,4 колебался в пределах 60—95%. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителей диметилформамида и циклогексанона.

Реакцию проводили при температуре 90—110° и скорости ацетилена 15—20 л/час.

Мы попытались получить бутин-2-диол-1,4 в присутствии вышеупомянутого катализатора также из водного 30—40%-ного формальдегида и ацетилена без применения давления. При этом оказалось, что бутин-2-диол-1,4 получается с выходом 80—85% при температуре реакции 92—98° и скорости ацетилена 12—15 л/час.

Катализатор в прерывных условиях работает 900—1000 часов. Выяснилось, что pH среды существенной роли не играет.

Катализатор был также пригодным для конденсации водного формальдегида с 3-метилбутин-1-олом-3 (II):



Выход первично-третичного гликоля (III) очень мал—10—15%.

Экспериментальная часть

Приготовление медно-висмутового катализатора. 100 г белой пемзы, промытой соляной кислотой, измельчались в тонкий порошок, помещались в фарфоровую чашку и заливались водным раствором 55,81 г $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 6,96 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (для растворения нитрата висмута к раствору добавляется крепкая азотная кислота).

Содержание чашки упаривалось (при перемешивании палочкой) досуха. Затем полученная масса прокаливалась при 600—700° 4 часа до полного превращения нитратов в окислы. После этого катализатор просеивался через сито с отверстиями 0,25 мм.

Для перевода окислов в закиси и далее в ацетиленид катализатор в количестве 350 г заливался 700 мл 33%-ного формалина—в колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой. Воздух из колбы вытеснялся азотом. Нагревая смесь до 50—70° в течение 4—5 часов, азот постепенно заменяли ацетиленом, который подавался со скоростью 14—15 л/час. За это время окись меди переходит в закись.

Ацетилен продолжали пропускать в течение 40—50 часов до полного превращения закиси меди в ацетиленид, затем в активный катализатор—комплекс ацетилена с ацетиленидом меди.

Кислотность среды за все время „проявления“ катализатора постоянно регулировали в пределах $\text{pH}=4-5$ (во избежание разложения ацетиленида) прибавлением из капельной воронки 7—8%-ного водного раствора бикарбоната натрия. Часть бикарбоната натрия израсходовывалась для нейтрализации образовавшейся муравьиной кислоты.

Во время активации катализатора не следует температуру поднимать выше 70° , так как происходит образование бутин-2-диола-1,4, который затрудняет активацию остальной части.

Как известно, расход ацетилена во время активации намного превышает теоретическое количество, катализатор содержит в себе большое количество связанного ацетилена.

„Проявление“ катализатора считается законченным, когда цвет его становится малиново-красным. Затем реакционная масса выгружалась, переносилась на фильтр Шотта, отсасывалась от жидкости. Далее катализатор промывался несколько раз водой, спиртом и быстро высушивался в вакууме. Обычно катализатор хранится под водой.

Получение бутин-2-диола-1,4. А. В диметилформамиде. В колбу с обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода газа помещалось 300 г сухого катализатора, 70 г параформа и 350 мл диметилформамида. После вытеснения воздуха азотом реакционная масса нагревалась, азот постепенно заменялся ацетиленом, ацетилен пропускался в течение 8 часов при 100° со скоростью 15—20 л/час. За это время содержание формальдегида понижалось до 1% (практически реакция заканчивалась в течение 4 часов). Содержимое колбы отфильтровывалось, катализатор промывался спиртом и хранился под водой для других опытов. Фильтрат подвергался вакуумной разгонке для удаления диметилформамида. Остаток после отгонки растворителя перекристаллизовывался из этилацетата. Выход бутин-2-диола-1,4 92 г (92%), т. пл. $55-57^\circ$ [2].

*Б. В *n*-бутиловом спирте.* 270 г катализатора, 70 г параформа в 400 г *n*-бутилового спирта, температура 100° в течение 10 часов, скорость ацетилена 16—18 л/час. Получено 95 г бутин-2-диола-1,4 (выход 95%).

В. В циклогексаноне. 270 г катализатора, 70 г параформа в 400 г циклогексанона, температура 100° в течение 8 часов, скорость ацетилена 16—18 л/час. Получено 98 г бутин-2-диола-1,4 (выход 98%).

Г. В ксилоле. 250 г катализатора, 70 г параформа в 350 мл ксилола, температура 100° в течение 10 часов; скорость ацетилена 18—20 л/час. Получено 60 г бутин-2-диола-1,4 (выход 60%).

Д. В пиридине. Из 70 г параформа, 250 г катализатора в 350 мл пиридина при температуре 100° и скорости ацетилена 16—17 л/час в течение 9 часов получено 97 г (выход 97%) бутин-2-диола-1,4.

Е. Из водного формальдегида. В колбу с обратным холодиль-

ником, термометром и трубкой для ввода ацетилена и отбора проб помещалось 350 г катализатора и 700 г 33%-ного формалина. Воздух вытеснялся азотом, а последний заменялся ацетиленом. Содержимое колбы нагревалось до 92°. Скорость ацетилена 16—18 л/час.

Смесь периодически анализировалась на содержание формальдегида. Реакция считается законченной при достижении содержания формальдегида 1% и ниже. Обычно реакция продолжается 30—35 часов. Содержимое колбы отфильтровывалось, катализатор промывался водой и хранился под водой для дальнейших опытов. Фильтрат (темная жидкость) отгонялся в вакууме водоструйного насоса для удаления воды. Остаток, застывший в колбе после отгонки воды, растворялся в этилацетате для освобождения от полимеров формальдегида. Из охлажденного этилацетата выделялся бутин-2-диол-1,4 с т. пл. 52—53°. После повторной перекристаллизации из смеси этилацетат-ксилол (70—30) получают кристаллы с т. пл. 56—57°. Катализатор при таком методе работы остается активным в течение 800—1000 часов.

2. *Получение 4-метилпентин-2-диола-1,4.* 200 г катализатора из предыдущих опытов, 84 г 3-метилбутин-1-ола-3 и 100 г 33%-ного водного раствора формальдегида при непрерывном перемешивании кипятили 20 часов. Катализатор отфильтровывался, фильтрат насыщался поташом до появления масляного слоя. Выделившийся слой экстрагировался эфиром и высушивался над серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 13 г 4-метилпентин-2-диола-1,4 с т. кип. 110° (7 мм); n_D^{20} 1,4750 [12].

Выводы

Разработан лабораторный метод получения бутин-2-диола-1,4 на медно-висмутовом катализаторе из параформа и ацетилена в различных растворителях.

ЦЗЛ завода им. С. М. Кирова
Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 V 1961

Գ. Ս. Զախաճյան, Ռ. Ա. Մելիքյան, Շ. Հ. Բաբայան և Ս. Հ. Վարգանյան

ՖՈՐՄԱԼԴԵԶԻՆԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՍԸ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԵՏ. 2-ԲՈՒՏԻՆԴԻՈՒԼ-1,4-Ի ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գրականությունից հայտնի է, որ ացետիլենը պղնձի ացետիլենիդի ներկայությամբ ճնշման տակ, ջրալին լուծույթում միանում է ֆորմալդեհիդին, առաջացնելով 2-բուտինիդիոլ-1,4: Մենք մեր առաջ խնդիր ենք դրել մշակել 2-բուտինիդիոլ-1,4-ի ստացման հարմար լաբորատորական մեթոդ: Պարզվեց, որ ացետիլենը զանազան լուծիչներում, պեմզալի վրա նստեցրած պղնձի

ացետիլենիդի ներկայութիամբ, առանց ճնշման հեշտութիամբ կոնդենսվում է պարաֆորմի հետ և լավ ելքով առաջացնում Չ-բուտինդիոլ-1,4:

Յուլց է տրված, որ այդ կատալիզատորը շատ էֆեկտիվ է և իր ակտիվութիւնը չի կորցնում մի քանի հարյուր ժամ օգտագործելուց հետո:

Փորձերի համար որպես լուծիչ օգտագործված են դիմեթիլֆորմամիդը, բուտիլալկոհոլը, ցիկլոհեքսանոնը, քսիլոլը և պիրիդինը: Ռեակցիան հարթ է ընթանում դիմեթիլֆորմամիդը և ցիկլոհեքսանոնը որպես լուծիչ օգտագործելիս: Ռեակցիան կատարվում է 90—110°-ում և ընթանում է նաև ջրային ֆորմալդեհիդի հետ:

Այսպիսով մշակված է պարաֆորմից և ացետիլենից պղնձաբխամութային կատալիզատորի ներկայութիամբ տարբեր լուծիչներում Չ-բուտինդիոլ-1,4-ի սուպման լաբորատորիական եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюланд, Р. Фогт, Химия ацетилена. Москва, ИЛ, 1947, 316.
2. W. Rapp, *mitarb.*, Ann. 596, 25 (1955); Пат. ФРГ, 871005, 16. 03. 53 [С. А. 50, 8713 (1956)].
3. Брит. пат. 676601, 30. 07. 52 [С. А. 47, 7533 (1953)].
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ 23, 61 (1953).
5. S. Murahashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. chem. Sec. 58, 17 (1953); Chem. Eng. Japan 18, 35 (1952) [С. А. 48, 7536 (1954)].
6. R. Suzuki, Rev. Phys. Chem. Japan, 23, 57, 66 (1953).
7. П. Г. Сергеев, Н. В. Любимова, А. Н. Богатырева, Хим. наука и пром. 2, 272 (1957).
8. Пат. США 2487006, 1. 11. 49 [С. А. 56, 5380 (1950)].
9. P. Raymond, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France 1953, 417.
10. Пат. ФРГ 890956 240953 [С. 125, 4720 (1954)].
11. Ch. Prevost, P. Sequin, Bull. Soc. chim. France 1953, 19.
12. I. Colonge, R. Falcot, R. Graumont, Bull. Soc. chim. France 1858, 211.