

Ю. К. ЮРЬЕВ и И. С. ЛЕВИ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ТРИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 IV 1951)

Дегидратация этиленгликоля над глиноземом при 410—425° приводит к ацетальдегиду, параацетальдегиду и небольшому количеству кротонового альдегида (1). Предположение, что ацетальдегид является продуктом изомеризации промежуточно образующейся окиси этилена, подтверждалось тем, что окись этилена над глиноземом при 200—300° давала ацетальдегид (2).

При дегидратации этиленгликоля крепкой серной кислотой при 160—170° А. Е. Фаворский (3) получил ацетальдегид, ацетальдегидэтиленацеталь и, в качестве основного продукта реакции, диоксан. По мнению А. Е. Фаворского, образование ацетальдегида обязано действию серной кислоты (или хлористого цинка) на получающийся диоксан и последующему разложению оксониевого соединения диоксана серной кислотой (или хлористым цинком).

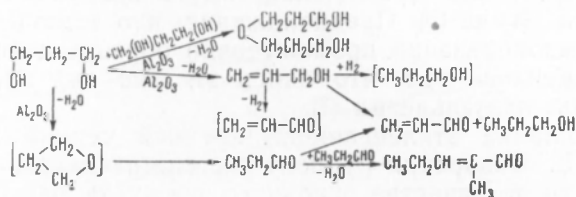
Одним из нас (4) было показано, что при взаимодействии этиленгликоля с сероводородом над Al_2O_3 при 225° получают те же продукты реакции, какие получают из окиси этилена в тех же условиях, и в том числе ацетальдегид, ацетальдегидэтиленацеталь и диоксан. Нестойким промежуточным веществом в этой реакции должна быть окись этилена. Тогда образование диоксана и ацетальдегида обязано димеризации и, соответственно, изомеризации окиси этилена (5).

Р. Д. Оболенцев и Н. Н. Грязев (6) полагают, что при дегидратации этиленгликоля над алюмосиликатом сначала образуется диэтиленгликоль, который дает диоксан, а этот последний — ацетальдегид и ацетальдегидэтиленацеталь. Однако одним из нас установлено, что диэтиленгликоль при нагревании его с алюмосиликатом гладко дает диоксан (выход до 88,5%). Поэтому при дегидратации этиленгликоля, приводящей к широкой смеси продуктов реакции, образование диэтиленгликоля в качестве промежуточного вещества представляется менее вероятным, чем окиси этилена, которая тотчас же дает начало ацетальдегиду и диоксану. Отметим еще, что над Al_2O_3 ацетальдегидэтиленацеталь из этиленгликоля получается лишь в атмосфере сероводорода, а над алюмосиликатом и в отсутствие сероводорода. Следовательно, ацетальдегидэтиленацеталь образуется под действием агента или катализатора, обладающего слабым кислотным характером, т. е. по обычной для получения ацеталей реакции — взаимодействием ацетальдегида с этиленгликолем.

При дегидратации триметиленгликоля с серной кислотой (7) были получены пропионовый альдегид, ацетон и продукты их уплотнения. Ацеталей обнаружено не было. Продуктами дегидратации триметиленгликоля над пемзой при 450—480° (8) были акролеин, пропионовый альдегид, аллиловый и пропиловый спирты; окиси триметиленгликоля не было вовсе.

При дегидратации бутандиола-1,3 над бентонитом при 250—350° (9) был получен аллилкарбинол, масляный альдегид и бутиральдегидметилтриметиленацеталь.

В настоящей работе дегидратация триметиленгликоля проводилась в присутствии Al_2O_3 при 250 и 350°; в этих сравнительно мягких условиях образуется широкая смесь продуктов реакции, состоящая из акролеина, пропионового альдегида, аллилового и пропилового спиртов, α -метил- β -этилакролеина (при 350°), дитриметиленгликоля (при 250°) и газов. Окись триметилена обнаружена не была. Промежуточными продуктами дегидратации триметиленгликоля над Al_2O_3 мы считаем аллиловый спирт и нестойкую в этих условиях окись триметилена, тотчас же дающую начало пропионовому альдегиду. Образование акролеина и пропилового спирта мы приписываем диспропорционированию водорода между аллиловым спиртом и пропионовым альдегидом (подобная реакция описана для акролеина и этилового спирта (10)). В незначительной мере акролеин мог получиться дегидрогенизацией аллилового спирта, а пропиловый спирт — гидрированием его.



Экспериментальная часть

Поведение триметиленгликоля в контакте с окисью алюминия. Триметиленгликоль (т. кип. 109—110° (12 мм); $n_D^{20} = 1,4390$; $d_4^{20} = 1,0570$) (литературные данные: т. кип. 109—110° (12 мм); $n_D^{20} = 1,4398$. $d_4^{20} = 1,0597$ (11), т. пл. бисфенилуретана 137—137,5° (12)) проводился над Al_2O_3 в слабом токе азота со скоростью 10 г/час. После проведения каждых 20—25 г гликоля катализатор подвергался регенерации, так как он покрывался плотным углистым слоем.

250°. Из 149 г получено 121 г катализата. От нижнего — водного — слоя катализата (101 г) была отогнана легкокипящая часть (45—99°); погон высушивался безводным $MgSO_4$ и фракционировался на колонке мощностью в 25 теоретических тарелок. Выделенные фракции были объединены затем с соответствующими фракциями, полученными при разгонке маслянистого слоя катализата (20 г). Таким путем из легкокипящей части катализата было выделено 5 г фракции с т. кип. 45—53° (745 мм), $n_D^{20} = 1,3760$ и 10 г фракции с т. кип. 95,5—97,5° (758 мм), $n_D^{20} = 1,3960$. Спектры комбинационного рассеяния света* указывали на то, что фракция с т. кип. 45—53° представляет собой смесь акролеина и пропионового альдегида, а фракция с т. кип. 95,5—97,5° — смесь аллилового и пропилового спиртов.

Акролеин был выделен получением из него эндометилен-2,5-тетрагидробензальдегида: 4,7 г фракции с т. кип. 45—53° в 7,5 мл абсолютного эфира были смешаны с 3,5 г циклопентадиена и оставлены на 2 суток. От продукта реакции было отогнано 10,3 мл смеси эфира с пропионовым альдегидом. Эндометилен-2,5-тетрагидробензальдегид (4,5 г) перегонялся в вакууме: т. кип. 68—70° (19 мм); $n_D^{20} = 1,4950$ и $d_4^{20} = 1,0235$. Т. пл. семикарбазона 161—162°; проба смешанного плав-

* Выражаем нашу признательность заведующему лабораторией молекулярной спектроскопии В. М. Татевскому за спектроскопическое исследование фракций.

ления депрессии не обнаружила: т. пл. 161—162° (литературные данные: т. кип. 71—72° (20 мм); $n_D^{19} = 1,4886$; $d_4^{19} = 1,0227$ (13); т. пл. семикарбазона 162° (14)).

Пропионовый альдегид (отогнанный вместе с эфиром от андометилен-2-5-тетрагидробензальдегида) был идентифицирован по его 2,4-динитрофенилгидразону: т. пл. 154—155°; проба смешанного плавления депрессии не обнаружила: т. пл. 154,5—155° (литературные данные: т. пл. 154,5—155° (15)).

Таким образом, фракция с т. кип. 45—53° состоит приблизительно из равных количеств пропионового альдегида и акролеина.

Разделение аллилового и пропилового спиртов было достигнуто выделением первого в виде его дибромиды.

Аллиловый спирт. К 4 г фракции с т. кип. 95,5—97,5° в 10 мл эфира при охлаждении до —35, —40° медленно добавлялся бром до не исчезающей окраски. После отгонки не вошедшего в реакцию пропилового спирта остаток перегонялся в вакууме. Дибромпропиловый спирт (6,2 г) обладал следующими константами: т. кип. 106—107° (16 мм); $n_D^{20} = 1,5502$; $d_4^{20} = 2,0560$. Фенилуретан дибромпропилового спирта плавился при 81,5—82,5°; проба смешанного плавления депрессии не обнаружила: т. пл. 81,5—82° (литературные данные: т. кип. 111—114° (20 мм); $d_4^{25} = 2,1197$ (16)); $n_D^{20} = 1,5577$ (17); т. пл. фенилуретана 83—84° (18)).

Пропиловый спирт (2,3 г), выделенный из фракции 95,5—97,5°, обладал следующими константами: т. кип. 96,5—97,5°; $n_D^{20} = 1,3856$; $d_4^{20} = 0,8040$; т. пл. фенилуретана 50°. Проба смешанного плавления депрессии не обнаружила: т. пл. 50—50,5° (литературные данные: т. кип. 97—97,2° (752 мм); $n_D^{20} = 1,3854$; $d_4^{20} = 0,8044$ (19); т. пл. фенилуретана 50° (20)).

Таким образом, фракция 95,5—97,5° содержала 43% аллилового и 57% пропилового спиртов.

При дальнейшей перегонке водной части катализата были выделены: неизменный триметиленгликоль (20 г) (т. кип. 105—106° (8 мм); $n_D^{20} = 1,4383$; $d_4^{20} = 1,0558$) и дитриметиленгликоль (3 г) (т. кип. 147—149° (12 мм); $n_D^{20} = 1,4530$; $d_4^{20} = 1,0480$; $MR_D = 34,56$. $C_6H_{14}O_3$. Вычислено $MR_D = 34,60$). Фенилуретан дитриметиленгликоля: т. пл. 97,5—98,5° (литературные данные: т. кип. 155—160° (15 мм); $d_4^{17} = 1,064$; т. пл. фенилуретана 104—105° (21)).

350°. Из 143 г получено 95 г катализата (62 г водного слоя и 23 г масла). От водного слоя была отогнана легкокипящая часть (до 99°); при перегонке остатка было выделено 2,5 г неизменного триметиленгликоля с т. кип. 105—115° (10 мм); $n_D^{20} = 1,4391$; $d_4^{20} = 1,0505$. Бисфенилуретан триметиленгликоля плавился при 136,5—137,5°; проба смешанного плавления депрессии не обнаружила: т. пл. 136—137°.

Легкокипящая часть, выделенная из водного слоя, высушивалась и соединялась с высушенной маслянистой частью катализата; при перегонке на колонке мощностью в 25 теоретических тарелок были выделены: 3,5 г фракции с т. кип. 45—51° (740 мм), $n_D^{20} = 1,3670$; 4 г фракции с т. кип. 94—97° (740 мм), $n_D^{20} = 1,4005$ и 2,8 г фракции с т. кип. 130—140,5° (740 мм).

Фракция с т. кип. 45—51° представляла собой смесь акролеина и пропионового альдегида с преобладанием первого (около 60%); разделение их было достигнуто полимеризацией акролеина в дисакрил при длительном нагревании с обратным холодильником (нагреванию подвергались 2,6 г смеси).

Акролеин. После отгонки пропионового альдегида остался дисакрил (1,5 г) — прозрачная полужидкая масса, затвердевшая при добавлении эфира; плавится около 80°, выделяя акролеин.

Пропионовый альдегид (1 г), отогнанный от дисакрила: т. кип. 46,5—47,5°; $n_D^{20} = 1,3641$; $d_4^{20} = 0,8075$; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 154—155°; проба смешанного плавления депрессии не обнаружила: т. пл. 154—155° (литературные данные: т. кип. 47—48° (746 мм); $n_D^{20} = 1,3636$; $d_4^{20} = 0,8066$ (19)).

Состав фракции с т. кип. 94—97°, представлявшей собой смесь аллилового и пропилового спиртов, изучался таким же образом, как описано выше. Из 3 г смеси, подвергавшейся бромированию, было выделено 1,2 г пропилового спирта и 6,7 г дибромпропилового спирта, что соответствует содержанию в смеси 40% пропилового спирта и 60% аллилового спирта.

α -метил- β -этилакролеин. Фракция с т. кип. 130—140,5° представляла собой α -метил- β -этилакролеин. После двукратной перегонки он обладал следующими константами: т. кип. 137—138° (765 мм); $n_D^{20} = 1,4475$; $d_4^{20} = 0,8550$; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 160—161° (литературные данные: т. кип. 134—136° (765 мм); $n_D^{20} = 1,4465$; $d_4^{20} = 0,8544$ (22)); т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 160—161° (23)).

Газы, выделявшиеся при проведении триметиленгликоля над окисью алюминия (в отсутствие азота), собирались и анализировались. Результаты газовых анализов представлены в табл. I.

Таблица 1

Т-ра реакции в °	Колич. триметилен- гликоля в г	Колич. газа НТД в мл	Состав газа в %				
			CO ₂	CO	H ₂	углеводороды	
						C _n H _{2n+2}	C _n H _{2n}
250	25	730	12,4	2,2	5,8	10,7	69,9
350	25	2300	7,0	7,6	2,8	3,8	78,0

Лаборатория органической химии им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ ЖРХО, 38, 92 (1906). ² В. Леонтович, ЖРХО, 35, 506 (1903).
³ А. Е. Фаворский, ЖРХО, 38, 741 (1906). ⁴ Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий и Э. В. Кухарская, ДАН, 68, 541 (1949). ⁵ Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий, ДАН, 63, 285 (1948). ⁶ Р. Д. Оболенцев и Н. Н. Грязев, ДАН, 73, 319 (1950). ⁷ M. Rix, Monatsh., 25, 267 (1904). ⁸ J. Nef, Lieb. Ann., 335, 191 (1904). ⁹ A. N. Bourne and R. V. Nicholls, Can. Journ. Res., 26 B, 81 (1948). ¹⁰ Дат. пат. 65211, 1950; С. А., 44, 6424f (1950). ¹¹ A. Karvonen, Ann. Acad. Sci. Fenn., (A), 10, 9 (1916); Zbl., 3, 981 (1919). ¹² Б. Фортинский, ЖРХО, 45, 568 (1913). ¹³ Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Плате, ЖОХ, 4, 168 (1934). ¹⁴ O. Diels и K. Alder, Lieb. Ann., 460, 98 (1928). ¹⁵ J. Roberts and Ch. Green, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 214 (1946). ¹⁶ J. Read and E. Hurst, Journ. Chem. Soc., 121, 986 (1922). ¹⁷ J. Philip, *ibid.*, 101, 1866 (1912). ¹⁸ H. Pariselle, Ann. Chim. (8), 24, 386 (1911). ¹⁹ J. Brühl, Lieb. Ann., 200, 174 (1879). ²⁰ B. Dewey and N. Witt, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 459 (1940). ²¹ C. Rojahn, Ber., 54, 3120 (1921). ²² V. Grignard et P. Abelmann, Bull. Soc. chim. France, (4), 7, 638 (1910). ²³ G. Morgan and D. Hardy, Journ. Soc. Chem. Ind., 52, 518 (1933).