

А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян и Г. М. Беляева

Получение гексильовых спиртов

Высшие алифатические спирты, в том числе и гексильовый спирт, получают все большее значение в производстве пластических масс для получения на их основе высококачественных эфирных пластификаторов.

Один из способов получения гексильового спирта заключается в том, что смесь метилового и этилового спиртов и водорода нагревается при 200—350° и 1—30 атм. над окисью магния (катализатор), активированной небольшими количествами окислов алюминия и меди. В результате образуется смесь пропилового, бутилового, гексильового и высших алифатических спиртов [1].

Смесь алифатических спиртов с прямой цепью, содержащих от 3 до 50 углеродных атомов, получается при нагревании смеси СО и Н₂ при 175—225° и свыше 200 атм. (чаще 500—700 атм.) в среде спирта или воды над твердым катализатором (рутиний, карбонил или окись рутиния) [2].

Нагревание этилового спирта в автоклаве до 300° и при соответствующем давлении в присутствии меди и окиси кальция приводит к образованию смеси бутилового, гексильового и октилового спиртов [3].

В поле высокого напряжения олефины с водой образуют высшие первичные спирты и альдегиды. Так, при пропускании смеси этилена, воды и водорода через стеклянный озонатор, нагретый до 80—85° и имеющий разность потенциалов в 20000 вольт, получается смесь, в которой молярная доля гексильового спирта составляет 2% [4].

Исходными материалами для получения гексильового спирта могут служить также гексилламин, гексилнитрат, амилат натрия, капроновая кислота, капроновый альдегид и их производные [5—11].

Препаративное значение может иметь способ получения смеси гексильовых спиртов из бромистого бутила и окиси этилена [12].

Смесь бутилового и гексильового спиртов получают пропусканием смеси этилового спирта и водорода при 350—370° и 100 атм. через катализатор CuO—CrO—MgO [13].

Первые данные о получении смеси первичного и вторичного гексильовых спиртов опубликованы Назаровым и сотрудниками. Работа ими проводилась с целью выявления диеновой перегруппировки при омылении дихлоргексадиена [14].

Как следует из вышесказанного, пока не имеется более или менее подходящего для технических целей способа получения n-гексильового спирта.

Поэтому мы задались целью разработать такой способ, техническое осуществление которого не было бы связано со значительными трудностями.

Подходящим исходным материалом для этой цели может служить дивинилацетилен—многоатомный побочный продукт производства вирилацетилена, который пока не имеет достаточно квалифицированного применения.

п-Гексильовый спирт из дивинилацетилена получается нами в три стадии: дивинилацетилен гидрохлорируется с получением дихлоргексадиена, последний щелочным омылением превращается в хлоргексадиенол [15]; наконец, гидрирование последнего при 2—10 атм. и 25—50° в присутствии скелетного никелевого катализатора приводит к образованию гексильовых спиртов.

Первые две стадии процесса [15—17] изучены достаточно подробно и проведены на укрупненных установках.

Третья стадия процесса, т. е. получение гексильового спирта, проводилась лишь в связи с установлением строения хлоргексадиенола [18]. Однако на основании результатов, приведенных в данной работе, установлено, что исходный хлоргексадиенол представляет собой смесь первичного и вторичного хлорспиртов.

Процесс гидрирования хлоргексадиенола можно проводить как в метаноле, так и в гексаноле в присутствии эквимолекулярного количества щелочи, необходимой для связывания выделяющегося при реакции хлористого водорода.

В настоящей статье излагаются результаты исследования по разработке оптимальных условий гидрирования хлоргексадиенола в гексильовый спирт.

Экспериментальная часть

Необходимые количества хлоргексадиенола получены по описанному в литературе способу [15—17].

Опыты по гидрированию хлоргексадиенола проводились в 1 л автоклаве, снабженном механической мешалкой, рубашкой и термометром, в среде метилового или гексильового спирта. Реакция считалась законченной, когда прекращалось поглощение водорода. Реакционная смесь отфильтровывалась от катализатора и образующегося при реакции хлористого натрия и исследовалась.

Первая серия опытов по гидрированию хлоргексадиенола проводилась с целью определения зависимости выхода продукта от продолжительности реакции. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Выход гексанола достигает максимума (94,2%) через 50 минут, когда процесс ведется при 25° и 10 атм. Во второй серии опытов изучалось влияние соотношения хлоргексадиенол—растворитель. В качестве растворителей были использованы метанол и гексанол. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1

Зависимость выхода продукта от времени

Давление в атм.	Продолжительность гидрирования в минутах при 25°	Количество полученного гексанола в г	Выход в % от теоретического количества
10	10	21,6	21,2
10	20	26,8	26,3
10	30	49,4	48,5
10	40	72,8	71,4
10	50	96,1	94,2
10	60	96,1	94,2

Таблица 2

Зависимость выхода продукта от соотношения хлоргексадиенол—растворитель

Давление в атм.	Продолжительность гидрирования в минутах в среде		Соотношение среды и хлоргексадиенола при 25°	Выход в % от теорет. кол-ва в среде		К-во полученного гексанола в среде	
	гексанола	метанола		гексанола	метанола	гексанола	метанола
10	80	90	1:1	94,1	92,0	95,9	93,8
10	80	90	1:1,5	94,1	92,0	95,9	93,8
10	80	90	1:2	94,2	92,2	96,1	94,0

Полученные результаты показывают, что изменение соотношения хлоргексадиенол—растворитель в пределах от 1:1 до 1:2 не оказывает какого-либо влияния на выход продукта реакции. Однако при соотношении большем 1:1 возникают трудности при растворении едкого натра в реакционной смеси, а наличие твердой щелочи в смеси вызывает осмоление хлоргексадиенола, что приводит к снижению выхода гексанола.

Скорость гидрирования хлоргексадиенола при прочих равных условиях не зависит от природы растворителя. Поэтому целесообразно, во избежание включения в систему нового компонента, использовать в качестве растворителя гексанол, т. е. продукт реакции.

Третья серия опытов проводилась с целью определения выхода продукта реакции в зависимости от давления и температуры системы. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость выхода продукта реакции от давления и температуры

Давление в атм.	Т. в °С	Продолжительность гидрирования в минутах	Кол-во полученного гексанола в г	Выход в % от теорет. кол-ва
1	25	50	25,8	25,3
4	25	50	51,2	50,2
10	25	50	96,1	94,2
1	40	35	16,0	15,7
4	40	35	35,8	35,1
10	40	35	76,6	75,1
1	50	30	6,3	6,2
4	50	30	22,6	22,2
10	50	30	51,2	50,2

Полученные данные показывают, что повышение температуры приводит к снижению выхода продукта, что объясняется способностью хлоргексадиенола к полимеризации. Во время гидрирования хлоргексадиенола одновременно идет и полимеризация исходного продукта.

С повышением температуры процесса увеличивается скорость полимеризации и снижается выход продукта. Так, например, при 25, 40 и 50° и 10 атм. выход продукта составляет соответственно 92,2; 72,4 и 48,9%.

Таким образом, при повышении температуры от 25 до 50° выход продукта снижается почти в два раза.

Увеличение же давления системы приводит к ускорению процесса гидрирования. Так, изменение давления от 1 до 10 атм. приводит к увеличению выхода гексанола почти в 4 раза.

При гидрировании хлоргексадиенола в среде гексанола во всех опытах получается катализатор, состоящий из первичного (75—76%) и вторичного (24—25%) гексильных спиртов, указанный же в таблице несколько заниженный выход (приблизительно 94%) является следствием небольших механических потерь, имеющих место при перегонке.

Полученный первичный гексильный спирт имел следующие константы: т. кип. 153—154° при 680 мм, d_4^{20} 0,8205, n_D^{20} 1,4132 (по литературным данным [19], т. кип. 157—157,5° при 755 мм, d_4^{20} 0,8204, n_D^{20} 1,4132), а вторичный гексильный спирт—т. кип. 134—134,5° при 680 мм, d_4^{20} 0,8182, n_D^{20} 1,4133 (по литературным данным [20], т. кип. 137—138° при 760 мм, $d_4^{16,8}$ 0,8179, n_D^{20} 1,4135).

В ы в о д ы

1. Гидрированием хлоргексадиенола в присутствии скелетного никелевого катализатора получены первичный и вторичный гексильные спирты.

2. Изучена зависимость процесса гидрирования хлоргексадиенола от давления, температуры процесса, а также от среды гидрирования.

3. Оптимальными условиями процесса получения *n*-гексильных спиртов из хлоргексадиенола являются:

а) Среда гидрирования—гексанол, при соотношении хлоргексадиенол—гексанол 1:1; б) давление процесса 10 атм.; в) температура процесса 25°; г) катализатор гидрирования скелетный никелевый, % от веса исходного продукта.

Лаборатория полимеризационных процессов
Армнихимпроекта

Поступило 9 III 1963.

Ս. Ն. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Ս. Պ. Էֆենկյան և Գ. Մ. Բեկյան

ՀԵՔՍԻԼ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հոդվածում արվում է հեքսիլ սպիրտների ստացումը քլորհեքսադիենոլի հիդրոլմից:

Քլորհեքսադիենոլի հիդրոլմը կարելի է տանել ինչպես մեթիլ, նուրնպես և հեքսիլ սպիրտի միջավայրում հիմքի էկվիմոլիկուլյար քանակության ներկայությամբ, որն իրեն է կապում ռեակցիայի հետևանքով անջատված քլորաջրածինը:

Ցուլց է արված, որ քլորհեքսադիենոլի հիդրման արագությունը կախված չէ միջավայրի բնույթից և օպտիմալ պայմանների ժամանակ (ճնշումը—10 ատմ., ջերմաստիճանը—25°C, կատալիզատորը —1% կմախքային նիկել) ստացվում է կատալիզատ, որը բաղկացած է առաջնային (75—76%) և երկրորդային (24—25%) n-հեքսիլ սպիրտներից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Герм. пат. 674,751 (1939) [С. А. 33, 687 (1939)].
2. В. М. Howk, G. F. Hager, Пат. США 2,549,470 (1951) [С. А. 45, 854 (1951)].
3. М. Steinshneider, W. Ziroff, Герм. пат. 637,909 (1936) [С. А. 31; 5377 (1937)].
4. Англ. пат. 695,076 (1953) [С. А. 49, 11682 (1955)].
5. Henry, Bull. sci. acad. roy Belg. 158, 77 (1905) [2, 214 (1905)].
6. Chablay, С. г. 158, 1020 (1913).
7. Frenzel, Ber. 18, 744 (1883).
8. L. P. Kuhn, Пат. США 2,768,209, (1956) [С. А. 51, 5832 (1957)].
9. A. A. Morton, F. Fallwell, J. Am. Chem. Soc. 60, 1429 (1938) [С. А. 32, 5808 (1938)].
10. Vanveaulf, Blanc, С. г. 138, 149 (1904).
11. Lieben, Janesek, Lieb. Ann. 187, 135 (1913).
12. D. L. Cottle, W. C. Hollyday, J. Org. Chem. 12, 510 (1947).
13. K. Komatsu, Repts Govt, Chem. Ind. Research. Inst. 48, 229 (1951) [С. А. 48, 8606 (1952)].
14. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили, В. Ф. Рябченко, Сб. статей по общей химии 2, 917 (1953).
15. А. Е. Акопян, ЖПХ 27, 639 (1954).
16. А. Е. Акопян, Ж. А. Косоян, ЖПХ 32, 1595 (1959).
17. А. Е. Акопян, ЖПХ 27, 645 (1954).
18. А. Е. Акопян, Е. Х. Хачатрян, ЖПХ 30, 612 (1957).
19. Словарь орг. соединений 2, 187 (1949).
20. Словарь орг. соединений 2, 636 (1949).