

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

253436

(11)

(B1)

[22] Prihlášené 10 04 86

[21] [PV 2809-86.C]

[40] Zverejnené 12 03 87

[45] Vydané 15 10 88

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 33/02

(75)

Autor vynálezu

UHLÁŘ LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., KAVALA MIROSLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) **Spôsob výroby alkénov, alkadiénov a ich derivátov hydrogenáciou alkínov**

1

2

Popisuje sa spôsob selektívnej hydrogenácie alkínov a ich derivátov na príslušné alkadiény a alkény pri teplote 0 — 20 °C pri normálnom alebo len mierne zvýšenom tlaku za prítomnosti rozpúšťadla a chloridu paládneho ako katalyzátora a pyridínových báz, s výhodou chinolínu ako deaktivátora hydrogenácie.

Vynález sa týka spôsobu výroby alkénov, alkadiénov a ich derivátov selektívnou hydrogenáciou príslušných alkínov.

Selektívna hydrogenácia 3,7-dimetyl-6-oktén-1-in-3-olu (dehydrolinolol) na 3,7-dimetyl-1,6-oktadién-3-ol (linolol) je známa. Uskutočňuje sa na paládiových katalyzátoroch Lindlarovho typu v kvapalnej fázi, pri nízkych teplotách za nízkeho tlaku vodíka, teda nízkej rýchlosti hydrogenácie z toho dôvodu, aby nedošlo k prehydrogenovaniu dvojitej väzby na príslušný alkán.

Základné informácie o aplikácii Pd katalyzátorov tohto typu nanosených na uhlíčitane vápenatom a za prítomnosti solí olova ako deaktivátorov sú popísané (H. Lindlar: *Helv. Chim. Acta* **35**, 446/1952/).

Podľa uvedenej informácie sa doporučuje upravovať selektivitu hydrogenácie dusíkatými bázami, napr. chinolínom. Napriek týmto známym údajom sa chráni ďalší spôsob selektívnej hydrogenácie acetylenických väzieb (Distillers Co. Ltd. Angl. pat. číslo 888 999) včítane katalyzátora. Podľa tohto spôsobu sa dehydrolinolol selektívne hydrogenuje v 30 % hmot. roztoku izopropylalkoholu. Po hydrogenácii pri 20 °C sa získa z 98 %-ného dehydrolinololu 97,5 % linolol. Chránený katalyzátor sa tiež deaktivuje soľou olova (octan olovnatý). Ďalej sa doporučuje hydrogenovať (NSR pat. 1 115 238) v roztoku cyklohexánu rovnako na Pd s tým, že sa uskutočňuje jeho deaktivácia octanom zinočnatým a za prítomnosti pyridínu. Použitá teplota hydrogenácie je 10 až 20 °C.

V každom známom prípade tohto typu sa používa ako nosič katalyzátora uhlíčitán vápenatý, zriedkavo barnatý (Tal. pat. číslo 692 795).

Ďalšia informácia (Angl. pat. 810 913) chráni tiež tento spôsob hydrogenácie na katalyzátore Pd/CaCO₃ pri deaktivácii olovo-chinolín. Kvôli zvýšeniu selektivity, zníženiu spotreby katalyzátora sa vyzdvihuje aplikácia chinolínu. Vo všetkých prípadoch sa používa tlak vodíka 101,3 kPa.

Napriek bežne používanému spôsobu hydrogenácie acetylenických karbinolov na katalyzátore Lindlarovho typu je tento spôsob náročný v dôsledku častej deaktivácie katalyzátora, navyše je nutnosť jedovaté soli olova úplne odstraňovať z produktu a zabezpečiť, aby sa nedostávali do odpadných vôd a neznečisťovali príslušné meziprodukty a produkty.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob výroby alkénov, alkadiénov a ich derivátov, s výhodou 3,7-dimetyl-1,6-oktadién-3-olu, selektívnou hydrogenáciou alkínov v kvapalnej fáze na kovovom paládiu pri teplotách -20 až 50 °C, s výhodou 0 až 20 °C, pri normálnom alebo mierne zvýšenom tlaku, pri ktorom selektívna hydrogenácia účinkom vodíka a/alebo vodík obsahujúceho plynu, s výhodou za prítomnosti rozpúšťadla, uskutočňuje sa za prítomnosti halogenidov paládia a pyridínových báz, s výhodou chinolínu, pričom

katalyzátor sa vytvára „in situ“ priamo v reakčnom systéme, z reakčnej zmesi sa izoluje paládium a produkty rektifikáciou.

Hydrogenované substráty sú látky obsahujúce v molekule acetylenickú väzbu, dvojité väzby konjugované alebo nekonjugované a ďalšie funkčné skupiny (aryl, halogén, hydroxy, ketoskupina).

Ako katalyzátor sa používa pre tento spôsob s výhodou chlorid paládnatý, ktorý sa „in situ“ vyredukuje vodíkom. Dezaktivačné bázy sa kvapálne pridávajú do reakčného prostredia. Optimálne je používať C₆ až C₁₂ uhľovodíky ako rozpúšťadlá pri hydrogenácii.

Výhodou hydrogenácie podľa tohto vynálezu je vysoká selektivita, pri vysokej selektivite katalyzátora v procese hydrogenácie trojitej väzby alkínov, alkadiénalkénu a ďalších derivátov. Dôležitou výhodou tohto spôsobu hydrogenácie je jednoduchá príprava katalyzátora, ktorý vzniká „in situ“ v reakčnom systéme bez použitia redukujúcich zložiek v kvapalnom skupenstve. Ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Príklad 1

Do reakčnej banky Willstätterovej aparatury sa predloží 0,001 diela (hmot.) chloridu paládnateho a 3,853 diela zmesi, ktorá obsahuje 30 % hmot. 3,7-dimetyl-6-oktén-1-in-3-olu (dehydrolinolol), 0,5 % hmot. chinolínu a zvyšok je rozpúšťadlo dekan. Celá aparatura sa päťkrát evakuuje a po vyevakuovaní sa päťkrát prepláchne vodíkom. Po vytemperovaní na 0 °C sa započne s vlastným meraním. Pretlak sa udržiava konštantným pretlakom dusíka a udržiava sa na 5 kPa. Podľa rýchlosti spotreby vodíka sa sleduje ukončenie selektívnej hydrogenácie acetylenovej skupiny na olefinovú skupinu. Po zhydrogenovaní trojitej väzby na dvojitú sa rýchlosť spotreby vodíka znížila 10 krát. Po odfiltrovaní paládia sa produkt analyzuje. Celková konverzia dehydrolinololu je 100 percentná; selektivita na linolol 98,9 % a selektivita na dihydrolinolol 1,2 %.

Príklad 2

Pracuje sa rovnakým postupom ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že ako rozpúšťadlo sa použije hexán. Konverzia dehydrolinololu je 100 %, selektivita na linolol 98,4 %, a selektivita na dihydrolinolol 1,6 percenta.

Príklad 3

Pracuje sa rovnakým postupom ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že ako rozpúšťadlo sa použije izopropylalkohol. Konverzia dehydrolinololu je 100 %, selektivita na linolol 97,7 % a selektivita na dihydrolinolol 2,3 %-ná.

Príklad 4

Pracuje sa rovnakým postupom ako v príklade 1, len hydrogenačná zmes obsahuje 0,1 % hmot. chinolínu. Rýchlosť hydrogenácie trojitej väzby sa znížila (v prílohe 1 reakcia bola ukončená za 3 hod., v prílohe 4 za 4 hod.). Konverzia 100 %, selektivita na linalool 98,9 % a selektivita na dihydrolinalool 1,1 %.

Príklad 5

Pracuje sa rovnakým postupom ako v príklade 1, pri teplote 15 °C. Reakcia sa ukončí za 2 hod. Rýchlosť hydrogenácie dvojitej väzby sa zníži 7-násobne. Konverzia 98,8 %, selektivita na linalool 97,7 % a selektivita na dihydrolinalool 2,3 %.

Príklad 6

Pracuje sa rovnakým postupom ako v príklade 1, s tým, že hydrogenačná zmes obsahuje 0,5 % hmot. pyridínu. Konverzia 100 %, selektivita na linalool 95,2 % a selektivita na dihydrolinalool 4,8 %.

Príklad 7

Pracuje sa rovnakým postupom ako v prí-

klade 1, s tým, že hydrogenačná zmes obsahuje len 30 % hmot. 3,7-dimetyl-6-oktén-1-in-3-olu a 70 % hmot. dekánu. (Referenčný pokus bez čiastočnej deaktivácie dusíkatými bázami.) Hydrogenácia bola skončená za 6 hodín. Rýchlosť hydrogenácie trojitej a dvojitej väzby je rovnaká. Konverzia 97 %, selektivita na linalool 83,6 % a selektivita na dihydrolinalool 15,7 % (prehydrogenované až na alkán).

Príklad 8

Pracuje sa rovnakým postupom ako v príklade 1, len hydrogenačná zmes obsahuje 30 % hmot. 1-oktínu, 0,5 % hmot. chinolínu a 69,5 % hmot. dekánu. Konverzia 99,2 %, selektivita na 1-oktén 97,2 % a selektivita na oktán 2,8 %.

Príklad 9

Pracuje sa rovnakým postupom ako v príklade 1, len hydrogenačná zmes obsahuje 30 % hmot. 6-oktén-1-in, 0,5 % hmot. chinolínu a 69,5 % hmot. dekánu. Konverzia 98,5 %, selektivita na 1,6-oktadién 97,2 % a selektivita na 2-oktén 1,9 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby alkénov, alkadiénov a ich derivátov, s výhodou 3,7-dimetyl-1,6-oktadién-3-olu, selektívnou hydrogenáciou alkínov v kvapalnej fáze na kovovom paládiu pri teplotách -20 až 50 °C, s výhodou 0 až 20 °C, pri normálnom alebo mierne zvýšenom tlaku, vyznačujúci sa tým, že selektívna hydrogenácia účinkom vodíka a/alebo vodík ob-

sahujúceho plynu, s výhodou za prítomnosti rozpúšťadla, uskutočňuje sa za prítomnosti halogenidov paládia a pyridínových báz, s výhodou chinolínu, pričom katalyzátor sa vytvára „in situ“ priamo v reakčnom systéme, z reakčnej zmesi sa izoluje paládium a produkty rektifikáciou.