

# ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. VII

## Дегидратация 1,4-диолов на скелетных катализаторах

Н. И. Шуйкин, М. Барток, Р. А. Караханов и В. М. Щостаковский

Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского Академии  
Наук СССР, г. Москва

Кафедра Органической Химии Университета им. Йожэф Аттила, г. Сегед.

*(Поступило в редакцию 15-ое июня, 1963)*

В области изучения химических превращений диолов и органических окисей настоящая работа занимается внутримолекулярной дегидратацией 1,4-диолов, происходящей на катализаторах скелетного типа (Cu-Al, Pd-Al). Была изучена дегидратация следующих диолов: бутандиол-1,4; пентандиол-1,4; гександиол-2,5; 4-метилпентандиол-1,4; 2,5-диметилгександиол-2,5. Дегидратация была исследована в зависимости от объемной скорости и температуры. Главным направлением превращений между 200—300 °С и при объемной скорости 0,1—0,4 час<sup>-1</sup> является образование соответствующих дериватов тетрагидрофурана (80—90%).

### 1. Введение

В течение изучения химических реакций диолов мы занимаемся и их превращениями, имеющими место при условиях дегидратации. Мы старались найти закономерности между строением диолов, условиями дегидратации и возможными направлениями превращений. Настоящая статья дает отчет о превращении 1,4-диолов на катализаторах скелетного типа. По нашим опытам 1,4-диолы дают при таких условиях  $\gamma$ -окиси с высоким выходом.

В ходе изучения химической литературы может быть установлено, что 1,4-диолы превращаются при условиях и жидкофазной и парофазной дегидратации главным образом в трех главных направлениях: образование гомологов тетрагидрофурана,  $\gamma$ -спиртов олефинового ряда и диенов является самым характерным процессом. Так как настоящая работа изучает образование пятичленных окисей, мы намерены заниматься — разумеется — главным образом первым направлением реакций.

Из способов получения  $\gamma$ -окисей наиболее широко применяется кроме дегидратации 1,4-диолов гидрирование соответствующих гомологов фурана. В некоторых случаях можно пользоваться и изомеризацией  $\gamma$ -спиртов олефинового ряда [1—4]. В области гидрирования фуранового кольца при

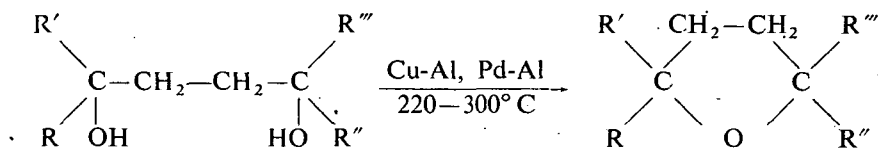
разных условиях обширные исследования были проведены *Шуйкиным* и сотрудниками.

Благодаря потребностям промышленности дегидратация 1,4-диолов была изучена весьма интенсивно. Достигнутые результаты суммированы и несколькими монографиями [5—8]. Целью исследований является получение бутадиена-1,3 исходя из бутандиола-1,4 с возможно лучшим выходом [9—22,5].

При дегидратации бутандиола-1,4 применяются главным образом кислые фосфаты, нанесенные на некоторый носитель. Также широко используются различные оксидные катализаторы. Получением тетрагидрофурана, исходящим из бутандиола-1,4, занимаются много работ [5, 18, 23—38]. Многочисленные публикации появились в связи с получением тетрагидрофурана из фурана [напр. 39—42]. Что касается пентандиола-1,4 ученые занимались главным образом жидкофазной дегидратацией его. Таким образом был получен тетрагидросильван [2,5]. *Беати и Маттеи* получили путем парофазной дегидратации в зависимости от качества катализатора тетрагидросильван и пиперилен [43].  $\alpha$ -метилтетрагидрофуран может быть получен с хорошим выходом и путем гидрирования сильвана [44, 45]. Дегидратация гександиола-2,5 была изучена *Реппе* и сотрудниками [5]. Изменяя условия реакции, они получили селективно 2,5-диметилтетрагидрофуран и 2,4-гексадиен. *Рейнольдс, Гиллис* и сотрудники [46, 47] получили из гександиола-2,5  $\gamma$ -окись с хорошим выходом в жидкой фазе. Упомянутая окись может быть получена также путем гидрирования 2,5-диметилфурана [48, 49] далее путем изомеризации гексен-1-ола-5 [1]. В ходе изучения дегидратации 1,4-диолов, содержащих третичную и первичную гидроксильную группу, *Фаворская* и *Сергиевская* получили 2,2-диметилтетрагидрофуран из 4-метилпентандиола-1,4 а также путем изомеризации соответствующего  $\gamma$ -непредельного спирта. Они исследовали механизм процесса в жидкой фазе. В связи с жидкофазной дегидратацией дитретичных-1,4-диолов тоже появились публикации. Исходя из 2,5-диметилгександиола-2,5 авторы наблюдали в зависимости от условий опытов образование 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофурана, 2,5-диметилгексен-2-ола-5, а также некоторых диенов [4, 5, 37, 47, 50, 51, 52].

## 2. Экспериментальные результаты и их дискуссия

Чтобы изучать превращение 1,4-диолов, происходящее на скелетных катализаторах, мы исследовали дегидратацию следующих диолов: бутандиол-1,4; пентандиол-1,4; гександиол-2,5; 4-метилпентандиол-1,4; 2,5-диметилгександиол-2,5. Итак, мы занимались внутримолекулярной дегидратацией одного соединения из группы дипервичных, первично-вторичных, дивторичных, первично-третичных и дитретичных 1,4-диолов, происходящей на катализаторах Cu-Al, Pd-Al в паровой фазе в проточной системе, в зависимости от температуры и объемной скорости. Температура изменялась между 200—300° С, а объемная скорость между 0,1—0,4 час<sup>-1</sup>. Для обнаруживания состава катализата применялся метод газо-жидкостной хроматографии. Главным направлением превращений является при исследованных условиях образование соответствующей пятичленной органической окиси:



где: R, R', R'', R''' = H или CH<sub>3</sub>, соответственно вышеперечисленным соединениям.

Выходы колеблются вообще между 80–90% за исключением соединений, содержащих третичную гидроксильную группу, где выход оказывается на 10–20% более низким благодаря образованию соответствующих  $\gamma$ -непредельных спиртов и получающихся в небольшом количестве диенов. При температуре выше 300°C уже начинается, выше 400°C же становится интенсивным вторичное превращение получающихся гомологов тетрагидрофурана, сопровождающее образование диенов и подобных продуктов расщепления. (Более детальным исследованием таких процессов и изучением механизма мы намерены заниматься впоследствии.)

Физические константы примененных в качестве исходного вещества 1,4-диолов и образующихся из последних  $\gamma$ -окисей приведены в табл. I и II.

Оценивая эти результаты, заслуживает отметить факт, что преобразование 1,4-диолов было уже исследовано на медных катализаторах. Такие эксперименты, однако не дали органических окисей, но лактоны [38, 53–56]. При сопоставлении этих результатов с установлениями настоящей работы изменение селективности, вытекающее из различных способов приготовления катализаторов, становится очевидным. В то же время лактоны могут быть получены из 1,4-диолов и на катализаторах типа Ренея [57].

### 3. Экспериментальная часть

**Бутандиол-1,4.** Для исследований применялся чистый препарат изделия *Dr. Theodor Schuchardt* (физические константы приведены в табл. I).

**5-гидрокси-пентанон-2.** Был использован чистый препарат советского изделия.

Т. кип.: 85–86°C (10 рт. мм);  $n_D^{20}$ : 1,4372.

**Пентандиол-1,4.** Был получен из 5-гидрокси-пентанона-2 в автоклаве путем гидрирования на Ni Ренея. Гидрирование проводилось без растворителя при 50°C, под давлением 110 атм.

**Гександиол-2,5.** Был получен способом, описанным у центандисла, из ацетонилацетона. Выход 80–85%. (физические константы см. в табл. I.)

**4-Метил-пентандиол-1,4.** Был получен из 2-молей 4-гидрокси-пентанона-2 путем реакции Гриньяра с магнийбромметилом. Выход 65–70%. (физические константы см. в табл. I.)

**2,5-Диметил-гександиол-2,5.** Был получен из 2-молей ацетонилацетона путем реакции Гриньяра с магнийбромметилом. Выход 74%. (физические константы см. в табл. I.)

**Катализаторы** Cu-Al и Pd-Al приготовились описанным в [60] способом.


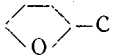
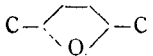
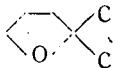
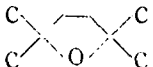
ТАБЛИЦА I

Физические константы 1,4-диолов.

№	Формула	Т. кип. °С рт. мм	Т. пл. °С	$d_4^{20}$ г/см <sup>3</sup>	$n_D^{t^\circ C}$	С %	Н %	Литература
1.	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\   & & & &   & & \\ \text{OH} & & & & \text{OH} & & \end{array}$	230 (790) 106 (0,7) 130-2 (15)	20,1	1,020 1,069 1,0526	1,4461 <sup>20</sup> 1,4460 <sup>20</sup>	53,35 53,15	11,18 10,96	[7] [5] а
2.	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\   & & & &   & &   & & \\ \text{OH} & & & & \text{OH} & & & & \end{array}$	125-128 (15) 98,5-99 (1) 125-7 (15)	—	0,9903 0,9886	1,4461 <sup>20</sup> 1,4458 <sup>20</sup>	57,66 57,62	11,61 11,58	[5] [2] а
3.	$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_3\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & &   & & & & & &   & & \\ & & \text{OH} & & & & & & \text{OH} & & \end{array}$	220,8 (760) 132-3 (18) 103-5 (2) 126-8 (15)	—	0,9618 <sup>20</sup> 0,9625	1,4474 <sup>20</sup> 1,4464 <sup>20</sup> 1,4470 <sup>20</sup>	60,98 61,06	11,94 11,84	[7] [5] [58] а
4.	$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & / \\ \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\   & & & &   & &   & & \\ \text{OH} & & & & \text{OH} & & & & \end{array}$	124-5 (17) 120-2 (15)	—	0,9743 0,9733	1,4501 <sup>20</sup> 1,4502 <sup>20</sup>	60,98 60,79	11,94 12,08	[3] а
5.	$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_3\text{C} & & & & & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & & & & \diagup & \\ \text{H}_3\text{C} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\ & &   & & & &   & & & & \\ & & \text{OH} & & & & \text{OH} & & & & \end{array}$	117-8 (15) 118-20 (15)	91 88,9-89 90-92 91	—	—	65,70 65,72	12,41 12,55	[5] [4] [52] а

а данные экспериментальной части

ТАБЛИЦА II  
Физические константы  $\gamma$ -оксидов

№	Формула	Т. кип. °С рт. мм	$d_4^{20}$ г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	С %	Н %	Литература
1.		62-63 65-67 66-67 (754)	0,888 0,8886 0,8884	1,4043 <sup>20</sup> 1,4065 <sup>20</sup> 1,4063 <sup>20</sup>	66,63 —	11,18 —	[38] [5] а
2.		78-79 77-78 78,79 (750)	0,8484 0,8468	1,4040 <sup>20</sup> 1,4046 <sup>20</sup>	69,72 —	11,70 —	[5] [2] а
3.		90-92 91,5-92,5 (750)	0,833 <sup>17</sup> 0,8290	1,4051 <sup>17</sup> 1,4052 <sup>20</sup>	71,95 —	12,08 —	[61] а
4.		90-91 92,2-92,4 (758) 91-92 (754)	0,8399 0,8441 0,8408	1,4058 <sup>20</sup> 1,4045 <sup>20</sup> 1,4055 <sup>20</sup>	71,95 71,83	12,08 12,02	[3] [59] а
5.		114-117 115,5-116,6 115-119 116-117 (754)	0,8090 0,8096	1,4014 <sup>20</sup> 1,4121 <sup>18</sup> 1,4012 <sup>20</sup>	75,00 75,10	12,50 12,55	[5] [4] [52] а

а — данные экспериментальной части

## Проведение экспериментов

Процессы дегидратации проводились тоже описанным в [60] способом. Катализаторы ректификовали на колонке с числом теоретических тарелок 25, потом определяли физические константы чистых веществ. Эти величины приведены в табл. II. В то же время катализаторы анализировали при помощи метода газо-жидкостной хроматографии на аппарате типа *Willy Giede GCHF-18/2* при следующих экспериментальных опытах:

1. Носитель: термолит с размером частиц 0,2—0,4 мм.
2. Жидкость: трикрезилфосфат (20%).
3. Длина колонны: 1 м, внутренний диаметр: 6 мм.
4. Температура: 80° С.
5. Газ-носитель: водород.
6. Давление: избыточное давление 0,2 атм.
7. Детекторный ток: 140 мА.
8. Чувствительность: 2 (конечное отклонение 3,8 мВ).
9. Величина пробы: 0,005—0,01 мл.

UNTERSUCHUNG DER CHEMISCHEN UMSETZUNGEN VON DIOLEN  
UND CYKLISCHEN AETHERN. VII

*Dehydration von 1,4-Diolen auf Katalysatoren von Skelett-Typ*

*N. I. Schuikin, M. Bartók, R. A. Karahanow, V. M. Schostakowsky*

Innerhalb des Studiums der chemischen Reaktionen von Diolen und cyclischen Äthern befaßt sich vorliegende Arbeit mit der auf Katalysatoren von Skelett-Typ (Cu—Al, Pd—Al) vor sich gehenden intramolekularen Dehydratation der 1,4-Diole. Es wurde die Dehydratation folgender Diole untersucht: Butandiol-1,4; Pentandiol-1,4; Hexandiol-2,5; 4-Methyl-pentandiol-1,4; 2,5-Dimethylhexandiol-2,5. Die Dehydratation wurde in der Funktion der Raumgeschwindigkeit und der Temperatur untersucht. Die Hauptrichtung der Umwandlungen zwischen 200—300° C und bei einer Raumgeschwindigkeit von 0,1—0,4 h<sup>-1</sup> ist die Bildung der entsprechenden Tetrahydrofuran-derivate.

## Литература

- [1] *Colonge, J., A. Laquier*: Compt. rend. **224**, 572 (1947).
- [2] *Фаворская, Т. И., О. В. Сергеевская, Н. П. Рыжова*: Жур. общей хим. **27**, 937 (1957).
- [3] *Фаворская, Т. И., О. В. Сергеевская*: Жур. общей хим. **25**, 1509 (1955).
- [4] *Фаворская, Т. И., Н. П. Рыжова*: Жур. общей хим. **26**, 423 (1956).
- [5] *Reppe, W. und Mitarbeiter*: Ann. **596** (1955).
- [6] *Emmett, P. H.*: Catalysis, Vol. VII., (Reinhold, N. Y., 1960).
- [7] *Систе, Г. О., F. Johnston*: Glycols. ACS. Monograph Ser. No. 114. (Reinhold, N. Y., 1952).
- [8] *Вацулик, П.*: Химия мономеров. I, Москва, 1960.
- [9] Англ. пат. 317500 (1921); Ц. **1930**, I, 1049.
- [10] Герм. пат. 578994 (1927); Ц. **1930**, I, 1040.
- [11] Герм. пат. 610371 (1935); К. А. **29**, 6244 (1935).
- [12] Англ. пат. 506038 (1939); К. А. **33**, 9328 (1939).
- [13] Франц. пат. 844893 (1939); Ц. **1939**, II, 3881.
- [14] Герм. пат. 696779 (1940); К. А. **35**, 5915 (1941).
- [15] Герм. пат. 700036 (1940); К. А. **35**, 6982 (1941).

- [16] Герм. пат. 715815 (1941); К. А. 38, 2052 (1944).  
[17] Пат. США 2241792 (1941); К. А. 35, 5136 (1941).  
[18] Пат. США 2251835 (1941); К. А. 35, 7421 (1941).  
[19] Герм. пат. 725532 (1942); К. А. 37, 5988 (1942).  
[20] Пат. США 2427704 (1947); К. А. 42, 788 (1948).  
[21] Hunter, W.: B.I.O.S. Final Report No. 1060 (1947).  
[22] Copenhagen, J. W., M. H. Bigelow: Acetylene and carbon monoxide chemistry. (Reinhold N. Y., 1949).  
[23] Henry, L.: Compt. rend. 143, 1221 (1906).  
[24] Англ. пат. 506674 (1939); К. А. 33, 9328 (1939).  
[25] Англ. пат. 505904 (1931); К. А. 33, 9328 (1939).  
[26] Англ. пат. 508548 (1930); К. А. 34, 779 (1940).  
[27] Франц. пат. 845305 (1939); К. А. 35, 1068 (1941).  
[28] Герм. пат. 711709 (1941); К. А. 37, 4078 (1943).  
[29] Герм. пат. 713565 (1941); К. А. 38, 1533 (1944).  
[30] Герм. пат. 721004 (1942); К. А. 37, 4078 (1943).  
[31] Пат. США 2251292 (1941); К. А. 35, 6982 (1941).  
[32] Brintzinger, H., A. Möllers: Z. anorg. Chem. 254, 343 (1947).  
[33] Narasaki, H., H. Suzuki: Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo 49, 39 (1954); C. A. 49, 5295 (1955).  
[34] Swistak, E.: Compt. rend. 240, 1544 (1955).  
[35] Герм. пат. 1043352 (1958); К. А. 55, 2686 (1961).  
[36] Фрейдлих, Л. X., Б. З. Шарф: Извест. Акад. Наук СССР., Отдел. хим. наук 1960, 1700.  
[37] Schmoyer, L. F., L. C. Case: Nature 187, 592 (1960).  
[38] Иванский, В. И., Б. Н. Долгов: Кин. и кат. 4, 165 (1963).  
[39] Shuikin, N. I., E. M. Chilikina: J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) 6, 279 (1936).  
[40] Starr, D. F., R. M. Hixon: Org. Synth. 16, 77 (1936).  
[41] Пат. США 2846449 (1958); К. А. 53, 2252 (1959).  
[42] Пат. СССР 118510 (1959); К. А. 53, 22016 (1959).  
[43] Beati, E., G. Mattei: Ann. chim. appl. 30, 21 (1940).  
[44] Swadesh, S., S. Smith, A. P. Dunlop: J. Org. Chem. 16, 476 (1951).  
[45] Султанов, А. С., Я. Ю. Алчев, Х. В. Василева, И. Б. Романова, М. И. Монаков: Доклады Акад. Наук Узб. ССР. 1957, № 12, 27.  
[46] Reynolds, D. D., W. O. Kenyon: J. Amer. Chem. Soc. 72, 1953 (1950).  
[47] Gillis, B. T., P. E. Beck: J. Org. Chem. 28, 1388 (1963).  
[48] Англ. пат. 634089 (1950); К. А. 44, 6433 (1950).  
[49] Mc Allan, D. T., T. V. Cullum, R. A. Dean, F. A. Fidler: J. Amer. Chem. Soc. 73, 3627 (1951).  
[50] Hasche, R. L.: Chem. Eng. News 23, 1840 (1945).  
[51] Юрьев, Ю. К., Г. Я. Кондратева: Жур. общей хим. 26, 275 (1956).  
[52] Занина, А. С., С. И. Сергина, И. Л. Котляревский: Жур. прикладной хим. 36, 203 (1963).  
[53] Герм. пат. 699945 (1940); К. А. 35, 6977 (1941).  
[54] Герм. пат. 704237 (1941); К. А. 36, 1046 (1942).  
[55] Химия ацетилена. Москва, 1954.  
[56] Шостаковский, М. Ф., Ф. П. Сиделковская, М. Г. Зеленская: Жур. прикладной хим. 30, 324 (1957).  
[57] Berson, J. A., W. M. Jones: J. Org. Chem. 21, 1325 (1956).  
[58] Пат. США 2802023 (1957); К. А. 52, 1206 (1958).  
[59] Юрьев, Ю. К., Г. Я. Кондратева, П. А. Акишин: Жур. общей хим. 23, 1944 (1953).  
[60] Bartók, M., V. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, (1963).  
[61] Sabatier, P., A. Mailhe: Compt. rend. 144, 1089 (1907).