

**AZ 1,3-BUTÁNDIOL ÉS NÉHÁNY 1,3-AMINOALKOHOL HETEROGÉN
KATALITIKUS ÁTALAKULÁSA, A REAKCIÓK SZELEKTIVITÁSA**

Doktori értekezés

SIROKMÁN GÉZA

József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszék

S z e g e d

1980.

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
1. BEVEZETÉS	1.
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3.
3. CÉLKITÜZÉSEK	11.
4. KISÉRLETI RÉSZ	13.
4.1. A kísérleti berendezés leírása	13.
4.2. A termékösszetétel meghatározása	14.
4.3. Felhasznált anyagok és katalizátorok	18.
4.4. Néhány vizsgált katalizátor felületi savassága és bázicitása	28.
4.5. Az 1,3-butándiol heterogén katalitikus átalakulása. Mérési eredmények.	29.
4.6. Az optimális feltételek meghatározása aminoalkoholok átalakításának tanulmányozásához	30.
4.7. A 4-/dimetil-amino/-2-butanol heterogén katalitikus átalakulása. Mérési eredmények	32.
4.8. A 4-/dimetil-amino/-2-butanon heterogén katalitikus átalakulása	33.
4.9. Néhány 1,3-aminoalkohol átalakulása. Mérési eredmények	36.
4.10. Az 1,3-butándiol - dietil-amin elegyek átalakulása. Mérési eredmények	37.
4.11. A kísérleti eredmények kiértékeléséhez használt szelektivitások meghatározása	39.
4.12. α -metil homológ ketonok szintézise. Kísérleti eredmények	41.
5. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ	46.
5.1. Az 1,3-butándiol átalakulási irányainak függése az alkalmazott katalizátortól	47.
5.1.1. Az 1,3-butándiol dehidrogéneződése	48.
5.1.2. Alkoholok dehidratálása. A 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi-butanal	



	dehidratálása	50.
5.1.3.	A 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi- -butanal dealdolizálódása	54.
5.1.4.	A 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi- butanal dehidratációjának és dealdoli- zációjának viszonya a vizsgált katali- zátorokon	62.
5.1.5.	A végtermék oxovegyületek hidrogénező- dése	65.
5.2.	Az 1,3-butándiol átalakulásának hőmérséklet- és térsebesség függése	66.
5.3.	Analóg vegyületek vizsgálata	71.
5.3.1.	A 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulása	72.
5.3.2.	1,3-Butándiol - dietil-amin elegyek átalakulása	80.
5.4.	Ketonok α -metil homológjainak előállítása a Mannich-reakció felhasználásával	88.
6.	ÖSSZEFOGLALÁS	99.
7.	IRODALOM	102.

1. BEVEZETÉS

A JATE Szerves Kémiai Tanszékének egyik kutatócsoportja szerves vegyületek heterogén katalitikus átalakulásait vizsgálja. E vizsgálatok célja az, hogy a szisztematikusan megválasztott organikus modellvegyületek és a különböző katalizátorok kölcsönhatásából levont következtetésekkel olyan törvényszerűségeket tárjon fel, amelyek megmutatják a szerves molekulák katalitikus átalakításának lehetőségeit szerkezetük, illetve a katalizátorok minőségének függvényében. E célkitűzés időszerűségét az indokolja, hogy bár a katalízis kutatásban rendszeresített modern felületvizsgálati módszerek mind a katalizátor felületéről, mind az adszorbeált molekula szerkezetéről szubmikroszkópikus információt adnak, mégis sokszor igen nehéz pontosan előrelátni egy-egy katalitikus reakció irányát.

Rendszerezett ismeretek jelenleg csak a legegyszerűbb vegyületek, főként szénhidrogének átalakulásairól vannak. Molekulaszerkezet, katalizátorok és átalakulási irányok közötti összefüggések megállapítására főleg ezen a téren folytattak szisztematikus vizsgálatokat.

Számos más szerves vegyület heterogén katalitikus átalakításának lehetőségeit is tárgyalja az irodalom, ezek azonban preparatív vagy ipari szempontok szerint tanulmányozzák az egyes reakciókat, míg más részük egyes vegyüle-

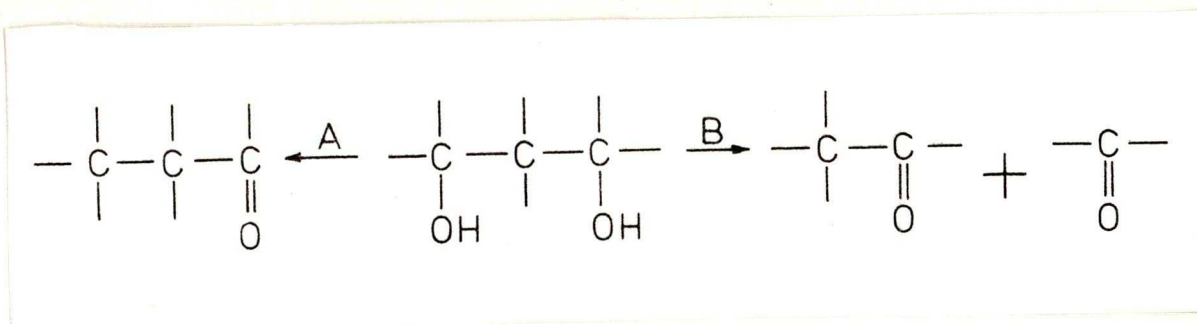
tek egyes reakcióinak kinetikáját, illetve mechanizmusát írják le.

A JATE Szerves Kémiai Tanszékén folyó azon kutatások, amelyek célja diolok, oxa-cikloalkánok és 1,3-dioxa-cikloalkánok heterogén katalitikus átalakulásainak szisztematikus vizsgálata, így hégzagpótló jellegűek, és szervesen illeszkednek a katalízis tudományába. Ugyanakkor azt is ki kell emelni, hogy az említett témák szorosan kapcsolódnak a szerves kémiához is mind tárgyuk, mind szemléletmódjuk, mind a feltárt törvényszerűségek tekintetében.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A Bevezetésben említett kutatások eredményeiről számos publikáció jelent meg /pl.: 1-20/. Az említett vegyületcsoportok - alifás diolok, oxa-cikloalkánok, 1,3-dioxacikloalkánok - átalakulási irányait nagyszámu ilyen típusu vegyület reakcióinak tanulmányozása alapján állapították meg. Ezek a következők:

A különböző alifás diolok szerkezetük függvényében heterokatalizátorokon különféle termékekké alakulnak. Az 1,2-diolok α -hidroxiketonokká dehidrogéneződnek /1,2/, illetve speciális esetekben pinakolin átrendeződést szenvednek. Az 1,3-diolok több lépésben a kiindulási vegyülettel azonos szénatomszámu telített oxovegyületté alakulnak /A/, vagy a dehidrogéneződésükkor keletkező β -hidroxioxovegyületek dealdolizálódása adja a fő terméket /B/ /3-7/.



1. ábra

Az 1,3-diolok heterogén katalitikus átalakulásainak fő irányai.

Az 1,4-, 1,5- stb. diolok gyűrűs éterekké alakulnak /8-10/. Esetenként laktonok, telítetlen gyűrűs éterek is képződnek /10-13/.

Az oxa-cikloalkánok különböző fémkatalizátorokon gyűrűfelnyílással alkoholokká, illetve oxovegyületekké alakulnak. /14-17/

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok szerkezetük és a reakció paramétereinek függvényében észterekké, diol-monoéterekké, illetve alkoxi-oxovegyületekké alakulnak /18-20/.

A felsorolt átalakulások jellemzője, hogy bár a kiindulási anyag nagyrészt egy meghatározott terméké alakul át, ezt az átalakulást több mellékreakció is kísérheti. Másképp fogalmazva a reakciók szelektivitása nem túl nagy.

Tekintettel arra, hogy ezen átalakulások preparatív jelentősége annál nagyobb, minél nagyobb a szelektivitásuk, indokoltnak látszott az említett átalakulások szelektivitását meghatározó tényezők vizsgálata.

A jelen dolgozatban a fent említett három vegyületcsoport közül az alifás diolok csoportjába tartozó 1,3-diolok átalakulási szelektivitásával kapcsolatos legújabb eredményeket ismertetjük.

Modellvegyületnek a legegyszerűbb olyan alifás diolt - az 1,3-butándiolt - választottuk, amelynek szerkezete lehetővé teszi számunkra, hogy a különböző 1,3-diolok átalakulása során megfigyelhető reakció utak és azok arányai viszonylag a legkönnyebb módon legyen tanulmányozható.

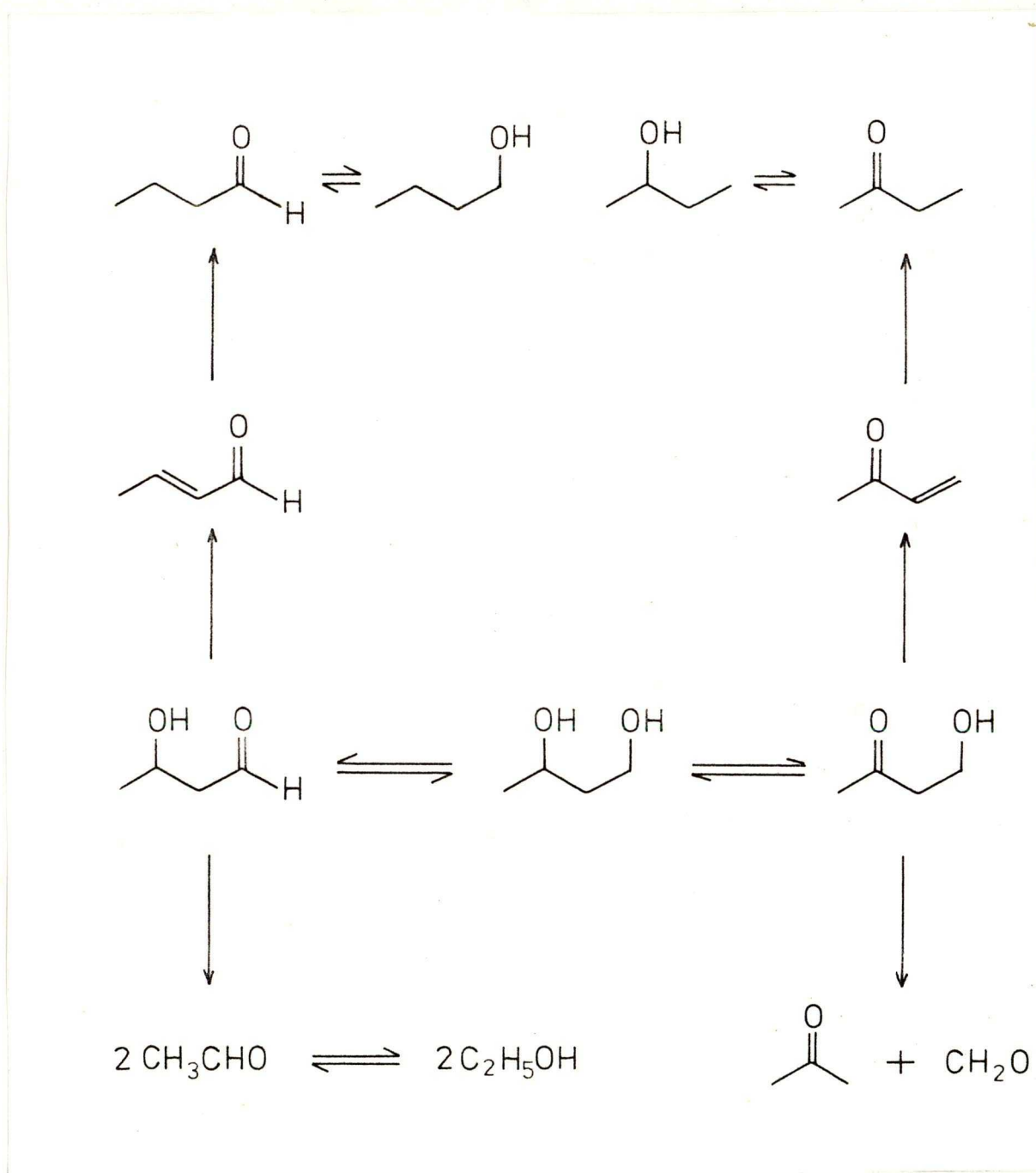
Ez a 2. ábrán feltüntetett reakcióséma és főként annak elágazó reakcióinak tanulmányozását és az egyes reakcióírányok összehasonlítását jelenti.

Részletesen tanulmányozták a diolok - köztük az 1,3-butándiolréz, szilícium-dioxid hordozós réz, valamint Raney típusu rézkatalizátorokon végbemenő reakcióinak mechanizmusát /3,4,21/ és sztereokémiáját /5-7/. Ezek alapján írjuk fel az 1,3-butándiol átalakulásának reakcióútjait /2. ábra/. Az 1,3-butándiol két azonos funkciós csoportjának analóg reakciójával két, az egyes lépéseket tekintve egymáshoz igen hasonló reakció sorozaton keresztül alakul át a végtermékké.

A kezdő lépés a primer vagy a szekunder hidroxilcsoport dehidrogéneződése, amit a köztitermék 4-hidroxi-2-butanon, illetve a 3-hidroxi-butanal dehidratációja, és ezzel párhuzamosan végbemenő dealdolizációja követ. Az utolsó lépés a kettőskötést tartalmazó vegyületek hidrogéneződése.

A végtermék vegyületek a következők: butanon, 2-butanol, butanal, 1-butanol, aceton, acetaldehid, etanol. A fő termék a butanon, amely az alkalmazott katalizátortól és a reakciókörülményektől függően a termék 40-80 mólt-át teszi ki. Bizonyos körülmények közt az átalakulás köztitermékei közül, a 4-hidroxi-2-butanon, a 3-hidroxi-butanal, a 3-buten-2-on is kimutathatók /22,23/.





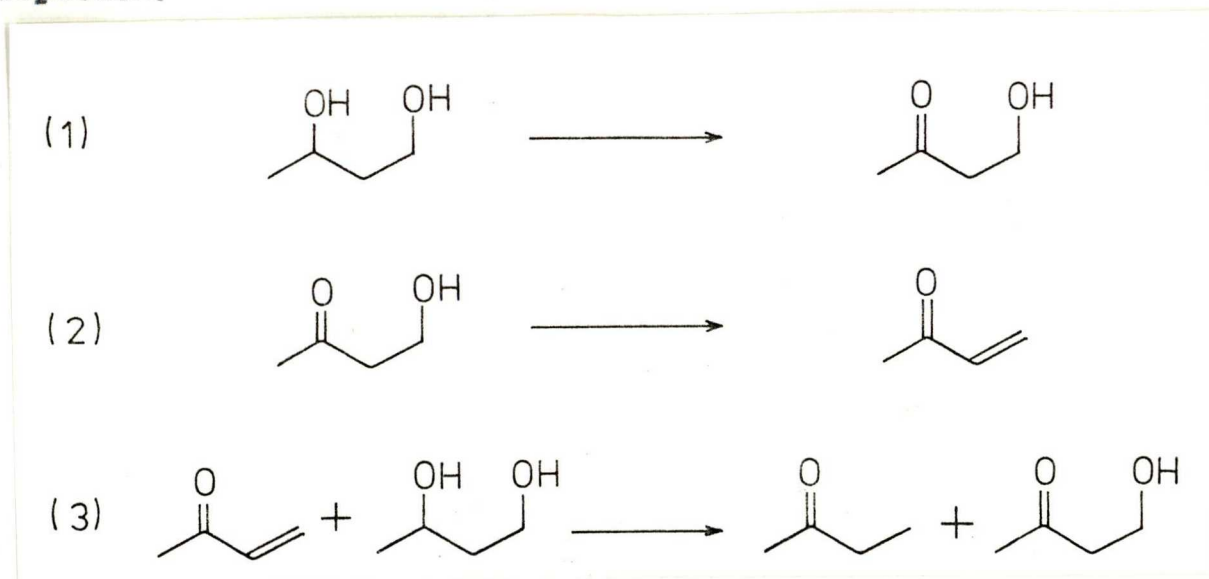
2. ábra

Az 1,3-butándiol átalakulása. Reakcióirányok.

Külön figyelmet érdemel az átalakulási sor utolsó lépése, a telítetlen oxovegyületek hidrogéneződése.

Telítetlen alkoholok izomerizációjának izotópos vizsgálata során kiderült, hogy a termék telített keton képződése a rézkatalizátoron hidrogénátviteli folyamatban történik /24/. Ez azt jelenti, hogy a termék tulnyomó része nem egymást követő dehidrogéneződési - hidrogéneződési lépésekben keletkezik, hanem a hidrogénatomok elemi reakciók során kerülnek az egyik molekulából a másikba.

Tanszékünkön, jelzett vegyületekkel végzett kísérletek /3,4,22/ során bebizonyosodott, hogy az 1,3-butándiol átalakulása során hasonló folyamat játszódik le /3. ábra/, Kinetikai mérések szerint /22/ az ábrán feltüntetett reakciók közül /2/ bizonyult a leglassabb, sebességmeghatározó lépésnek.



3. ábra

Az 1,3-butándiol butanonná történő átalakulásának lépései.

Miután áttekintettük az 1,3-butándiol átalakulásával kapcsolatos eddigi ismereteket, a reakció szelektivitását meghatározó molekuláris tényezők szerepének kimutatásával kapcsolatban az alábbi megfontolásokat tehetjük.

Az 1,3-butándiol dehidrogéneződésének szelektivitását a reakciókörülmények mellett, nyilvánvaló módon a megfelelő funkciós csoportok reakciókészsége határozza meg. Az egyes funkciós csoportok reakciókészségének megváltoztatása természetesen megváltoztatja a reakció szelektivitását is. Hasonlóképpen a 4-hidroxil-2-butanon, illetve a 3-hidroxil-butanal eliminálódó funkciós csoportjának /2. ábra/ ilyen értelmű megváltoztatása befolyásolja ezen vegyületek átalakulásának szelektivitását.

Az elmondottak bizonyítása végett különböző aminos-alkoholok heterogén katalitikus átalakulásait kívántuk tanulmányozni. Kísérleteink alapján a dialkil-amino-csoportot tartalmazó aminos-alkoholok vizsgálata bizonyult ebből a szempontból a legcélszerűbbnek. A molekula egyik hidroxil-csoportjának dimetil-amino-csoportra történő cseréje a fentebb említett elágazó reakciók mindegyikének szelektivitását befolyásolja, tekintettel arra, hogy triviális szerkezeti okok miatt a CH-OH csoporttal ellentétben nem dehidrogénezhető, valamint a dimetil-amino-csoport a β -dialkil-amino-ke-tonok esetében könnyen eliminálódhat /25,26,27/. Feltételezésünk szerint tehát például a 4-/dimetil-amino/-

-2-butanolból katalizátorunkon jó szelektivitással 2-butanont állíthatunk elő.

Az aminoalkoholok heterogén katalitikus átalakulásai-val kapcsolatban eddig elért eredmények főleg azok dehidratációs reakcióival kapcsolatosak. Így, sikerült alumínium-oxid hordozós kobalt katalizátoron 2-amino-etanolt piperazinná alakítani /28-30/. Az 1,6-alkil-amino-alkoholok mind alumínium-oxid /31,32/, mind Ranney-nikkel katalizátoron hidrogén jelenlétében magas hőmérsékleten /33/ N-alkil-piperidinekké alakíthatók. Az N-/2-hidroxi-etil /-1,2-etilén-diaminból alumínium-oxid hordozós nikkel-katalizátoron pirazin nyerhető /34/.

A 4/~~dimetil~~-amino-2-butanol jelen dolgozatban leírt heterogén katalitikus átalakulására vonatkozó irodalmi adatokat nem találtunk. Hasonló típusu 1,3-aminoalkoholok átalakulásai sem ismeretesek.

Amennyiben az aminoalkoholokkal kapcsolatos vizsgálataink eredménye azt mutatja, hogy az átalakulás szelektivitása nagyobb az 1,3-butándiol megfelelő reakciójához képest, a következő probléma vetődik fel: Vajon lehetséges-e az 1,3-butándiolt egyszerű módon a szelektíven reagáló aminoalkohollá alakítani, s ezzel kihasználni a nagyobb szelektivitású reakció nyújtotta lehetőségeket?

A feladat reményt keltő megoldását kínálja az az irodalomból ismert tény, hogy alkoholok heterogén katalitikus

reakcióval könnyen aminokká alakíthatók /35-37/.

A 4-/dimetil-amino/-2-butanol szelektív átalakulása a Mannich-reakción alapuló homológ keton szintézisek az eddigiektől /26d,27,38,39/ eltérő új változatának megvalósítását is lehetővé tenné, ugyanis hasonló szerkezetű 1,3-/di-alkil- amino/-alkoholok Mannich-reakcióval, majd az ezt követő redukcióval előállíthatók.

3. CÉLKITÜZÉSEK

Az irodalmi áttekintésben összefoglalt ismeretek, valamint az ott említett problémák alapján, a következő feladatok megoldását láttuk szükségesnek:

1./ Az 1,3-butándiol katalitikus átalakulásának tanulmányozását különböző hordozós fémkatalizátorokon;

2./ A legszelektivebbnek bizonyuló katalizátoron végbemenő reakció hőmérséklet és térsebesség függésének, valamint

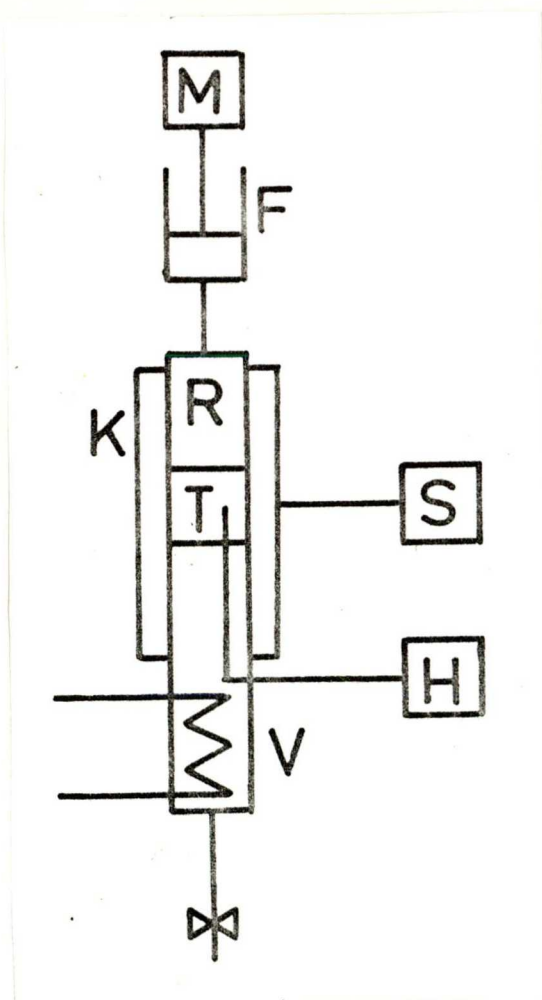
3./ a molekula hidroxil-csoportjának analóg funkciós csoportra történő cserélésével létrejövő modellek hasonló körülmények közt végbemenő katalitikus átalakulásainak vizsgálatát.

4./ Továbbá, a 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulására vonatkozó kísérleti adataink alapján célul tűztük ki a Mannich-reakción alapuló homológ keton szintézisek egy új változatának kidolgozását.

4. KISÉRLETI RÉSZ

4.1. A kísérleti berendezés leírása

Méréseinket átáramlásos rendszerű, álló ágyas, 2×10^{-2} m belső átmérőjű, 16×10^{-2} m hosszú Rasotherm üvegből készült reaktorban végeztük /4. ábra/ /40/. A reaktorcső holttereit 3×10^{-3} m átmérőjű üveggyönggyel töltöttük ki.



- M: Szinkronmotor
- F: Fecskendő
- R: Reaktorcső
- K: Elektromos fűtőtest
- S: Szabályozó
- H: Termoeleemes hőmérő
- T: Katalizátor töltet
- V: Hűtő

4. ábra

A kísérleti berendezés.

A reaktor hőmérsékletét hőmérséklet szabályozó segítségével állítottuk be, s termoeleemes hőmérővel ellenőriztük. A reaktor végéhez hűtőt csatlakoztattunk a termék kondenzáltatása céljából. A vizsgálandó anyagot szinkronmotorral működtetett fecskendő segítségével adagoltuk a cső felső részébe, amely elpárologtatóként működött. A termék összetételét a hűtőben kondenzált minta elemzésével állapítottuk meg.



4.2. A termékösszetétel meghatározása

A kísérleti berendezés kondenzátorában összegyűlt terméket gázkromatográfiás módszerrel elemeztük. Az elemzéseket lángionizációs detektorral felszerelt CHROM 41 típusu gázkromatográfal végeztük.

A különböző katalizátumokat a legjobb elválasztást biztosító kolonnán a legalkalmasabb körülmények közt elemeztük. A következő típusu kolonnákat használtuk: 1/ CWAX 1500: polietilén-glikol /átlagos molsúly 1500/, 2/ DFF: difenil-formamid, 3/ GE-SE 52: 5%-fenil-metil-szilikon, 4/ DC QF-1 50%-trifluorpropil-metil-szilikon, 5/ PEG 20M : polietilén-glikol /átlagos molekulaszám 2×10^7 /. Az egyes kolonnák részletes jellemzését, valamint a meghatározott anyagok retenciós idejét a 2/a, illetve a 2/b. táblázatban tüntettük fel.

A termékek azonosítása összehasonlító anyagok segítségével történt, a konverziót, valamint a hidroxí-oxovegyületek és az aminoketonok mennyiségét kalibrációs görbe segítségével határoztuk meg. A termékösszetételt pedig az egyes kromatogramok a "csucsmagasság-félcsucsszélesség" módszerével történő kiértékelése alapján, az egyes vegyületekre vonatkozó érzékenységi faktorok figyelembevételével mólt-ban adtuk meg. Az ily módon megadott összetétel alapján könnyen megvalósítható az egyes átalakulások reakcióirányainak összehasonlítása, a szelektivitások /4.11/ meghatározása.

1. Táblázat

A dolgozatban számmal jelzett vegyületek jegyzéke

I	1,3-butándiol
II	4-hidroxi-2-butanon
III	3-hidroxi-butanal
IV	aceton
V	3-butén-2-on
VI	butanon
VII	2-butanol
VIII	acetaldehid
IX	etanol
X	2-buténal
XI	butanal
XII	1-butanol
XIII	4-/dimetilamino/-2-butanol
XIV	4-/dimetilamino/-2-butanon
XV	4-/dietilamino/-2-butanol
XVI	4-/dietilamino/-2-butanon
XVII	3-/dimetilamino/-1-butanol
XVIII	dimetil-amin
XIX	dietil-amin
XX	4-piperidino-2-butanol
XXI	1-/dimetil-amino/-2-metil-3-pentanol
XXII	2-metil-1-piperidino-3-pentanol

XXIII	2-/dimetil-amino-metil/-ciklopentanol
XXIV	2-/piperidino-metil/-ciklopentanol
XXV	2-/dimetil-amino-metil/-ciklohexanol
XXVI	2-/dimetil-amino-metil/-cikloheptanol
XXVII	3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanol
XXVIII	3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol
XXIX	2-pentanol
XXX	2-pentanon
XXXI	3-pentén-2-on
XXXII	4-metil-2-pentanon
XXXIII	2-propanol
XXXIV	N,N-dimetil-2-propilamin
XXXV	N,N-dietil-butilamin
XXXVI	N,N-dietil-2-butilamin
XXXVII	N,N-dietil-2-buten-1-ilamin
XXXVIII	N,N-dimetil-2-butilamin
XXXIX	N,N-dimetil-etilamin
XL	triethylamin
XLI	1-/dietil-amino/-1,3-butándiol

2. Táblázat

A gázkromatográfiás elemzések adatai

1/a

Vegyület	Kolonna	Retenciós idő, s
I	1	230
II	1	100
III	1	65
IV	2	230
V	2	540
VI	2	430
VII	2	670
"	4	220
"	6	400
VIII	2	120
IX	2	250

Vegyület	Kolonna	Retenciós idő, s
X	2	1210
XI	2	370
XII	2	1080
XVIII	3	80
XXXVIII	3	360
	6	420
VI	3	650
XIII	5	120
"	7	195
XIV	5	160
XV	5	240

Vegyület	Kolonna	Retenciós idő, s
XVI	5	215
IX	6	210
XL	6	400
"	4	175
IV	6	440
VII	6	540
XXXVI	6	590
VI	6	700
XXXV	6	960
XXXVII	6	1030

1/b

Azonosító szám	A megosztófo-lyadék Jele	Menny. /súly%/	Hor- do- zó	Kolon- na hossz m	Hőmér- séklet	Vivőgáz áraml. seb. $10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
1	CWAX-1500	15	Kieselguhr $2-3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	2	453	1,5
2	DFF	15		2	338	0,5
3	DFF	20		3	343	0,5
4	GESE-52	10		1,5	333	0,5
5	DCQF-1	5		1,5	413	0,75
6	DCQF-1	20		3	358	1,0
7	PEG-20M	15		2	413	0,75

4.3. Felhasznált anyagok és katalizátorok

Anyagok:

1,3-butándiol: Kereskedelemben beszerezhető /BDH/terméket használtunk.

Dietil-amin: Kísérleteinkhez analitikai tisztaságu terméket használtunk /Carlo Erba/.

4-/dimetil-amino/-2-butanon: /41,42/

$8,4 \cdot 10^{-2}$ kg /2,8 M/ paraformaldehidet és $5 \cdot 10^{-6}$ m³ koncentrált sósavat adtunk $1,63 \cdot 10^{-1}$ kg /2 M/ dimetil-ammónium-klorid $6 \cdot 10^{-4}$ m³ /8,2 M/ acetonnal és $4 \cdot 10^{-4}$ m³ etanollal készült oldatához. Az elegyet 12 órán át refluxáltattuk, majd vákuumban ledesztilláltuk az oldószert. A maradékhoz $2 \cdot 10^{-4}$ m³ vizet adtunk, és ehhez $8,5 \cdot 10^{-2}$ kg káliumhidroxid $3 \cdot 10^{-4}$ m³ vízzel készült oldatát adagoltuk jeges hűtés közben. Végül, az oldatot kálium-karbonáttal telítettük. Az elkülönülő szerves réteget elválasztottuk, s a vizes fázist háromszor $2 \cdot 10^{-4}$ m³ dietiléterrel extraháltuk. Az egyesített szerves fázist izzított kálium-karbonáton szárítottuk, majd az étert vákuumban ledesztilláltuk. A nyers terméket 2 kPa nyomáson Vigreux kolonnán keresztül frakcionáltuk. A termék $6,1 \cdot 10^{-2}$ kg, és 325-326 K intervallumban desztillált. Kitermelés: 84 %. n_D^{24} : 1,4199.

4-/Dietil-amino/-2-butanon: /43/

Előállítás az előbbiek szerint történt. Termelés 30 %,

forráspont 361-363 K 4 kPa nyomáson. n_D^{24} : 1,4320

4-piperidino-2-butanon, 1-/dimetil-amino/-2-metil-3-pentanon,
2-metil-1-piperidino-3-pentanon, 2-/dimetil-amino-metil/-cik-
lopentanon, 2-/piperidino-metil/-ciklopentanon, 2-/dimetil-
-amino-metil/-ciklohexanon, 2-/dimetil-amino-metil/-ciklo-
heptanon, 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanon, 3-/dimetil-
-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanon:

Előállításuk az előbbiek szerint történt. A 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanon és a 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanon esetében a kiindulási ketonoknak /acetofenon, propiofenon/ az aminhidrokloriddal ekvivalens mennyiségét adagoltuk a reakcióelegyhez. A többi esetben a reaktánsok aránya megegyezik a 4-/dimetil-amino/-2-butanon előállításánál közöltekkel. A reakció nyers termékét minden további tisztítás nélkül használtuk fel a megfelelő aminoalkoholok előállítására.

4-/dimetil-amino/-2-butanol:

A 4-/dimetil-amino/-2-butanon $4,6 \cdot 10^{-2}$ kg-ját feloldottuk $3 \cdot 10^{-4}$ m³ etanolban és keverés és hűtés közben részletekben beadagoltunk $6 \cdot 10^{-3}$ kg nátrium- [tetrahidrido-borát/III] -at egy óra alatt. Az elegyet négy órán át kevertettük, majd az etanolt vákuumban ledesztilláltuk. A nyers aminoalkohol nem bázisos szennyezést tartalmazott, amit a következőképpen távolítottunk el. A nyers termékhez $2 \cdot 10^{-4}$ m³ vizet adtunk, s négyszer $1 \cdot 10^{-4}$ m³ dietiléterrel extraháltuk. Az éteres oldatot hűtés közben számított mennyiségű 1:1 hígításu

vizes sósavba dagoltuk. A vizes oldatot háromszor $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ dietiléterrel extraháltuk. Az extraktumot izzított kálium-karbonáttal szárítottuk, majd bepároltuk. Az aminoalkoholt Vigreux kolonnán 6 kPa nyomáson vákuumban frakcionáltuk. A 343-344 K közt desztilláló párlat $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ kg /44\% /}$ volt. $n_D^{24} 1,4289$.

4-/dietil-amino/-2-butanol:

Előállítása az előbbiek szerint történt. Termelés 69 t, forráspont 4 kPa nyomáson 365-367 K, n_D^{24} : 1,4332.

4-piperidino-2-butanol, 1-/dimetil-amino/-2-metil-3-pentanol, 2-metil-1-piperidino-3-pentanol, 2-/dimetil-amino-metil/-ciklopentanol, 2-/piperidino-metil/-ciklopentanol, 2-/dimetil-amino-metil/-ciklohexanol, 2-/dimetil-amino-metil/-cikloheptanol, 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanol, 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol:

Előállításuk az előbbiek szerint történt. A meghatározott fizikai állandók, és a kitermelés adatok a 16-18 táblázatokban találhatók.

4-/dimetil-amino/-2-pentanol:

$2 \cdot 10^{-2} \text{ kg /0,24 M/}$ 3-pentén-2-ont - ennek előállítása 2,4-pentándionból /44,45/ szerint történt - és hűtés közben $4 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$ 33 %-os etanolos dimetil-amin oldattal elegyítettük. A reakcióelegyet néhány órán át állni hagytuk, majd $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ etanolt adtunk hozzá /46/. Ehhez kevés Brómtimol-kék indikátort adtunk, majd addig adagoltunk hozzá ecetsav és etanol 1:1 arányu elegyből, amíg az egész elegy zöldes-

sárga színű nem lett. Ezután hűtés és keverés közben a reakcióelegybe adagoltunk $1,5 \cdot 10^{-2}$ kg nátrium- [tetrahidrido-
-borát/III/] -at. Közben az elegy kémhatását az ecetsav-etanol elegy adagolásával úgy szabályoztuk, hogy annak színe végig zöldessárga maradt. Ha az elegy reakció közben sűrűsödött, etanollal hígítottuk. A redukció befejeztével $1,50 \cdot 10^{-4}$ m³ vizet adtunk a reakcióelegyhez, az etanolt gyorsbepárlón ledesztilláltuk, majd a maradékot káliumhidroxiddal meglugosítottuk, káliumkarbonáttal telítettük és éterrel extraháltuk. Az éteres fázist szárítottuk, bepároltuk, s végül a nyers terméket frakcionáltuk. A tiszta aminoalkohol 6 kPa nyomáson 357-361 K intervallumban desztillált. Kitermelés: $1,88 \cdot 10^{-2}$ kg 60 %.

4-/dimetil-amino/-4-metil-2-pentanol:

Előállítás az előzőekben ismertetett módon 4-metil-3-pentén-2-onból történt. A termék 6 kPa nyomáson 353-355 K intervallumban desztillált. Kitermelés: 28 %.

3-/dimetil-amino/-vajsav etilészter:

$9 \cdot 10^{-2}$ kg /0,79 M/ krotonsav metilészter és ekvivalens mennyiségű 33 %-os etanos dimetil-amin elegyét három hétig állni hagytuk. Ezután az elegyet frakcionáltuk. Kitermelés $1,03 \cdot 10^{-1}$ kg 82%. A termék 2,2 kPa nyomáson 353-354 K intervallumban desztillált.

4-/dimetil-amino/2-metil-2-pentanol:

$3 \cdot 10^{-4}$ m³ abszolút éterben a szokásos módon 0,75 M metilmagnézium-jodidot készítettünk. Becsepegtettünk $4,8 \cdot 10^{-2}$ kg /0,3 M/ 3-/dimetil-amino/-vajsav etilésztert. Az elegyet egy órát kevertettük, majd 4 órán át refluxáltattuk. A reakció befejeztével az elegyet $1,07 \cdot 10^{-1}$ kg /2 M/ ammóniumklorid hidegen telített vizes oldatába öntöttük. Ezt követően káliumhidroxid oldattal meglugosítottuk, telítettük káliumkarbonáttal, s éterrel extraháltuk. Az éteres oldatot szárítottuk, bepároltuk. A nyers terméket vákuumban frakcionáltuk: 6 kPa nyomáson a 355,5-357 K intervallumban desztilláló terméket gyűjtöttük. Kitermelés $1,82 \cdot 10^{-2}$ kg 42 %.

N,N-dietil-butil-amin: /47/

$1,35 \cdot 10^{-2}$ kg 1-butil-bromidot és $2 \cdot 10^{-2}$ kg dietil-amin elegyet 12 órán át refluxáltattuk. A terméket szűréssel megszabadítottuk a kivált dietil-amin-hidroklorid kristályoktól, majd frakcionálással tisztítottuk. A termék $1,1 \cdot 10^{-2}$ kg, 84 %. Forráspont: 407-408 K, n_D^{25} : 1,4130

N,N-dietil-2-butil-amin: /47/

$1,35 \cdot 10^{-2}$ kg 2-butil-bromidot $3 \cdot 10^{-2}$ kg dietil-aminnal 363 K-en két napig refluxáltattuk. A reakció befejeztével az elegyet 20 %-os káliumhidroxid oldattal meglugosítottuk, a szerves fázist elválasztottuk, szárítottuk, frakcionáltuk. A termék $9 \cdot 10^{-3}$ kg, 70 %. A forráspont 402-405 K, n_D^{25} : 1,4121.

N,N-dietil-2-buten-1-il-amin: /47/

$2 \cdot 10^{-2}$ kg 1-brómbutén-2-t, és $5 \cdot 10^{-2}$ kg dietil-amint reagáltattunk jegesvizes hűtés közben. A reakció befejeztével az elegyet 20 %-os káliumhidroxid oldattal meglugosítottuk, a szerves fázist elválasztottuk, szárítottuk, frakcionáltuk, A kitermelés $7,1 \cdot 10^{-3}$ kg, 55 %. A forráspont: 409-413 K, n_D^{24} : 1,4327.

N,N-dimetil-2-butil-amin: /48/

$1,46 \cdot 10^{-2}$ kg 2-butilamin és $1,08 \cdot 10^{-1}$ kg 85 %-os hangyasav elegyéhez $8 \cdot 10^{-5}$ m³ 35 %-os formalin oldatot adtunk. A reakcióelegy hőmérsékletét a széndioxid fejlődés megszűntéig 353 K-en, majd négy órán át a reflux hőmérsékletén tartottuk. Ezután a reakcióelegyet $3 \cdot 10^{-5}$ m³ tömény sósavval megsavanyítottuk, s bepároltuk. Ezt követően 30 %-os káliumhidroxid oldattal meglugosítottuk, a szerves fázist elválasztottuk, káliumkarbonáton szárítottuk, s végül desztilláltuk. Forráspont: 367-368 K, kitermelés: $1,6 \cdot 10^{-2}$ kg, 79 %, n_D^{24} : 1,3980.

Katalizátorok:

Cu-KG 1: $2,79 \cdot 10^{-3}$ kg Cu/NO₃/2 · 6H₂O-t feloldottunk $1,7 \cdot 10^{-4}$ m³ desztillált vízben, s ebben $4 \cdot 10^{-2}$ kg $2 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ m szemcseméretű, Merck gyártmányú Kieselguhrt szuszpendáltunk, és állandó keverés közben vákuumban bepároltuk. Szitálással elválasztottuk a $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ m-es frakciót. A katalizátort reaktorba helyezve a 4. ábrán látható berendezésben a követ-

kező kezelésnek vetettük alá:

4 órán át 673 K-en hevítettük levegő átszivatása mellett, majd $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességű hidrogénáramban redukáltuk 423, 473, 523, és 553 K-en rendre 1-1 órahosszáig. A katalizátor fémtartalma 5 % /0,63 mol kg^{-1} /.

Cu-KG 2: /16/ $8,46 \cdot 10^{-3} \text{ kg Cu/NO}_3/2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot feloldottunk $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ desztillált vízben, s ebben $3,55 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ Merck Kieselguhr SiO_2 hordozót szuszpendáltunk állandó keverés közben. A szuszpenzióba egy $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ átmérőjű PVC csövön keresztül, amelyet úgy helyeztünk el, hogy vége az oldat felszíne alatt legyen, egy elektromos óraművel működtetett fecskendő segítségével $6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességgel beadagoltunk $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ $1 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ töménységű nátriumhidroxid oldatot. Az adagolás befejeztével az oldatot szűrtük, a csapadékot semlegesre mostuk, szárítottuk és porítottuk. A $2,5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ -es szitafrakciót használtuk. A prekursorzt reaktorsőben levegőáramban 4 órán át hevítettük 523 K-en, ezt követően $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességű hidrogénáramban 423, 473, 523, 553 K-en minden egyes esetben 1-1 órán át redukáltuk. A katalizátor fémtartalma 20 % /3,15 mol kg^{-1} /.

Co-KG:

$2,29 \cdot 10^{-2} \text{ kg Co/NO}_3/2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot feloldottunk 10^{-4} m^3 desztillált vízben és ebben $2,037 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ Kieselguhr SiO_2 hordozót szuszpendáltunk. Az elegyet állandó keverés közben bepároltuk, majd 4 órán át 593 K-en levegő átszivatása mellett he-

vitettük. A katalizátor aktiválása $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ hidrogén-
áramban történt 473, 573, 673 K-en: minden hőmérsékleten 1-1
óráig. A katalizátor fémtartalma 18,6 % /3,15 mol kg⁻¹/.

Cu-COS: /49/

$2,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg Cu/NO}_3/2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot feloldottunk $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ vízben, s
ebben szuszpendáltunk $3,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ BDH gyártmányu Cab-O-Sil
M5 hordozót. A Cu-KG 2 katalizátor készítésénél leírtak sze-
rint jártunk el azzal a különbséggel, hogy $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$
 $5 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ töménységű ammóniumhidroxid oldat beadagolásával
választottuk le a rézhidroxid csapadékot a hordozó felüle-
tére. A szűrt, mosott, szárított terméket porítottuk, s a
 $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ -es szitafrakciót használtuk fel. A bontás
és aktiválás a Cu-KG 2-éhez hasonlóan történt. A katalizátor
fémtartalma 20 % /3,15 mol kg⁻¹/.

Ag-COS /49/

$2,193 \cdot 10^{-3} \text{ kg AgNO}_3$ $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ vízzel készült oldatában szusz-
pendáltunk $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ Cab-O-Sil M5 hordozót. A Cu-KG 2
katalizátor készítésénél leírtak szerint jártunk el azzal a
különbséggel, hogy $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ $5 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ töménységű nátri-
umhidroxid oldat beadagolásával választottuk le a rézhidroxid
csapadékot a hordozó felületére. A szűrt, semlegesre mosott,
majd szárított terméket porítottuk, s a $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ -es
szitafrakciót használtuk fel. Az aktiválás a Cu-KG 2-éhez ha-
sonlóan történt. A katalizátor fémtartalma 8,5 /3,15 mol kg⁻¹/.



L-1930:

Az NDK-beli VEB LEUNA cégtől kapott pasztillázott katalizátort megtörtük, s a $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ m méretű szitafrakciót használtuk. A katalizátor összetétele: 38 % CuO, 30 % ZnO, 10 % Cr_2O_3 . A redukció a többi réztartalmu katalizátoréhoz hasonlóan történt. A kész katalizátor réztartalma 32,9 % /5,17 mol kg^{-1} /.

L-1950:

Az NDK-beli VEB LEUNA cég által rendelkezésünkre bocsátott katalizátor. A $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ m-es szitafrakciót használtuk. A katalizátor összetétele: 24 % CuO, 38 % ZnO, 38 % Al_2O_3 . Redukciója az előzőek szerint történt. A kész katalizátor réztartalma 20,1 % /3,17 mol kg^{-1} /.

Raney-Cu: /Cu/Al/

$5 \cdot 10^{-3}$ kg 1:1 arányu réz-aluminium ötvözet $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ m szemcseméretű frakciójára jeges hűtés mellett $2 \cdot 10^{-6}$ m³ 10 %-os nátriumhidroxid oldatot öntöttünk, majd félóránként $1 \cdot 10^{-6}$ m³-t adagoltunk az oldatból, összesen nyolc ízben. Végül hozzáadtunk még $4 \cdot 10^{-5}$ m³-t a nátriumhidroxid oldatból, egy éjszakát állni hagytuk, s végül $3,6 \cdot 10^3$ s ideig refluxáltuk. A katalizátort semlegesre mostuk, s víz alatt reaktorcsőbe töltöttük, hidrogénáramban és hevítettük a kívánt hőmérsékletre.

L-1930/a:

Az előzőekben leírt L-1930 katalizátoron felhasználásuk előtt $4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}_k^{-1} \text{ s}^{-1}$ betáplálási sebességgel a katalizátor tömegének négyszeresét kitevő mennyiségű dietil-amin gőzt áramoltattunk át 523 K-en. A méréseket közvetlenül ezután végeztük.

4.4. Néhány vizsgált katalizátor felületi savassága és
bázicitása

Katalizátor	Felületi bázicitás /ekv kg ⁻¹ /	Felületi savasság /ekv kg ⁻¹ /
Cu-KG 2	0,04	0,0
Cu-COS	0,09	0,57
L-1930	0,38	0,16
L-1950	0,25	0,13

3. Táblázat

Szilíciumdioxid hordozós rézkatalizátorok és Leuna katalizátorok felületi savassága és bázicitása /50/ szerint meghatározva.

4.5. Az 1,3-butándiol heterogén katalitikus átalakulása.

Mérési eredmények.

Táblázat	Kísérlet	Katali- zátor	Hő- mér- sék- let /K/	Tö- meg- se- bes- ség ^x	Kon- ver- zió /%/	Összetétel ^{xxx} Mól%												Nem azono- sitott	
						II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII			
4	1	Cu-KG 1	498	4	93	0	0	3	0	31	0	11	29	0	19	6	1	/1/ ^{xx}	
	2	Cu-KG 2	483	31	90	0	0	4	6	39	0	14	20	0	11	6	0		
	3	Co-KG	523	31	92	0	0	8	0	26	0	40	14	0	12	0	0		
	4	Cu-COS	484	36	98	0	0	4	0	47	0	16	14	4	7	8	0	/2/	
	5	Ag-COS	476	50	42	0	0	4	0	32	2	21	16	0	15	0	10		
	6	L-1930	503	64	100	21	1	7	6	29	0	12	10	0	9	5	0		
	7	L-1950	498	4	100	0	0	2	0	49	4	4	23	0	8	10	0		
5	8	L-1930	523	550	78	19	0	8	5	31	0	13	9	0	10	5	0		
	9			300	100	2	2	12	0	49	0	14	9	0	9	3	0		
	10			130	100	14	2	11	0	39	0	12	9	0	9	4	0		
	11			120	100	10	2	12	0	39	0	14	9	0	10	4	0		
	12			80	100	13	2	12	0	38	0	13	9	0	8	5	0		
	13	L-1930	503	640	69	21	0	7	6	30	0	11	10	0	9	6	0		
	14			330	97	11	0	9	5	33	0	14	10	0	11	7	0		
	15			160	99	12	1	4	4	37	0	12	11	0	12	7	0		
16	80			100	14	1	7	5	35	0	12	11	0	11	4	0			
6	17	L-1930	523	473	16	0	0	6	0	50	0	5	14	0	9	16	0		/1/
	18			498	4	0	0	9	0	51	4	5	14	0	7	10	0		
	19			523	4	0	0	12	0	51	4	6	13	0	7	7	0		
	20			548	4	0	0	16	0	53	3	5	11	0	3	4	5		
	21	L-1950	523	473	4	0	0	2	0	43	1	7	24	0	9	14	0		
	22			498	4	0	0	2	0	49	4	4	23	0	8	10	0		
	23			523	4	0	0	5	0	45	3	8	27	0	4	3	5		
	24			548	4	0	0	15	0	42	3	10	23	0	3	0	4		

^xdimenzió: $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$

^{xx}A zárójelben lévő szám a nem azonosított vegyületek számát jelenti.

^{xxx}A termékben sem formaldehid, sem 2-propanol nem volt kimutatható.

4-6. Táblázat

Az 1,3-butándiol /I/ katalitikus átalakulása termékösszetétele/mól%

4.6. Az optimális feltételek meghatározása aminoalkoholok átalakításának tanulmányozásához

Az alábbi kísérleti eredmények alapján választottuk a di-metilamino-csoportot analóg funkciós csoportnak:

1/ Primer, illetve szekunder aminocsoportot és primer hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek mind a kezeletlen, mind az előkezelt /L-1930/a/ katalizátorokon bonyolult összetételű, kátrányos termék képződik /7. táblázat/. Tercier aminocsoportot, illetve szekunder vagy tercier hidroxilcsoportot tartalmazó aminoalkoholok esetében ez a jelenség elmarad. Ennek oka az, hogy az aminoalkoholok dehidrogéneződésével képződő oxovegyületek elsősorban a lényegesen reakcióképe-sebb aldehidek reakcióba lépnek a rendszerben jelen lévő aminokkal. Ketonok, tercier alkoholok, illetve tercier aminok esetében ezek a reakciók háttérbe szorulnak.

2/ Meghatároztuk a 4-/dimetil-amino/-2-butanol átala-kulásának termékösszetételét a beadagolt anyagmennyiség függ-vényében az L-1930 és a dietil-aminnal kezelt L-1930/a katali-zátor alkalmazása esetén. Azt találtuk, hogy míg az előbbi esetben a termékösszetétel állandóan változik, addig az L-1930/a katalizátoron hamarosan beáll egy állandó összetétel, ami hosz-szabb ideig megmarad /7. táblázat/.

3/ A választott modellvegyületek könnyen szintetizál-hatók.

Ki- sér- let	Vizsgált anyag	Kata- lizátor	Hőmér- séklet /K/	Térse- besség $10^{-8} \frac{m^3}{kg \cdot s}$	Beadagolt anyag- mennyi- ség $10^{-6} m^3$	Kon- ver- zió %	Összetétel/mólt/ XIII VI XXXIII nem azon- osí- tott /2db			
25 ^x	3-amino- -1-propanol	Cu/Al	523	4	-	95	-	-	-	-
26 ^x	"	L-1930/a	473	4	-	98	-	-	-	-
27 ^x	3-/metil- -aminol- -1-propa- nol	Cu/Al	473	5	-	70	-	-	-	-
28 ^{xx}	XVII	L-1930	503	20	-	70	-	-	-	-
29	XIII	L-1930	473	21	1,8	100	0	29	21	50
					6,1	100	13	35	12	40
					9,0	98	21	43	11	25
					14,8	97	26	53	9	19
					18,0	90	29	60	7	4
30	XIII	L-1930/a	473	21	1,2	100	41	54	5	0
					9,8	100	47	49	4	0
					12,6	100	47	50	3	0
					19,9	100	48	49	3	0
					23,6	100	49	48	3	0

x = Kátrány jellegű termék képződött

xx = A beadagolt anyagmennyiségtől függően változó összetételű termék keletkezett /V.8.: 29. kísérlet!/.

7. Táblázat

Aminoalkoholok heterogén katalitikus átalakulásai

4.7. A 4-/dimetil-amino/-2-butanol heterogén katalitikus átalakulása. Mérési eredmények.

Anyag	Katalizátor	Hőmérséklet K	Térsebesség $10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg s}$	Konverzió % összetétel mól % XVIII ^x XXXVIII VI XIV				
XIII	L-1930/a	433	21	33	40	0	60	-
"		453	21	60	48	1	51	-
"		473	21	100	51	3	46	-
"		523	21	100	45	2	53	-
"		453	420	15	31	2	63	4

^xMeghatározása illékonyágánál fogva nehéz, ezért szórnak az eredmények.

8. Táblázat

4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulásának hőmérsékletfüggése.

4.8. A 4-/dimetil-amino/-2-butanon heterogén katalitikus
átalakulása

Kísérlet	Bea- da- golt a- anyag	Katalizá- tor	Hőmér- séglet K	Vi- vő- gáz á- ram- lása 10^{-6} $\cdot$ m^3/s	Impul- zus nagy- sága 10^{-9} $\cdot$ m^3	Kon- ver- zió %	Összetétel/mólt%/			
							XVIII	V	XIV	-
32	XIV	SiO_2	473	60	1	80	45	44	11	-
33	"	"	493	60	1	83	48	43	9	-
34	"	"	513	60	1	87	47	46	7	-
35	"	"	553	60	1	89	53	42	5	-
		0,1 g					XVIII	IV	VI	VII
36	VII	L-1930	473	60	1	100	0	0	36	69
37	VI	"	473	60	1	100	0	0	37	63
38	V	"	473	60	1	100	0	0	46	54
39	XIV	L-1930	453	30	1,5	100	62	2	12	24
40	"	"	473	30	1,5	100	55	6	18	21
41	"	"	498	30	1,5	100	55	7	25	13
42	"	"	523	30	1,5	100	50	13	28	9
43	XIV	L-1930	473	30	1	100	54	6	15	25
44	"	"	473	30	1,5	100	55	6	18	21
45	"	"	473	30	2	100	56	7	22	15
46	"	"	473	30	10	100	60	3	34	3

9. Táblázat

A 4-/dimetil-amino/-2-butanon átalakulása

Tekintettel arra, hogy tapasztalataink szerint a 3-butan-2-on szobahőmérsékleten pillanatszerűen reagál mind dimetilaminnal, mind dietilaminnal^x, a már leírt kísérleti be-
rendezés helyett méréseinket impulzustechnikával végeztük /51,52/. A módszer lényege, hogy a gázkromatográf vivőgáz-
rendszerébe a kolonna elé egy mikroreaktort iktatunk be. A vivőgáz a mintát a mikroreaktorból közvetlenül a gázkroma-
tográf kolonnájára továbbítja, így a reakcióterméket le-
hűlés nélkül analizálhatjuk. Erre azért van szükség, mert
egyrészt irodalmi adatok alapján /25,26,27,53/, másrészt
a 4-dimetilamino-2-butanon gázkromatográfiás viselkedése
alapján^{xx} - tudjuk, hogy a dimetilaminok és az α , β -telitet-
len oxovegyületek, illetve a β -/dialkil-amino/-ketonok ter-
mikus egyensúlyi reakcióban kölcsönösen átalakulnak egy-
másba. Ez a reakció kvantitatív tanulmányozását igen meg-
nehezíti.

A táblázat SiO_2 jelzésű adatai szemléltetik a 4-/dime-
til-amido/-2-butanon termikus átalakulását. /Méréseinkhez
Merck gyártmányu gázkromatográfiás célokra készített
Kieselgurt használtunk./

^xAz összeöntéstől számított 30-60 s után a konverzió 85-100%-
nak bizonyult.

^{xx}A kromatográf mintabemérőjének, az elemzés hőmérsékletének,
és az alkalmazott megosztófolyadék minőségének függvényében
ez a vegyület különböző mértékben bomlott el.

Az L-1930 katalizátorral is végeztünk néhány kísérletet. Tekintettel arra, hogy ez a katalizátor a 3-butén-2-ont és a butanont is képes hidrogéneezni /13. táblázat/, a 4-/dimetil-amino/-2-butanon átalakulási termékeit is hidrogénezi /méréseinket, mint már említettük, hidrogén atmoszférában végeztük/. Így nem dönthető el, hogy a Leuna katalizátoron megnövekedett konverzió a katalizátor közvetlen hatásának tulajdonítható-e, vagy pedig a 4-/dimetil-amino/-2-butanon bomlási egyensúlyát tolja el, az annak termékeit fogyasztó hidrogénezési reakcióval.

Összegezőképpen megállapíthatjuk, hogy a 4-/dimetil-amino/-2-butanon átalakulásának tanulmányozása során alkalmazott körülmények közt a 4-/dimetil-amino/-2-butanon $\longrightarrow$ 3-butén-2-on átalakulás végbemegy.



4.9. Néhány 1,3-aminoalkohol átalakulása. Mérési eredmények.

Ki-sér-let	Kiindulási aminoalkohol	Ka-ta-li-zá-tor	Hő-mér-sék-let /K/	Tér-se-bes-ség $\frac{m^3}{kg \cdot s}$	Kon-ver-zió /%/	Összetétel /mól %/	^x Nem azo-no-sít-ott
47	4-/dimetil-amino/-2-pentanol	L - 1930 / a	503	$17 \cdot 10^{-8}$	100	I XXII 21 X XXIX 4 VI XXXIV 2 IV 2 XXIX 1 XX 60 XX 3	7 /1/
48	4-/dimetil-amino/-4-metil-2-pentanol					I XXII 7 IV XXXIV 39 IV 42 IX XXXII 12	
49	4-/dimetil-amino/-2-metil-2-pentanol					I XXII 4 IV XXXIV 41 IV 47 IX XXXII 5	3 /1/

10. Táblázat

Néhány 1,3-aminoalkohol átalakulása.

^xzárójelben a nem azonosított anyagok számát tüntettük fel.

4.10. Az 1,3-butándiol - dietil-amin elegyek heterogén katalitikus átalakulása. Mérés eredmények.

Kísérlet	A vizsgált elegy /I:XXIV/ mól-aránya	Katalizátor	Hőmérséklet /K/	Térsebesség $10^{-8} \frac{m}{kg \cdot s}$	Beadagolt térfogat $10^{-6} m^3$	Konverzió /%/	Összetétel /mól%/						
							IV	IX	IA	IXXX	IXX	AXXX	IXX
50	1:2	L-1930/a	453	83	4,5	97	2	7	58	21	3	3	1
					13,5	97	2	5	68	17	3	4	1
					40,5	98	2	4	69	14	6	4	1
					103	97	1	5	71	13	7	2	1
					130	96	1	3	72	14	7	2	1

11. Táblázat

1,3-butándiol - dietil-amin^x elegy átalakulása

^x Kísérleti technikai okokból dimetil-amin alkalmazása nem volt lehetséges, annak alacsony forráspontja miatt. Ezért a legközelebbi, körülményeink közt alkalmazható homológot, a dietil-amint választottuk kísérleteink elvégzéséhez.

^{xx} A termékösszetételt annak dietil-amin tartalmának figyelmen kívül hagyásával, a butándiol átalakulására vonatkoztatva adtuk meg.

Táblázat	Kísérlet N ^o	Az adagolt butándiol dietilamin elegy mólaránya	Hőmérséklet /K/	Tér- se- bes- ség 10 ³ . $\frac{m}{kg_s}$	Kon- ver- zió %	Összetétel mól %									Nem azo- nosított /1 db/
						IX	XL	IV	XII	XXXXVI	VI	XXXX	XXXXVII		
12	51	1:2	443	160	100	0	11	4	5	3	60	10	5	2	
	52	1:2	473	150	100	10	16	7	5	1	53	4	1	3	
	53	1:2	493	160	100	16	23	8	6	2	40	4	1	0	
	54	1:2	523	180	100	19	23	10	4	2	38	3	1	0	
13	55	2:1	443	170	97	0	16	5	3	4	49	14	9	0	
	56	1:1	443	160	99	0	12	5	7	4	52	12	8	0	
	57	1:2	443	160	100	0	11	4	5	3	60	10	5	2	
	58	1:4	443	160	96	0	8	5	6	7	60	9	5	0	

12-13. Táblázat

1,3-Butándiol-dietil-amin elegyek átalakulása a hőmérséklet és az elegyösszetétel függvényében.

4.11 A kísérleti eredmények kiértékeléséhez használt szelektivitások meghatározása

14. Táblázat: Az 1,3-butándiol átalakulása

A reakcióirányokat jellemző szelektivitások

Legyen $Q' = 100 - 0,5 \cdot \text{VIII} + \text{IX} / X$, ^{xx} és ezzel

$$Q = 100 / Q'$$

Igy az egyes szelektivitások a következők:

$$S = Q / \text{IV} + \text{II} + \text{V} + \text{VI} + \text{VII} /$$

$$P = 100 - S$$

$$S_{C_4} = Q / \text{V} + \text{VI} + \text{VII} /$$

$$S_D = Q / \text{IV} /$$

$$P_{C_4} = Q / X + \text{XI} + \text{XII} /$$

$$P_D = 0,5 Q / \text{VIII} + \text{IX} /$$
 ^{xx}

$$S_{II} = Q / \text{II} /$$

^xA képletekben a római számok az egyes vegyületek termékbeli koncentrációját jelentik mólt-ban kifejezve.

^{xx}A VIII, illetve IX koncentrációjának csak felét kell figyelembe venni, mivel a vonatkoztatási alap 100 mól 1,3-butándiol, s egy molekula 1,3-butándiolból két molekula VIII, illetve IX képződik.

15. Táblázat: Az 1,3-butándiol - dietil-amin elegyek
átalakulása. A reakcióutakat jellemző
szelektivitások.

Legyen $Y' = 100 - 0,5 / \text{VIII} + \text{IX} + \text{XL} /$ ^x és
 $Y = 100 / Y'$

Igy az egyes szelektivitások a következők:

$$S = Y / \text{IV} + \text{II} + \text{XV} + \text{XIV} + \text{V} + \text{VI} + \text{VII} + \text{XXXVII} /$$

$$P = 100 - S$$

$$S_{C4} = Y / \text{V} + \text{VI} + \text{VII} + \text{XXXVII} /$$

$$S_D = Y / \text{IV} /$$

$$P_{C4} = Y / \text{X} + \text{XI} + \text{XII} + \text{XXXV} + \text{XXXVI} /$$

$$P_D = 0,5 Y / \text{VIII} + \text{IX} + \text{XL} /$$

^xA képletekben a római számok az egyes vegyületek termékbeli
koncentrációját jelentik mól%-ban kifejezve.

4.12. α -metil homológ ketonok szintézise. Kisérleti
eredmények

16. Táblázat

Kiindulási keton	Aminoalkohol	Szám jele	Fp ^x /K/	n _D ²⁵	Termék	Fp /K/	n _D ²⁵
Aceton	4-/dimetil- -amino/-2- -butanol	XIII	341	1,4281	etil- metil- keton	353	1,3778
"	4-piperidi- no-2-butanol	XX	393	1,4638	"	353	1,3778
3-pentanon	1-/dimetil- -amino/-2- -metil-3- pentanol	XXI	364	1,4342	2-metil- -3-penta- non	386- -387	1,3971
"	2-metil-1- piperidino- -3-pentanol	XXII	413	1,4639	"	386- 387	1,3971
Ciklopentanon	2-/dimetil- -amino-metil/ -ciklopenta- nol	XXIII	385	1,4644	2-metil- -ciklo- pentanon	409- 411	1,4359
"	2-/piperidi- no-metil/- -ciklopen- tanol	XXIV	425	1,4889	-	-	-
Ciklohexanon	2-/dimetil- -amino-metil/ -ciklohexanol	XXV	399	1,4667	2-metil- -ciklo- hexanon	431- 433	1,4472
Cikloheptanon	2-/dimetil- -amino-metil/- -ciklohepta- nol	XXVI	409	1,4753	2-metil- -ciklo- heptanon	457- 459	1,4564
Acetofenon	3-/dimetil- -amino/-1-fe- nil-1-propa- nol	XXVII	435	-	propio- fenon	115 ^x	1,5251
Propiofenon	3-/dimetil- -amino/-1-fe- nil-2-metil- -1-propanol	XXVIII	441	-	2-metil- -propio- fenon	117- 119 ^x	1,5158

^x6 kPa nyomáson mért forráspont értékek.

Kísérlet	A kiindulási aminoalkohol számjele	Konverzió /%	A termék feldolgozásának módja	Kitermelés /%/	
				AA → K	AK → K
59	XIII	100	A	78	49
60	XXI	60	A	10	6
61	XXIII	100	B	61	39
62	XXV	100	B	73	44
63	XXVI	100	B ^x	70	46
64	XXVII	100	B	68	38
65	XXVIII	48	B	35	25

17. Táblázat

α -metil homológ ketonok szintézise. A reakciót átáramlásos reaktorban valósítottuk meg. Katalizátor: L-1930/a; hőmérséklet: 523 K; térsébség: $78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}_k^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A táblázat jelölései: AA = aminoalkohol; AK = aminoketon,

K = termék keton.

A = A már leirt átáramlásos reaktor hűtőjében kondenzált terméket hűtés közben ekvivalens mennyiségű, hideg, 1:1 higitású sósavba öntöttük, majd a ketont kidesztilláltuk. A desztillátum vizes fázisát kalcium-kloriddal telítettük, a szerves fázist elválasztottuk, kalcium-kloriddal szárítottuk, s desztilláltuk.

B = A nyers terméket az előbb leirt módon sósavra öntöttük, majd éterrel extraháltuk. Az éteres fázist szárítottuk, bepároltuk és végül a ketont desztilláltuk.

B^x = A nyers terméket 10-20 %-nyi telítetlen keton szennyezte. Ennek eltávolítása végett, a szennyezésre számítva ötszörös mennyiségű dietil-aminnal elegyítettük a nyers terméket és 24 órát állni hagytuk, majd úgy dolgoztuk fel, mint azt a B pont alatt már leírtuk.

Kisér- let	A kiindu- lási ami- noalkohol számjele	A reakció kivitele- zési módja	Konver- zió% / % /	Reak- ció- idő /óra/	A ter- mék feldol- gozásá- nak módja	Kitermelés % /	
						AA→K	AK→K
66	XIII	A	0	2	-	0	0
67	XX	A	84	2	C	39	21
68	XXI	A	0	2	-	0	0
69	XXII	A	100	6	C	53	40
70	XXIII	A	40	24	D	30	18
71	XXIV	A	0	12	-	0	0
72	XXV	A	100	2	D	87	52
73	XXVI	A	100	2	E*	52	35
74	XXVII	B	100	2	E	81	45
75	XXVIII	B	55	24	E	37	26

18. Táblázat

α -metil homológ ketonok szintézise. Katalizátor: $3 \cdot 10^{-3}$ kg/mól
réz-kromit /54/.

A táblázat jelölései: AA = aminoalkohol; AK = aminoketon;

K = termék keton.

A = Desztilláció: a desztilláló lombik-
ba helyezett reakcióelegyet, amely az adott aminoalkohol és
a katalizátor keverékéből állt, 523 K hőmérsékletű fürdővel
melegítettük, s frakcionáló kolonnán keresztül kidesztillál-
tuk a terméket.

B = A reakcióelegyet 523 K hőmérsékletű

fürdővel melegítettük, refluxáltattuk.

C = A nyers terméket hűtés közben ekvivalens mennyiségű, 1:1 hígítási sósavba öntöttük, majd a ketont kidesztilláltuk. A desztillátum vizes fázisát kalcium-kloriddal telítettük, a szerves fázist elválasztottuk, kalcium-kloriddal szárítottuk, desztilláltuk.

D = A nyers terméket frakcionálással tisztítottuk.

E = A nyers terméket hűtés közben ekvivalens mennyiségű, 1:1 hígítási sósavba öntöttük, majd éterrel extraháltuk. Az éteres fázist nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mostuk, szárítottuk, bepároltuk és végül a ketont desztilláltuk.

E^{II} = A nyers terméket 10-20 %-nyi telítetlen keton szennyezte. Ennek eltávolítása végett, a szennyezésre számítva ötszörös mennyiségű dietil-aminnal elegyítettük a nyers terméket, 24 órát állni hagytuk, majd úgy dolgoztuk fel, mint azt az E pont alatt már leírtuk.

*Konverzió: Az A eljárás esetén a desztilláló lombik teljes tartalmát a szedőbe desztilláltuk, és a desztillátum elemzése alapján adtuk meg.

A B eljárás esetén a reakcióelegy közvetlen elemzésével határoztuk meg.

5. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

Célkitűzéseinknek megfelelően meghatároztuk az 1,3-butándiol katalitikus reakciójának termékösszetételét különböző katalizátorokon. Tanulmányoztuk a hőmérséklet és térsebesség hatását az átalakulás szelektivitására, valamint vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy a molekula kémiai analógia szerint történő megváltoztatása hogyan befolyásolja az átalakulás irányát.

A 2. ábrán bemutatott reakció-sémáról leolvasható, hogy az 1,3-butándiol két, hasonló reakciósoron keresztül - amelyek mindegyike kétirányú - alakul a végtermékekké. Ennek megfelelően az átalakulás jellemzéséhez össze kell hasonlítanunk a primer, ill. a szekunder hidroxilcsoport dehidrogéneződését, valamint a β -hidroxí-oxovegyületek dealdolizációs reakcióit és dehidratációs átalakulásait. Ezért [55] alapján meghatároztuk a megfelelő szelektivitásokat, amelyek megmutatják az egyes részfolyamatok β -os arányát az átalakult 1,3-butándiolra vonatkoztatva.

A továbbiakban a primer hidroxilcsoport dehidrogéneződésének arányát P-vel, a szekunderét S-sel jelöljük, a 3-hidroxibutanal dealdolizációjának részarányát P_D -vel, a dehidratációját, melynek terméke négy szénatomos molekula, P_{C4} -gyel jelöljük. A 4-hidroxí-2-butanon dealdolizációját S_D -vel, dehidratációját pedig S_{C4} -gyel jellemezzük. A P, S, P_D , P_{C4} , S_D , S_{C4} szelektivitások definícióját a kísérleti rész /4.11./ 14. táblázata tartalmazza.

5.1 Az átalakulási irányok függése az alkalmazott katalizátortól

Meghatároztuk az 1,3-butándiol különböző katalizátorok hatására végbemenő átalakulásainak termékösszetételét. Az eredményeket a 4. táblázat adatai alapján a 19. táblázatban mutatjuk be.

Kisérlet	Katalizátor	Hőmérséklet /K/	Térsébeség $10^{-8} \cdot \text{m}^3 / \text{kg}_k \cdot \text{s}$	Konverzió / % /	Szelektivitások / % /					
					P _{C4}	P _D	S _{C4}	S _D	P	S
1	Cu-KG 1	498	4	93	31	25	39	4	56	43
2	Cu-KG 2	483	31	90	20	21	54	5	41	59
3	Co-KG	523	31	92	16	37	36	11	53	47
4	Cu-COS	484	36	98	22	18	55	5	40	60
5	Ag-COS	476	50	42	18	23	42	5	41	47
6	L-1930	503	64	100	17	12	63	8	29	71
7	L-1950	498	4	100	21	15	62	2	36	64

19. Táblázat

Az 1,3-butándiol átalakulásai különböző katalizátorokon

A termékösszetételből ill. az egyes reakcióirányokat jellemző szelektivitásokból látható, hogy minden egyes katalizátoron lényegében azonos termékspektrum jön létre.

Itt kell megjegyeznünk, hogy bizonyos körülmények közt sikerült kimutatnunk különböző köztitermékeket: 4-hidroxí-2-butanont, 2-buténalt, 3-hidroxibutanalt és 3-butén-2-ont /23a/.

Ezek a mérések a 2. ábrán bemutatott reakcióutak érvényességét kiterjesztik az értekezés keretében vizsgálat alá vett katalizátorokra, azaz a hordozós fémkatalizátorok egy szélesebb körére.

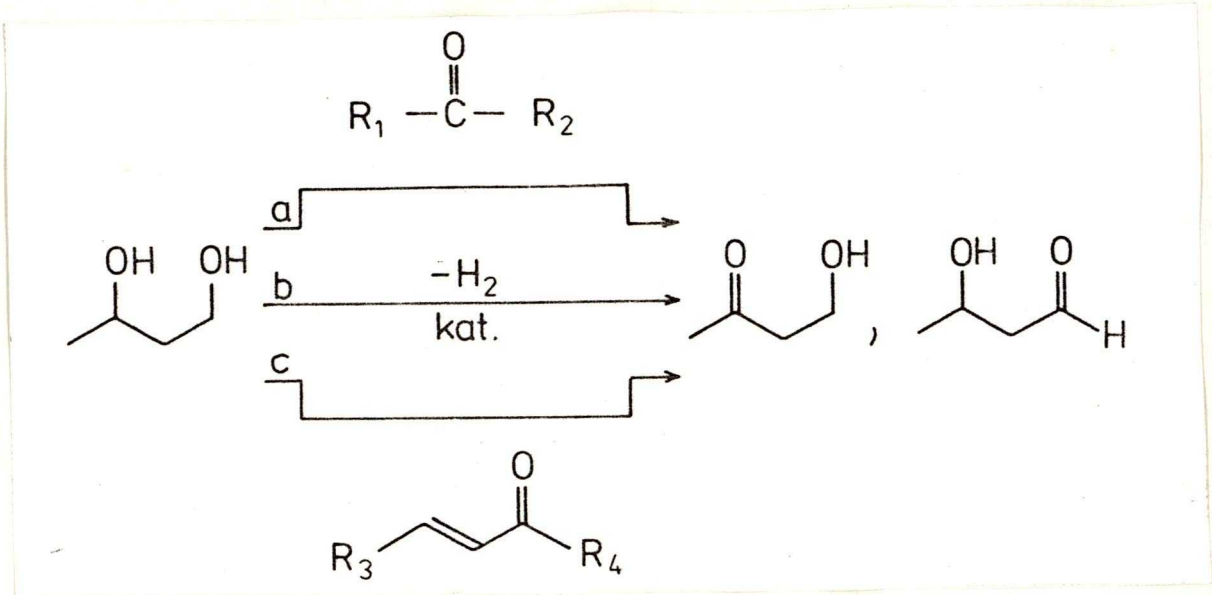
Ugyanakkor azt is megállapíthatjuk, hogy a két ipari katalizátor /L-1930, L-1950/ szelektívebbnek bizonyult, mind a szekunder hidroxilcsoport dehidrogéneződése, mind a köztitermék β -hidroxí-oxovegyületek C_4 -termékké való alakítása tekintetében /v.ö.: S, P ill. S_{C_4} , S_D , P_{C_4} , P_D értékeket/.

Különbség még az is, hogy a termékként képződő oxovegyületek nagyobb százalékban redukálódnak a megfelelő alkoholokká az L-1930 és L-1950 katalizátorokon /4. táblázat: VII/VI IX/VIII XII/XI arányok/.

5.1.1. Az 1,3-butándiol dehidrogéneződése

Ismeretes, hogy az alkoholok katalitikus dehidrogéneződését az oxovegyület és az alkohol közti közvetlen hidrogénátviteli reakció is kíséri /56/. Figyelembe kell venni azt is, hogy az 1,3-butándiol átalakulása során a telítetlen oxovegyületek is

hidrogénátviteli reakcióban redukálódnak telített oxovegyületté /4,22/. Ezek alapján az 1,3-butándiol dehidrogéneződéseinek lehetőségeit az alábbi ábrán foglalhatjuk össze:



5. ábra

Az 1,3-butándiol dehidrogéneződési reakciói

Az 1,3-butándiol a közvetlen katalitikus dehidrogéneződés /b/ mellett - mint hidrogéndonor - kétféle hidrogénátviteli reakcióban alakulhat 4-hidroxi-2-butanonná, illetve 3-hidroxi-butanallá: a./ hidrogénakceptor molekula a reakcióelegyben jelenlévő valamelyik oxovegyület, amely alkohollá alakul; c./ a hidrogénakceptor molekula valamelyik α,β-telítetlen oxovegyület, amely a reakcióban telített oxovegyületté alakul.

Az alkoholok katalitikus dehidrogéneződésével kapcsolatban megállapították, hogy a szekunder vegyületek gyorsabban reagálnak, mint a primerek /57,58/. Az 1,3-butándiolnak az L-1930 és L-1950 katalizátorok hatására végbemenő átalakulása ezzel összhangban van. A többi katalizátor ettől eltérő hatását a hidrogénátviteli folyamatok fokozottabb szerepének tulajdoníthatjuk.

Az alkoholok és oxovegyületek közti hidrogénátviteli reakcióról pontos képet alkothatunk /56/ alapján. A telítetlen oxovegyületek $C=C$ kettős kötésének reakcióját is hasonló lefutásnak tekinthetjük, tekintettel arra, hogy a szomszédos $C=O$ csoport elektronvonzó hatása következtében ez a kötés is erősen poláros. Az idézett dolgozat kísérleti adatok alapján a hidrogénátviteli reakcióra olyan mechanizmust javasol, amelyben a térkitöltésnek nagy szerepe van. /A hidrogéndonor alkoholnak és a hidrogénakceptor ketonnak a felület két egymáshoz közeli pontján kell adszorbeálódnia./

Ezek alapján joggal feltételezhetjük, hogy a térbelileg kevésbé gátolt primer hidroxilcsoport reaktívabb a hidrogénátviteli folyamatban.

Kísérleti eredményeinket ezért úgy értelmezhetjük, hogy a hordozós fémkatalizátorokon a dehidrogéneződés - hidrogéneződés folyamatok inkább hidrogénátviteli reakciók formájában mennek végbe/S/P=1:1/, míg a Leuna katalizátorok esetében a közvetlen katalitikus folyamatok dominálnak /S/P=2:1/ /19. táblázat/.

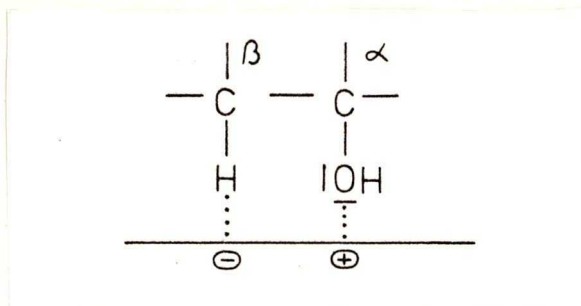
5.1.2. Alkoholok dehidratálása. 4-hidroxi-2-butanon és 3-hidroxi-butanal dehidratálása

A 4-hidroxi-2-butanon, illetve a 3-hidroxi-butanal dehidratációjával és dealdolizációjával kapcsolatban észlelt reaktivitásbeli különbségek értelmezéséhez figyelembe kell vennünk az említett reakciók mechanizmusát, valamint az egyes katalizátorok sajátosságait. Az alkoholok heterogén katalitikus



dehidratációjának mechanizmusával kapcsolatban számos részletkérdést sikerült az utóbbi időben tisztázni /59-63/.

A dehidratációt, a homogén sav-, ill. bázis-katalizálta folyamatokhoz hasonló módon, a kontakt katalizátor savas, ill. bázisos centrumai katalizálják. A 6. ábrán látható módon kötődik az alkohol hidroxilcsoportja a felület elektronpár akceptor centrumához /Lewis sav/ - a továbbiakban EPA centrum. A β -szénatom hidrogénje pedig a felület egy elektronpár donor centrumával /Lewis bázis/ lép kölcsönhatásba. Az utóbbit a továbbiakban EPD centrumnak nevezzük.

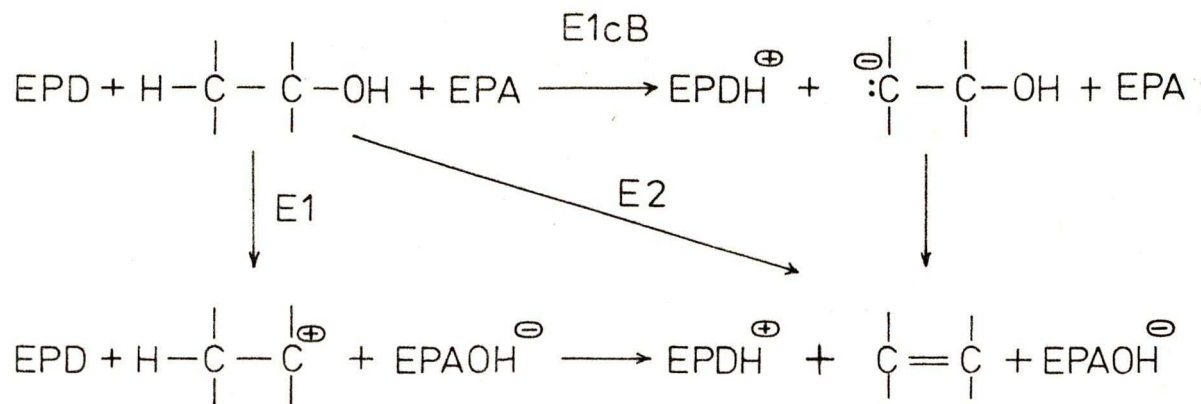


6. ábra

Alkoholok dehidratálása /59/

⊖ = EPD centrum ⊕ = EPA centrum

A dehidratáció, az alkohol szerkezetétől és az alkalmazott katalizátor bázicitásától függően a homogén dehidratáció mechanizmusának megfelelően E1, E2, E1cB típusú elimináció lehet /7. ábra/.



7. ábra

Alkoholok heterogén katalitikus dehidratációjának mechanizmusa.

Látható, hogy minden mechanizmusban mind az EPD, mind az EPA centrumok szerepet játszanak. Az E1 mechanizmusban a savas centrum hidroxiliont szakít le a molekuláról, majd a karbénium ion a β -szénatom egyik protonjának lehasadásával alakul olefinné. A hidrogén ion EPD centrumhoz kapcsolódik. Az E2 mechanizmus szerint a hidrogén ion és a hidroxilion kihasadása egyidejűleg történik. Az E1cB elimináció szerint pedig először az alkohol β -szénatomjának egy hidrogénje szakad le, s egy EPD centrumhoz kötődik, majd a visszamaradó karbanion hidroxiliont ad át egy EPA centrumnak.

Az E1, E2 és E1cB mechanizmusok összevetésével arra a következtetésre jutunk, hogy a dehidratációs reakció a katalizátorok savasságának, illetve bázicitásának széles tartományában végbemehet. A katalizátor bázicitásának fokozódásával az E1

mechanizmus rovására az E2, illetve az ElcB folyamatok kerülnek előtérbe.

Ez az elképzelés összevág azokkal a kísérleti eredményekkel, amelyek szerint a 2-propanol dehidratálása alumínium-oxid-katalizátoron a katalizátor felületi aciditásától, illetve bázicitásától függetlenül hozzávetőlegesen azonos sebességgel megy végbe /64/.

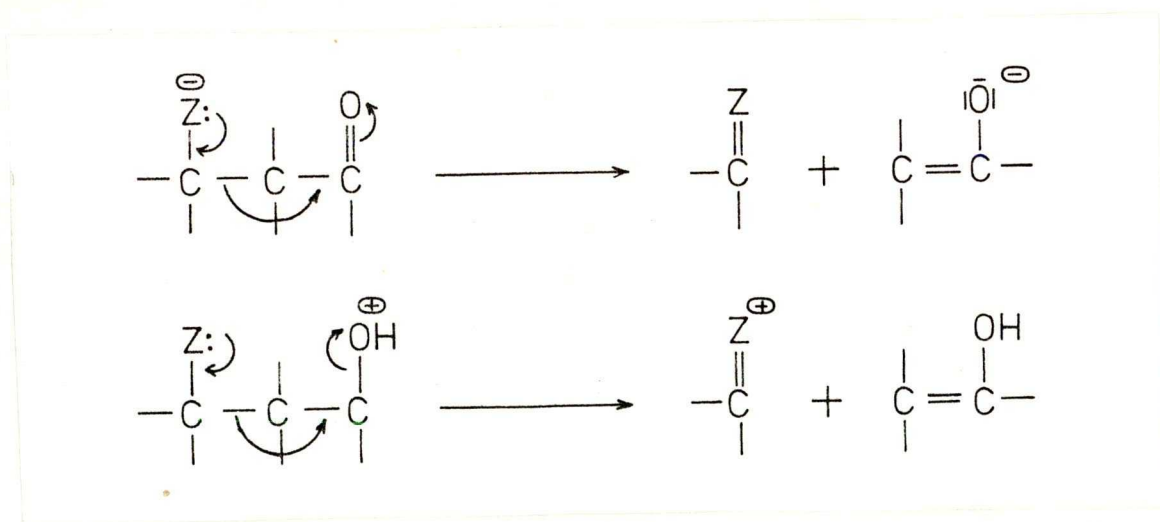
Mind a 4-hidroxí-2-butanon, mind a 3-hidroxí-butanál dehidratációját a 6. ábra szerint értelmezhetjük. Mivel mindkét molekula oxocsoporthoz képest β -helyzetben tartalmaz hidroxilcsoportot, a két funkciós csoport közti metilénecsoporthidrogénjei ezért savasabb karakterűek, mint az egyszerű alkoholok megfelelő hidrogénjei. A β -hidroxí-oxovegyületek ezért dehidratálódnak könnyebben. A savas hidrogéneket a felület EPD centrumai könnyebben szakítják le. Ezzel magyarázható az a megfigyelésünk, hogy az utóbbi vegyületek szilíciumdioxid hordozós fémkatalizátorokon is dehidratálódnak annak ellenére, hogy a fémkatalizátoroknak általában nincs dehidratáló aktivitása /65/. Ezzel kapcsolatban azt is meg kell jegyeznünk, hogy a dehidratáció a választott reakciókörülményeink közt már részben termikus folyamatként megy végbe.

Az említett szerkezeti tényező eredményezi azt, hogy a 3-hidroxí-butanál szelektíve 2-buténallá dehidratálódik. A molekula metilénecsoporthidrogénjei savasabbak, s könnyebben leszakíthatók, mint a metilcsoport hidrogénjei.

5.1.3. A 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi-butanal
dealdolizálódása

Mindkét esetben a kiindulási vegyület α és β szénatomja közti kötés bomlik fel. Az egyik esetben az oxocsoporthoz kötődő proton /savkatalizis/, míg a másik esetben bázis hatására keletkező alkoholát anion /bázis katalizis/ által kiváltott induktomer elektroneltolódások révén szakad a molekula két részre.

Hasonló elektroneltolódások révén megy végbe számos más 1,3-difunkciós vegyület fragmentációja is /68, 69/. /Például: az acetecetészter és származékainak, vagy β -dioxovegyületek hidroxilionok hatására végbemenő fragmentációja, β -oxo-karbonsavak dekarboxileződése./ Általánosságban a következőképpen formulázhatjuk meg ezeket a reakciókat /10. ábra/.



10. ábra

Bázis és sav katalizálta fragmentációs folyamatok

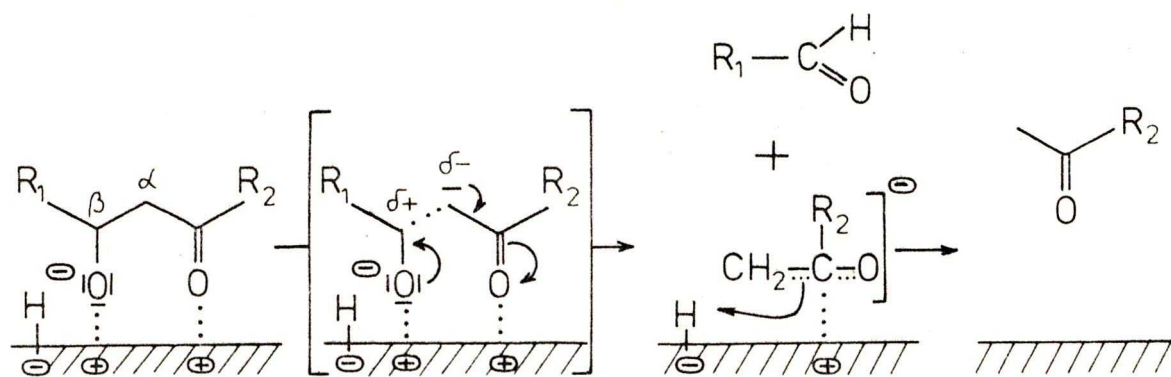
Látható, hogy a dealdolizálódás során lejátszódó elektroneltolódások bizonyos szerkezeti feltételek mellett általános

értvényűek. Ez azt jelenti, hogy az adott molekulák átalakulásában a molekula szerkezete meghatározó tényező lehet.

Ennek alapján feltételezhetjük, hogy a heterogén katalitikus dealdolizálódás során is hasonló elektroneltolódások vezetnek kémiai átalakuláshoz. A homogén katalitikus példák alapján könnyen értelmezhetjük a katalizátor EPA, illetve EPD centrumainak az átalakulásban játszott szerepét is.

A β -hidroxí-oxovegyületek karbonilcsoportjának oxigén atomja EPA centrummal, míg hidroxilcsoportjának hidrogén atomja EPD centrummal lép kölcsönhatásba. /11. ábra/. A heterogén katalitikus reakció bázis katalizálta reakciónak tekinthető, ugyanis a 4-metil-4-hidroxí-2-pentanon dealdolizációjának sebessége alumínium-oxidon rohamosan csökken a felület bázisosságának csökkentésével /64/. /Összehasonlításképpen megjegyezzük, hogy a fordított reakció, a heterogén katalitikus aldolkondenzáció esetében is kimutatták a bázisos centrumok döntő szerepét /70/ - a savval mérgezett katalizátor elvesztette aktivitását./

Esetünkben a dealdolizálódás bázis katalízise azt jelenti, hogy a felület egy EPD centruma proton formájában leszakítja a β -hidroxí-oxovegyület hidroxilcsoportjának hidrogénjét, s az így keletkező alkoholát anion okozta induktomer hatásra következik be az α és β szénatomok közti kötés szakadása. Ezt a felület EPA centrumához kötődő karbonil-csoport induktív effektusa segíti /11. ábra/.



11. ábra

A 4-hidroxi-2-butanon [$R_1=H$, $R_2=CH_3$] és a 3-hidroxi-butanal [$R_1=CH_3$, $R_2=H$] dealdolizációja

$\oplus$ = EPA; $\ominus$ = EPD centrum.

A 11. ábrán csak azokat a kölcsönhatásokat és elektron-eltolódásokat kívántuk szemléltetni, amelyek a kémiai átalakuláshoz vezetnek. A mechanizmus minden részlete nem ismeretes. Például az ábrán azt tüntettük fel, hogy a β -hidroxioxo-vegyület hidroxilcsoportjának hidrogénje kapcsolódik az α -szénatomhoz. Mindazonáltal bizonyos kísérleti adatok arra utalnak, hogy a felületen adszorbeálódott hidrogén is beépülhet a termékbe [4, 71/.

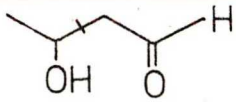
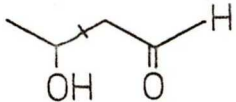
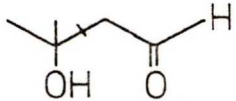
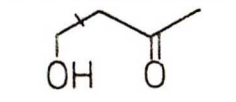
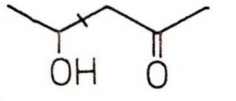
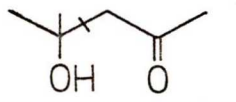
A felvázolt mechanizmus hiányosságai ellenére is alkalmas arra, hogy a különböző β -hidroxioxo-vegyületek dealdolizációs készségét szerkezetük függvényében értelmezzük.

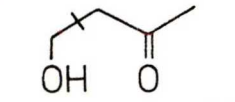
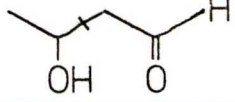
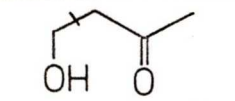
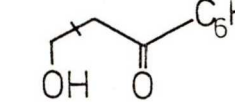
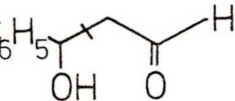
Az α és β szénatomok közti kötés heterolitikus hasadását olyan csoportok segítik, amelyek fokozzák a molekula reagáló

állapotában végbemenő elektroneltolódások irányának megfelelő alapállapotú polározottságát, illetve amelyek az átmeneti komplexumban kialakuló töltéseket stabilizálják. Ez azt jelenti, hogy az α és β szénatomok közti kötés felbomlásával végbemenő reakció aktiválási energiája annál kisebb, minél nagyobb a reagáló állapotban az elektronsűrűség a β szénatom körül, illetve minél inkább lehetővé teszik a molekula szerkezeti sajátosságai az α szénatomon kialakuló negatív töltés stabilizálódását.

Az említett feltételek ismeretében könnyen érthetővé válik, hogy elektronküldő R_1 , illetve elektronvonzó R_2 csoportok fokozzák, míg elektronküldő R_2 csoportok csökkentik a dealdolizálódási készséget, ugyanis az elektronküldő R_1 csoportok a β szénatomon kialakuló pozitív töltést, az elektronvonzó R_2 csoportok pedig az α szénatomon kialakuló negatív töltést stabilizálják. Az elektronküldő R_2 csoportok ellenben csökkentik az utóbbi stabilizációját.

Ezek alapján értelmezhetjük a 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi-butanal eltérő dealdolizálódási reaktivitását/20. táblázat 3. sorozat/. A 3-hidroxi-butanal esetében az R_1 elektronküldő metilcsoport és $R_2=H$, vagyis a 4-hidroxi-2-butanonhoz képest, ahol $R_1=H$ és R_2 =metilcsoport, éppen olyan csoportokat tartalmaz, amelyek fokozzák a dealdolizálódási reaktivitást.

	VEGYÜLET	D
1		11
		39
		84
2		13
		63
		95

	VEGYÜLET	D
3		13
		39
4		13
		10
		min. 62

20. Táblázat

Dealdolizációs szelektivitások. Katalizátor: Cu/SiO_2 .

A dealdolizáció során a vonallal áthuzott kötés szakad. $D = 100 \cdot \frac{\text{./dealdolizálódó } \beta\text{-hidroxiketon/összes átalakuló } \beta\text{-hidroxiketon/.}}{100}$.
A táblázat adatait /22/-ben közölt kísérleti eredmények alapján számoltuk.

A táblázatban különböző 1,3-diolokból képződő β -hidroxiketonvegyületek dealdolizációs szelektivitását tüntettük fel.

Az 1 és 2 sorozatok a szerkezet szisztematikus változtatásának függvényében mutatják be az elektronküldő metilcsoport mint R_1 csoport hatását a dealdolizálódásra. Az adatokból meg-

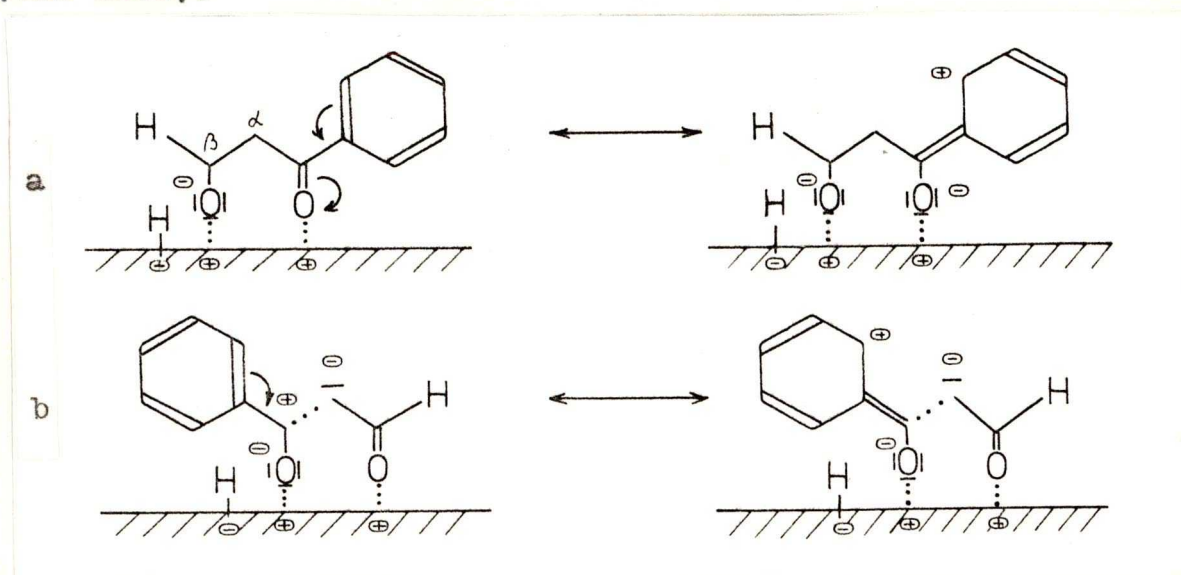
állapítható, hogy az valóban fokozza a dealdolizációs reaktivitást.

Ha azonban az 1 és 2 sorozat tagjait a megadott sorrendben egymással vetjük össze, azt találjuk, hogy az R_2 szerepében lévő metilcsoport nem csökkenti - mint azt várhatnánk -, hanem fokozza a dealdolizálódást. Ennek értelmezéséhez azonban figyelembe kell venni azt, hogy a dealdolizálódás mértékéül választott dealdolizációs szelektivitás vonatkoztatási alapja magában foglalja az illető vegyületek dehidratálódási készségét is. A dehidratáció mechanizmusáról elmondottak /5.1.2./ alapján belátható, hogy a hidroxilcsoporthoz képest β -helyzetben lévő szénatom hidrogénjeinek savassága befolyásolja az alkoholok mindhárom mechanizmus szerinti dehidratációját. Ennek a hidrogénatomnak a pozitív polározottsága pedig a β -hidroxí-oxovegyületek esetében azok karbonilcsoportjának induktív effektusától függ, mégpedig oly módon, hogy az oxocsoport induktív effektusának csökkenése csökkenti az említett β -hidrogének pozitív polározottságát, s ez nehezíti azoknak proton formájában történő leszakadását.

Ez azt jelenti, hogy az elektront küldő R_2 csoportok csökkentik a molekula karbonil csoportjának pozitív polározottságát, s így fékezik mind a dehidratációt, mind a dealdolizálódást. Adataink szerint az utóbbit kisebb mértékben. E két hatás eredője az, hogy az R_2 helyzetében lévő metilcsoport hatására növekszik a dealdolizációs szelektivitás.

A 4. sorozat adatainak értelmezéséhez a fenil csoport lehet-

séges konjugációs kölcsönhatásait kell figyelembe venni /12. ábra/.



12. ábra

A dealdolizálódást befolyásoló konjugációs kölcsönhatások. $\oplus$ = EPA-, $\ominus$ = EPD centrum

a: 3-hidroxi-1-fenil-1-propanon dealdolizálódása

b: 3-fenil-3-hidroxi-propanal dealdolizálódása

Látható, hogy a fenilcsoport a 3-hidroxi-1-fenil-1-propanol esetében csökkenti az α és β szénatomok közti kötés felbomlása szempontjából fontos karbonil szénatom pozitív polározottságát. Ez a hatás eredményezi a dealdolizálódási reaktivitás viszonylagos csökkenését. A 3-fenil-3-hidroxi-propanal esetében a fenilcsoport az átmeneti állapotban a β -szénatomon kialakuló töltés stabilizációjához járul hozzá, s ezáltal gyorsítja a dealdolizációs reakciót.

A bemutatott adatok jelentőségét abban látjuk, hogy egyrészt összhangban állnak a dealdolizáció mechanizmusáról fölállított elképzeléseinkkel, s ezzel alátámasztják azt, másrészt,

bemutatják a molekulaszervezet, és a heterogén katalitikus reaktivitás közti összefüggéseket.

5.1.4. 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi-butanal dehidratációjának és dealdolizációjának viszonya a vizsgált katalizátorokon

A vizsgált katalizátorok összetételük szerint két fő csoportra oszthatók: az egyik a szilícium-dioxid hordozós fémkatalizátorok csoportja, a másik a fém/fém-oxid típusu katalizátorok csoportja. Az 1,3-butándiol átalakulása minden esetben hasonló módon, azonos irányokban megy végbe.

A két katalizátor csoport hatásának különbsége az 1,3-butándiol dehidrogénezése, valamint a 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi-butanal dehidratációjára, illetve dealdolizációjára terén mutatkozik.

A dehidrogéneződés katalizátoroktól függő szelektivitását az 5.1.1. pontban tárgyaltuk.

Ami a 4-hidroxi-2-butanon és a 3-hidroxi-butanal dehidratációját illetve dealdolizációját illeti, megállapítottuk, hogy a Leuna katalizátorokon az előbbi reakció a kedvezményezettebb.

E szelektivitáskülönbségek értelmezése több nehézségbe ütközik.

Először is katalizátoraink két csoportja összetételükben csak részben különböznek: Minden katalizátorunk tartalmaz fémet, a legtöbb esetben ez a fém réz. Másrészt, a Leuna katalizátorok több funkciós katalizátoroknak tekinthetők, ugyanis cink-, alumínium-, illetve króm-oxidot is tartalmaznak.

Másodszor, a katalízis elmélet még nem szolgáltatott egy olyan egységes elméleti rendszert, amely a katalizátorok összetételének, szerkezetének és tulajdonságainak függvényében a katalitikus hatások a priori értelmezését tenné lehetővé. /Konkrét esetekben sokszor nyílik lehetőség arra, hogy összefüggésbe hozzák a katalizátor bizonyos szerkezeti elemeit, tulajdonságait és katalitikus aktivitásukat /pl. 64/.

Harmadszor, a 4-hidroxí-2-butanon, és valószínűleg a 3-hidroxí-butanol^{is} dehidratálódása az alkalmazott körülmények között részben termikus folyamatként megy végbe /22/.

Negyedszer, a P_{C_4}/P_D , illetve az S_{C_4}/S_D szelektivitások viszonylag kis mértékű eltéréseit kell értelmeznünk.

A katalizátorok különböző hatásának értelmezéséhez meghatároztuk azok felületi savasságát és bázicitását /4.4./.

Az adatokkal kapcsolatban az alábbi megfontolásokat tehetjük:

Mind a Leuna, mind a hordozós rézkatalizátorok felületén vannak bázisos centrumok, bár eltérő mennyiségben. Ugyanakkor a Cu-KG 2 katalizátor felületén savas centrumot módszerünkkel /50/ kimutatni nem sikerült, míg a többi katalizátor felületén különböző mennyiségben voltak savas centrumok, a legtöbb a Cu-COS-on.

A dealdolizáció csak bázisos centrumok jelenléte esetén megy végbe /64/, ez a feltétel minden katalizátoron adott.

A Leuna katalizátorok nagyobb felületi bázicitásuk ellenére kevésbé dealdolizálják a közti termék β -hidroxí-oxovegyületeket. Ennek oka lehet például nagyobb dehidratáló aktivitásuk,

A dehidratáció - mint láttuk - a felületi savasság, il-

letve bázicitás viszonylag nagy különbségeket felölélő tartományában végbemehet. Esetünkben a 4-hidroxi-2-butanon is a 3-hidroxi-butanal is viszonylag enyhe körülmények között dehidratálódhat. A katalizátorok dehidratáló képességének különbségeit tehát nem tudjuk egyszerűen visszavezetni a felületi sav-bázis tulajdonságaikra. A 3. táblázat adatai alapján tehát nem tudjuk katalizátoraink dehidratáló, illetve dealdolizáló aktivitását egyértelműen jellemezni.

A fent említett problémák ismeretében a magyarázatot tapasztalati alapon próbáljuk megadni a különböző összetételű katalizátorok tipikus katalitikus aktivitása alapján.

A fémekről közismert, hogy általában jó hidrogénező -dehidrogénező tulajdonságokkal rendelkeznek. A réz és ezüst pedig kiválóan katalizálja az alkoholok dehidrogéneződését /72/.

A kontakt dehidrogéneződés során a hidroxilcsoport hidrogénje valószínűleg hidrogénion formájában szakad le, s a felület egy EPD centrumához kötődik /73/. Ez a folyamat nagy mértékben hasonlít a β -hidroxí-oxovegyületek dealdolizálódását indító EPD-hidroxilcsoport kölcsönhatására /11. ábra/. Ugyanakkor a fémek szerepe az alkoholok dehidratációs reakcióiban alárendelt.

Ilyen típusú reakciókat csak különleges szerkezeti adottságok esetén figyeltek meg /65/. Ezek alapján a fémek fokozottabb dealdolizáló hatása várható. A króm-oxid, alumínium-oxid, illetve az ezeket tartalmazó katalizátorok ellenben jól alkalmazhatók alkoholok dehidratálására /65, 72/. A példák alapján tehát a Leuna katalizátorok nagyobb dehidratáló aktivitása vár-

ható a szilícium-dioxid hordozós fémkatalizátorokhoz képest. A P_{C_4}/P_D , illetve S_{C_4}/S_D szelektivitások növekedése a Leuna katalizátorok alkalmazása esetén tehát azok fokozottabb dehidratáló képességének tulajdoníthatók.

5.1.5. A végtermék oxovegyületek hidrogéneződése

A butándiol átalakulási termékében található alkoholok és a megfelelő oxovegyületek molaránya függ az alkalmazott katalizátortól. A vizsgált katalizátorok különböző hatásának oka onnan származik, hogy a közvetlen katalitikus dehidrogéneződéssel felszabaduló hidrogén különböző mértékben adszorbeálódik az egyes katalizátorokon. Ennek következménye az, hogy azok a katalizátorok, amelyek csak kisebb mértékben képesek adszorbeálni a hidrogént, vagyis, amelyek felületéről az gyorsan deszorbeálódik, a közvetlen katalitikus hidrogénezési reakcióban kisebb aktivitást mutatnak. Ilyen katalizátor a réz, amelyen a hidrogén nem kemisorbeálódik /84/, és valóban ez az egyik legjobb katalizátor alkoholok dehidrogénezésére /72/. Ugyanakkor a hidrogén mind króm-oxidon, mind cink-oxidon képes kemisorbeálódni. Ezek a katalizátorok katalizálják a hidrogéneződési reakciókat /74-76/. A réz-oxid/króm-oxid típusu katalizátorokról - az L-1930 hasonló összetételű - ismeretes, hogy oxocsoport szelektív hidrogénezésére használhatók /77/.

A fentieket összegezve megállapíthatjuk, hogy katalizátoraink megfigyelt viselkedése összhangban áll az irodalomból ismert hasonló összetételű katalizátorok tulajdonságaival.

5.2. Az 1,3-butándiol átalakulásának függése a térsebességtől és a hőmérséklettől

A további vizsgálatok tárgyává a legstabilabbnak és legszelektivebbnek bizonyuló katalizátorokon, az L-1930-on és L-1950-en végbemenő reakciók térsebesség és hőmérséklet függését tettük. Az eredmények a 21. és a 22. táblázatban láthatók.

Kísérlet	Hőmérséklet /K/	Térsebesség 10 ⁻⁸ · $\frac{\text{m}^3}{\text{kg}_k \cdot \text{s}}$	Konverzió /%/	Szelektivitások /%/						
				P _{C4}	P _D	S _{C4}	S _D	S _{II}	P	S
8	523	550	78	17	12	41	9	21	29	71
9		300	100	16	13	55	14	2	29	71
10		130	100	17	12	44	11	16	29	71
11		120	100	16	15	44	14	11	31	69
12		80	100	15	14	42	14	15	29	71
13	503	640	69	17	12	40	8	23	29	71
14		330	97	20	12	43	13	12	32	68
15		160	99	21	13	47	5	14	34	66
16		80	100	17	13	46	8	16	30	70

21. Táblázat

Az 1,3-butándiol átalakulásának függése a térsebességtől.

Katalizátor: L-1930

A térsebesség függvényében feltüntetett szelektivitások értékei azt mutatják, hogy a térsebesség - egy kivétellel - nincs hatással azokra. Kitűnik, hogy a növekvő térsebességgel a szekunder hidroxilcsoport dehidrogéneződési terméke, a 4-hidroxí-2-butanon, növekvő mértékben halmozódik fel a katalizátumban. Ez a megfigyelés összhangban van korábbi eredményekkel, melyek szerint a 4-hidroxí-2-butanon $\rightarrow$ 3-butén-2-on $\rightarrow$ butanon átalakulási sorban a 4-hidroxí-2-butanon dehidratációja a leglassabb lépés /22/.

Kísérlet	Katalizátor	Hőmérséklet /K/	Térsebesség $10^{-8} \cdot \frac{m^3}{kg \cdot s}$	Konverzió /%/	Szelektivitások /%/					
					P _{C4}	P _D	S _{C4}	S _D	P	S
17	L-1930	473	16	100	28	10	55	7	38	62
18		498	4	100	19	10	61	10	29	71
19		523	4	100	15	11	61	13	26	74
20		548	4	100	8	8	61	17	16	78
21	L-1950	473	4	100	27	18	53	2	45	55
22		498	4	100	22	15	61	2	37	63
23		523	4	100	9	21	58	6	30	64
24		548	4	100	4	20	54	18	24	72

22. Táblázat

Az 1,3-butándiol átalakulásának hőmérsékletfüggése.

Az 1,3-butándiol átalakulásának hőmérsékletfüggését bemutató adatokból /22. táblázat/ kitűnik, hogy a vizsgált katalizátorok esetében a tendenciák azonosak. Ezeket a következőképpen jellemezhetjük:

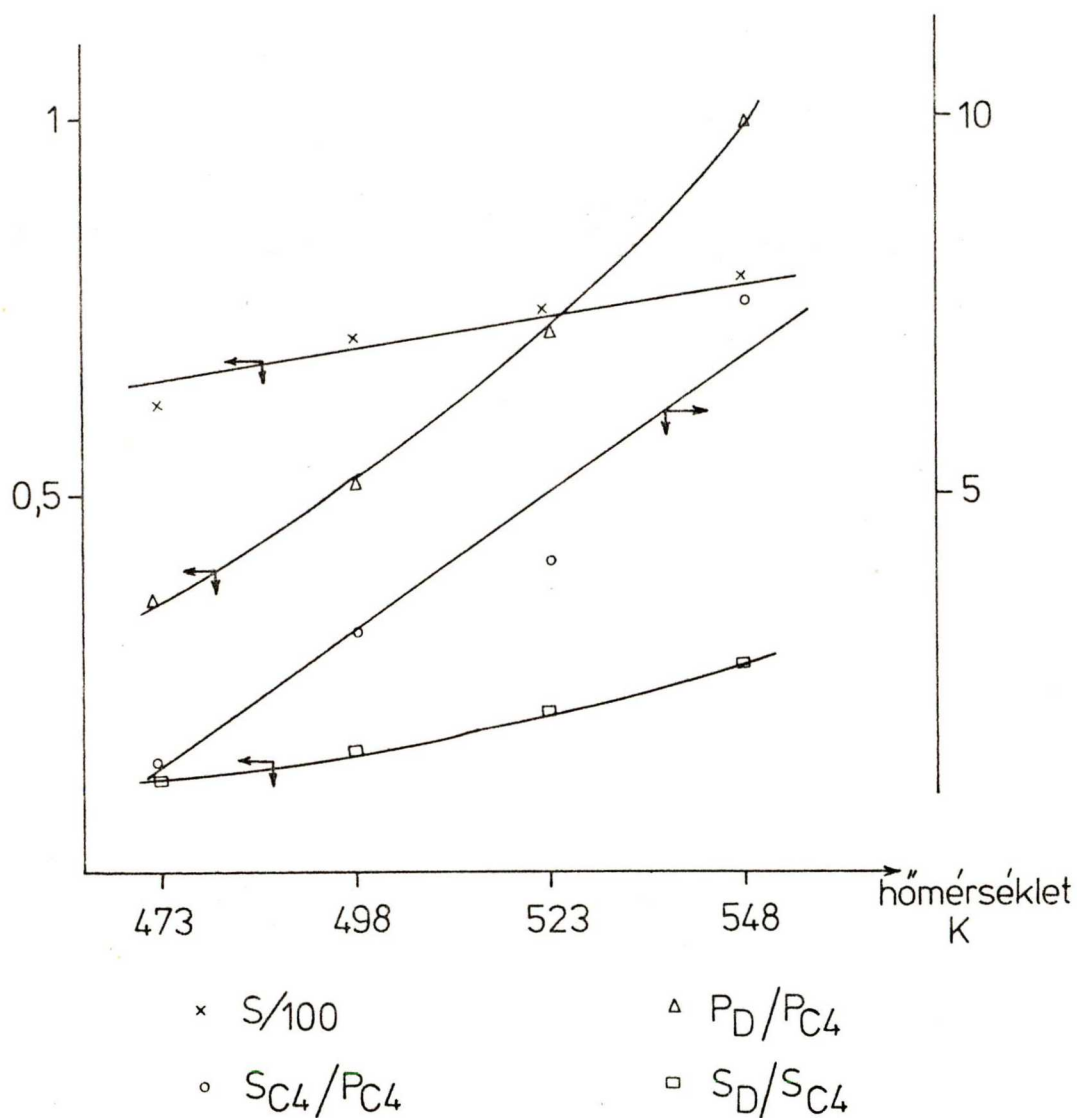
A hőmérséklet növekedtével növekszik a szekunder hidroxilcsoport dehidrogéneződésének aránya /S/ a primeréhez képest /P/. Ugyancsak növekszik a hőmérséklettel az S_{C4}/P_{C4} szelektivitás arány is.

Másrészt, a dealdolizálódás is fokozódik a hőmérséklet emelkedésével / S_D, P_D /, mégpedig a 3-hidroxi-butanal eleve nagyobb mértékű dealdolizációja $/P_D/P_{C4} > S_D/S_{C4}/$ jobban növekszik, mint a 4-hidroxi-2-butanoné. Ez a tényező viszont csökkenti a négyszénatomos termékek képződésének szelektivitását, mégpedig a dealdolizálódás egyenlőtlenségének megfelelően, különböző mértékben. Ennek következménye az S_{C4}/P_{C4} arány említett megváltozása. /Az egyes szelektivitások, illetve szelektivitás arányok változásának tendenciáit a 13. ábra szemlélteti./

A megfigyelt változások hatását a bruttó átalakulásra könnyen értelmezhetjük a 2. ábrán feltüntetett reakcióutak elágazó reakcióinak figyelembevételével. Ezek a következők:

- a/ az 1,3-butándiol dehidrogéneződése 4-hidroxi-2-butanonná, illetve 3-hidroxi-butanallá;
 - b/ a 4-hidroxi-2-butanon, illetve
 - c/ a 3-hidroxi-butanal dehidratációja, illetve dealdolizációja.
- A bennünket legfőképpen érdeklő butándiol $\rightarrow$ butanon átalakulás szelektivitása szempontjából az a/ és b/ reakciók szelektivitása a meghatározó.

Bár az a/ reakció szelektivitása a 4-hidroxi-2-butanon képződésének irányába tolódik el a növekvő hőmérséklettel, a vizsgált hőmérséklettartományban mégsem lesz 100 %-os. A b/ reakció szelektivitása pedig a 4-hidroxi-2-butanonnak a hőmérséklettel fokozódó dealdolizálódása következtében kedvezőtlenül alakul. E két ellentétes hatás eredménye az, hogy az S_{C_4} szelektivitás 65 %, az 1,3-butándiol butanonná alakulása pedig 60 % alatt marad.



13. ábra

A butándiol átalakulásának hőmérsékletfüggése

Az átalakulás szelektivitásainak, illetve szelektivitás-arányainak változása a hőmérséklettel.

Katalizátor: L-1930.



5.3. Analóg vegyületek vizsgálata

Célkitűzésünknek megfelelően vizsgáltuk a reaktáns kémiai természetének hatását az átalakulás szelektivitására. Ezt a butándiol analóg vegyületéül választott /dimetil-amino/-butanolok átalakulásainak tanulmányozásával kívántuk elérni.

Molekulák és csoportok analógiája alatt azt értjük, hogy az egyes molekulák, atomcsoportok, elektronszerkezete, reaktivitása főbb jellemzőikben hasonlóak.

Egyik lehetőségünk a periódusos rendszer oszlopai szerint kiválasztani az analóg csoportokat. A hidroxilcsoport esetében ilyen módon az oxigénatom helyébe kén, szelén, illetve tellur atomok kerülnének. Másik lehetőségünk az első sorban lévő elemeket tartalmazó csoportok felsorakoztatása. Ezek rendre: az aminoscsoport, a hidroxilcsoport és a fluor atom lennének. Tekintettel arra, hogy a szelén, a tellur, illetve a fluor tulajdonságai eléggé különböznek az oxigén, ill. hidroxilcsoport tulajdonságaitól, ezeket kizártuk lehetséges választásaink közül. A fennmaradó tiolcsoport és aminocsoport közül egyrészt előzetes kísérleteink /4.6./ és irodalmi adatok /25-27/ alapján - amelyek megmutatták, hogy az utóbbi katalitikus viselkedése valóban hasonló a hidroxilcsoportéhoz - másrészt, olyan irodalmi adatok alapján /35-37/, amelyek szerint lehetővé vált az 1,3-butándiol átalakulásának szelektivitását kémiai módszerrel befolyásolni /5.3.2./, az amino-, illetve pontosabban a dialkil-amino-csoportot választottuk analóg funkciós csoportnak.

A továbbiakban a fentieknek megfelelően értjük az analóg funkcióscsoport fogalmát, és dialkil-amino-csoportot értünk alatta.

Az 1,3-butándiol egyik funkciós csoportjának analóg csoportra történő cseréje tehát azt eredményezi, hogy a molekula reakciókészsége nagyjából ugyanaz marad, s egyben a molekula megváltozott jellemzői /mint például kötéseerősségek, elektroneltolódási jelenségek, eliminációs reakciókészség stb./ tehetők felelőssé a különbségekért. Ennek segítségével, az átalakulás részleteire vonatkozó új információk nyerhetők, és szerencsés esetben sikerül megváltoztatni az átalakulás szelektivitását.

Az 1,3-butándiol átalakulási szelektivitásának befolyásolására az adhat lehetőséget, hogy az általunk vizsgálthoz hasonló katalizátorokon nagy szelektivitással lehet alkoholokat dimetil-aminnal reagáltatva aminokká alakítani, azaz a hidroxil-csoportot dimetil-amino-csoportra cserélni /35/ /14. ábra/.



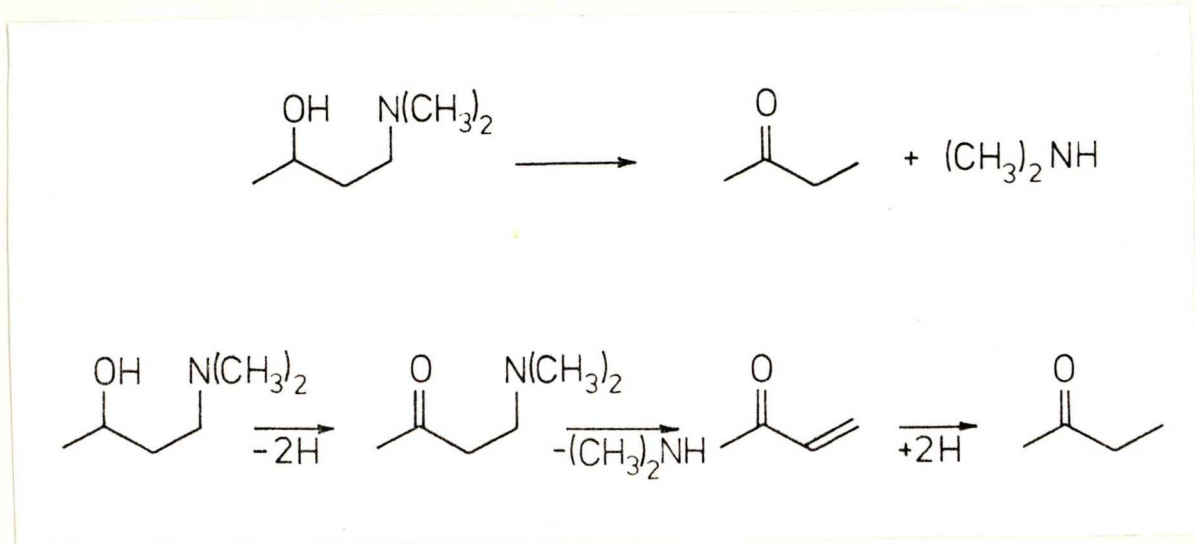
14. ábra

Dodekanol aminálása /35/

5.3.1. A 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulása

A 4-/dimetil-amino/-2-butanol az alkalmazott hőmérséklettől

függetlenül 97-98 °C-ban butanonná és dimetil-aminná alakul /8. táblázat/. Az átalakulás hasonlósága a butándiol butanonná alakulásához nyilvánvaló. Ez kínálja az átalakulás hasonló módon történő értelmezését /15. ábra/.



15. ábra

A 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulása

A 4-/dimetil-amino/-2-butanol az első lépésben dehidrogéneződik, a képződő 4-/dimetil-amino/-2-butanon dimetil-amin eliminálásával 3-butén-2-onná alakul, s végül ez a már ismertett hidrogénátviteli folyamatban butanonná hidrogéneződik.

Elképzelésünket az alábbiak támasztják alá:

- 1/ A fő termék butanon és dimetil-amin
- 2/ Az alkalmazott katalizátor képes alkoholok dehidrogénezésére.
- 3/ A 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulási terméke nagy betáplálási sebesség esetén mintegy 1 mól%-nyi 4-/dimetil-amino/-2-butanont tartalmazott.
- 4/ A β -/dialkil-amino/-ketonok olyan eliminációs reakcióra

készíthetők, melyek terméke α,β -telítetlen keton és dialkil-amin /25-27/

5/ A 4-/dimetil-amino/-2-butanon átalakulásával kapcsolatos vizsgálati eredményeink azt bizonyítják, hogy a 4-/dimetil-amino/-2-butanon $\rightarrow$ 3-butén-2-on + dimetil-amin átalakulás kísérleti körülményeink között lejátszódik.

Az a tény, hogy a 4-/dimetil-amino/-2-butanol lényegesen nagyobb szelektivitással alakul butanonná, mint az 1,3-butándiol, az utóbbi átalakulásának megfelelően két fő tényezőre vezethető vissza: a/ a dehidrogéneződés szelektivitására, b/ a dehidratáció - dealdolizálódás, illetve a dezaminálódás - fragmentáció folyamatpárok egymáshoz viszonyított szelektivitására.

a/ Mivel a dialkil-amino-csoport szerkezeti okokból dehidrogéneződésre képtelen, a 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulása során csak az 1,3-butándiol szekunder hidroxil-csoportjának dehidrogéneződésével induló reakciók analógjai játszódhatnak le.

b/ A 4-/dimetil-amino/-2-butanol szelektív átalakulásának másik tényezőjével kapcsolatban a következő megállapításokat tehetjük.

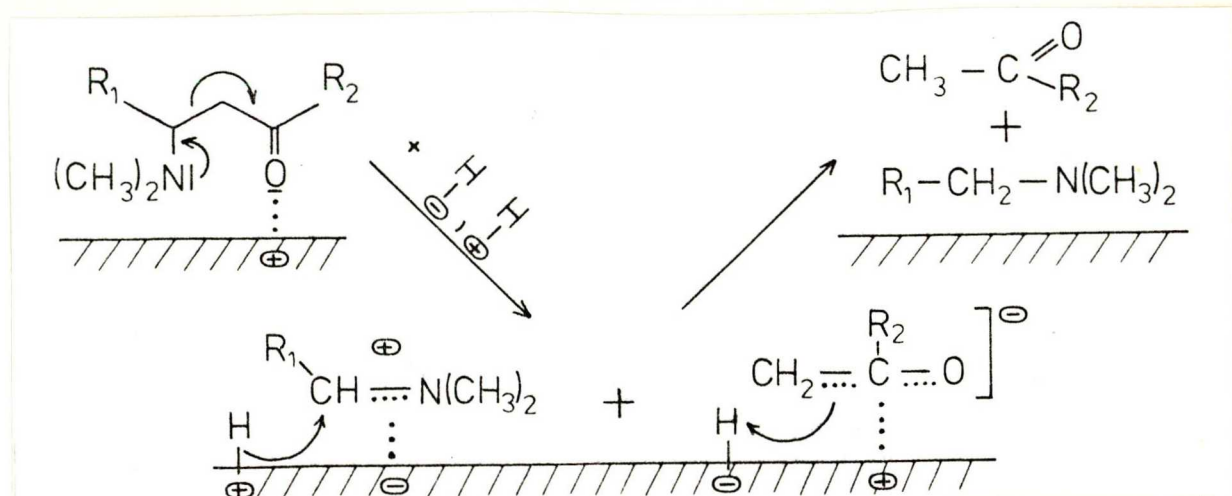
Mind a 4-hidroxi-2-butanon, mind a 4-/dimetil-amino/-2-butanon könnyen szenved eliminációs reakciót. Alkalmazott körülményink között mindkét vegyület részben termikus uton dehidratálódik, illetve dezaminálódik. Azonban míg a hidroxiketon esetében a katalitikus reakció mintegy háromszor gyorsabb a termikus reakciónál /22/, az aminoketon esetében viszont az utóbbi a domináns /4.8./. A β -amino-keton homogén termikus és heterogén katalitikus átalakulási sebességeit, a hőmérséklettel erősen

változó β -aminoketon $\rightleftharpoons$ α,β -telítetlen keton + amin egyensúly /4.8./ kimérésének technikai nehézségei miatt nem tudtuk meghatározni, mégis, az a sejtésünk alakult ki, hogy a β -aminoketon könnyebben szenved eliminációt, mint a megfelelő β -hidroxiketon.

A 4-/dimetil-amino/-2-butanon szelektív 3-butén-2-onná alakulásának meghatározó tényezője az aminoketon, a 4-hidrox-2-butanonhoz képest lényegesen kisebb fragmentációs szelektivitása. /L. később./

Vizsgálataink szerint a β -aminoketonok a β -hidrox-oxovegyületek dealdolizációs átalakulásaival analóg módon fragmentálódhatnak. E reakció során az oxocsoporthoz képest α,β -helyzetben lévő szén-szén kötés bomlik fel.

A β -hidrox-oxovegyületek dealdolizálódási és a β -aminoketonok fragmentálódási készsége közti különbség jól értelmezhető a dealdolizáció lejátszódására javasolt mechanizmus szerint /11. ábra/. Az aminoketonok fragmentációs reakcióját a 16. ábrán tüntettük fel.



16. ábra

16. ábra: A β -/dimetil-amino/-ketonok fragmentációja

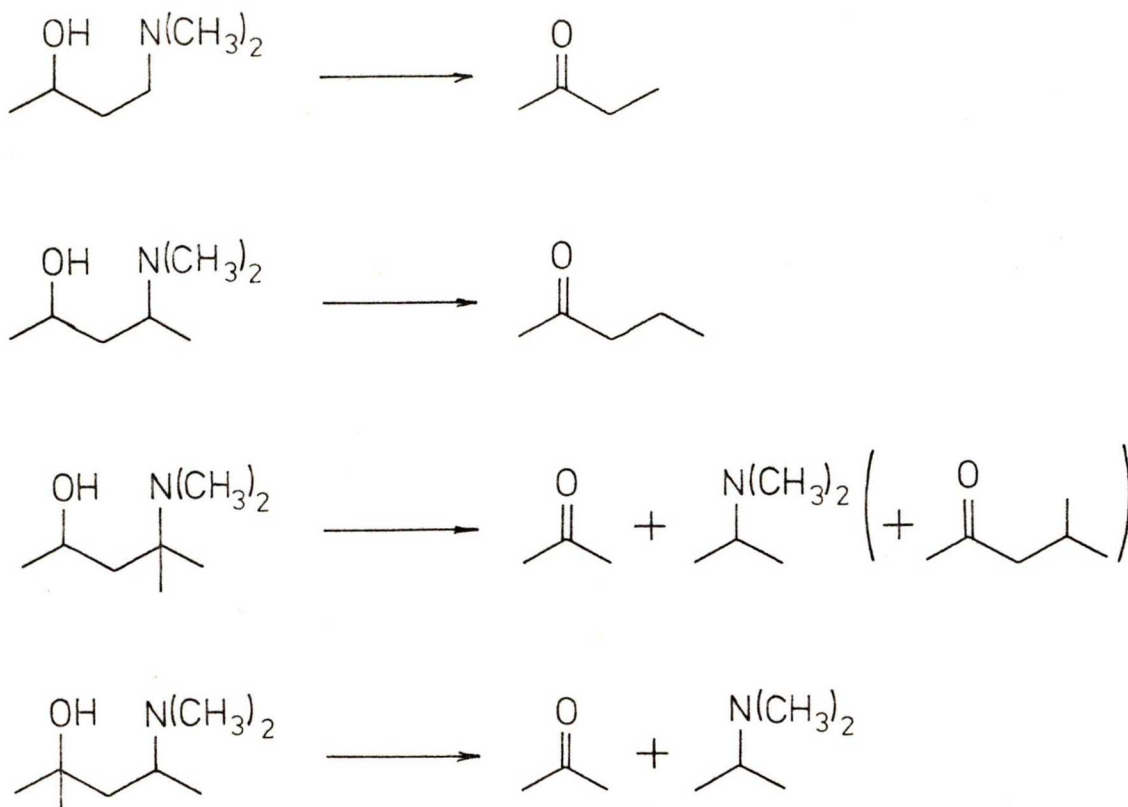
$\oplus$ = EPA-, $\ominus$ = EPD centrum

A 4-/dimetil-amino/-2-butanon esetében $R_1 = H$ és $R_2 =$ metilcsoport. A felülethez kötött hidrogénatomok a hidroxilcsoport dehidrogéneződéséből származnak.

Az ábrán feltüntetett felületi komplex esetében a fragmentációs reakció elektroneltolódásai megfelelnek a dealdolizációval kapcsolatban elmondottaknak, az átalakulás feltételei is hasonlóknak tekinthetők, ezért a kapcsolódó szubsztituensek hatásának is hasonlóknak kell lenniük. Ez azt jelenti, hogy azoknak a szubsztituenseknek, amelyek növelik a β -szénatom körül az elektronsűrűséget, illetve stabilizálják az α -szénatomon az átmeneti állapotban kialakulandó negatív töltést, fokozniuk kell az aminoketonok fragmentációs reakciókészségét.

/23. táblázat/

A szerkezet és fragmentálódási készség közti összefüggések alátámasztása végett elkészítettünk néhány aminoalkoholt, s meghatároztuk átalakulási irányukat /4.9./ /17. ábra/. A 4-/dimetil-amino/-2-pentanol 2pentanonná alakul, míg a 4-/dimetil-amino/-4-metil-2-pentanol, és a 4-/dimetil-amino/-2-metil-2-pentanol átalakulási terméke is főként aceton és N,N-dimetil-2-propilamin. Ez azt jelenti, hogy az elsőként említett aminoalkohol kismértékű fragmentálódás mellett, nagyrészt - a 4-/dimetil-amino/-2-butanolhoz hasonlóan - a kiindulási aminoalkohollal azonos szénvázsal rendelkező terméké alakítható. Az utóbbi két aminoalkohol pedig nagymértékben fragmentálódik.



17. ábra

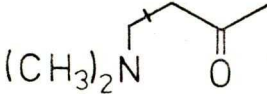
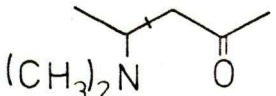
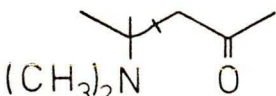
Néhány 1,3-aminoalkohol átalakulása L-1930/a katalizátoron

Az átalakulások termékösszetételére vonatkozó adatok mind a 4-/dimetil-amino/-2-pentanolból, mind a 4-/dimetil-amino/-4-metil-2-pentanolból dehidrogéneződéssel képződő aminoketonok esetében igazolják, hogy fragmentációjuk a 16. ábrán feltüntetett mechanizmus szerinti irányban megy végbe. Ezzel szemben a 4-/dimetil-amino/-2-metil-2-pentanol fragmentációs iránya ettől eltér. Ebben az esetben azonban a szerkezeti feltételek lehetetlenné teszik a dehidrogéneződést, a molekulában nem alakulhat ki oxocsoport.

A fragmentáció ebben az esetben úgy értelmezhető, hogy a 16. ábrán feltüntetett fragmentációs átmeneti komplexhez képest felcserélődnek az oxigén-, illetve nitrogénatomot tartalmazó funkcióscsoportok szerepei, vagyis az elektrópár akceptor centrumhoz az aminocsoport nitrogénatomja kapcsolódik, míg az elektrópár donor centrum a hidroxilcsoport hidrogénatomjával lép kölcsönhatásba. A fragmentáció 100%-os, mivel az aminoketon képződése gátolt, s így az előzőekben leírt, a kiindulási vegyülettel azonos szénvázsal bíró ketonhoz vezető reakciók nem játszódhatnak le.

A 17. ábrán bemutatott aminoalkoholok átalakulásait összevetve a megfelelő 1,3-diolok átalakulásaival /6,7/ nagyfokú hasonlóságot találhatunk közöttük. Ez kísérleti alátámasztását és általánosítását jelenti annak, hogy a dimetil-amino-csoport az e fejezet elején meghatározott értelemben a hidroxilcsoport analóg csoportjának tekinthető.

A β -/dialkil-amino/-ketonok fragmentációjára vonatkozóan az előbbiekben leírt 1,3-aminoalkoholok átalakulása alapján állítottuk össze az alábbi táblázatot /23. táblázat/.

VEGYÜLET	F
	0
	6
	78

23. Táblázat



23. Táblázat: β -/dialkil-amino/-ketonok fragmentálódása L-1930/a katalizátoron^{*}. A táblázat az egyes aminoketonok fragmentációs szelektivitását /F/ tartalmazza. $F=100./\text{fragmentálódó aminoketon}/\text{összes átalakuló aminoketon}/$. A vonallal áthuzott kötés bomlik fel a fragmentációs folyamatban.

A 23. táblázat a szisztematikusan változtatott szerkezet függvényében mutatják az R_1 csoportok hatását a β -/dimetil-amino/-ketonok fragmentációs reakciójára. A fragmentálódás modellje alapján megállapított törvényszerűségeknek megfelelően azt tapasztaltuk, hogy minél több metilcsoport kapcsolódik a dimetil-amino-csoportot hordozó szénatomhoz, annál nagyobb mértékű az aminoketonok fragmentációja.

Visszatérve a 4-/dimetil-amino/-2-butanon szelektív átalakulásának okaihoz, hasonlítsuk össze az említett vegyület és a 4-hidroxi-2-butanon dealdolizációs, illetve fragmentációs reakciójának felületi komplexumát /16, ill. 11. ábra/. Megállapíthatjuk, hogy az egyetlen, de meghatározó különbség az, hogy a 4-hidroxi-2-butanon hidroxil-csoportja helyett a 4-/dimetil-amino/-2-butanon molekulájában egy tercier aminocsoport van. A molekula két részre szakadásához vezető induktomer

^{*}Az adatok nem összevethetők a 20. táblázat adataival, mivel azok Cu/SiO_2 katalizátorra vonatkoznak. Ellenben, a 4-/dimetil-amino/-2-butanolra vonatkozó érték hozzávetőlegesen összehasonlítható a 22. táblázat 17-es kísérletének adataival.

elektroneltolódások az előbbi vegyület esetében egy alkoholát anion töltésének megszűnéséhez, míg az utóbbi esetben az aminocsoport nitrogénjén egy pozitív töltés kialakulásához vezet. Azt is észre kell vennünk, hogy a $C \rightarrow N$ kötés alapállapotú polározottságával ellentétes induktomer elektroneltolódással kell az aminoketonok fragmentációjakor számolnunk. A hidroxiketon esetében az induktomer elektroneltolódás iránya megegyezik a $C \leftarrow O^{\ominus}$ kötés alapállapotú polározottságával. Ha még figyelembe vesszük azt is, hogy általában a töltés szétválással járó reakciók nagyobb aktiválási energiát igényelnek, mint a töltés megszűnésével járók, nyilvánvalóvá válik, hogy a 4-dimetilamino-2-butanon a 4-hidrox-2-butanonénál kisebb fragmentációs reaktivitással rendelkezik.

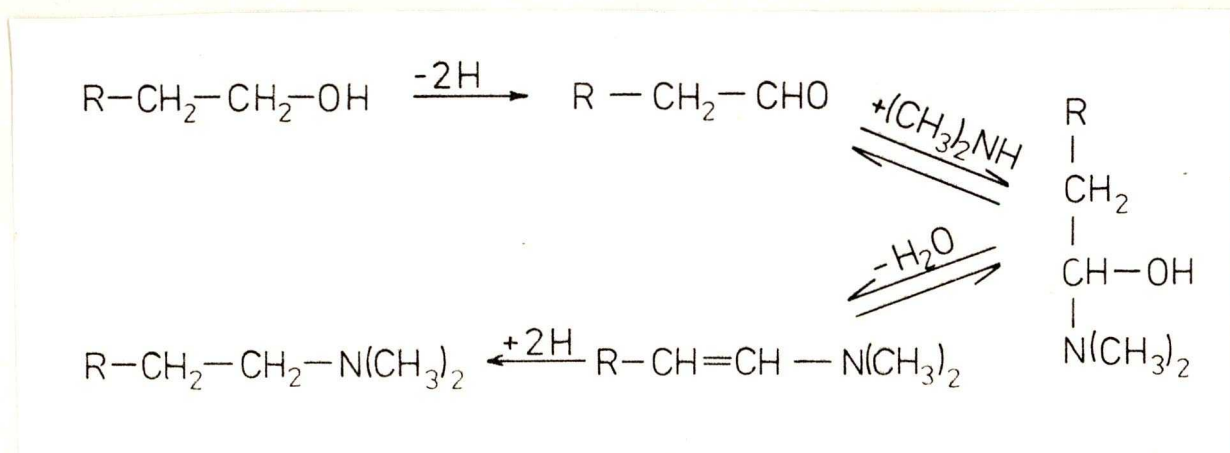
Az elmondottakat az alábbiakban foglalhatjuk össze: Az analóg modellvegyülettel végzett vizsgálatok eredményeként sikerült szelektív analóg reakciót találnunk, sikerült feltárnunk és magyaráznunk a megnövekedett szelektivitás okait. Az egyes modellvegyületek reaktivitásának összevetésével sikerült a β -hidrox-oxovegyületek dealdolizálódására föllállított mechanizmust analóg példával megerősítenünk.

5.3.2. 1,3-butándiol-dietyl-amin elegyek átalakulása

Ha az analóg modell tanulmányozásával nyert új ismeretek birtokában az 1,3-butándiol átalakulásának szelektivitását fokozni kívánjuk, az alábbiakat kell megfontolnunk

Már említettük, a dodekanol és dimetil-amin reakciójával

kapcsolatban, hogy alkoholokból aminok állíthatók elő-ebben az esetben N,N-dimetil-dodecil-amin /35/- heterogén katalitikus reakcióval. Ez az átalakulás általában hidrogénező-dehidrogénező katalizátorok hatására megy végbe. Különösen hatékonyak a króm-oxid tartalmú réz-oxid katalizátor bizonyult. Az L-1930 éppen ilyen. E reakció mechanizmusával kapcsolatban megállapították, hogy a 18. ábrán látható köztitermékeken át játszódik le /36,37/.



18. ábra

A heterogén katalitikus alkohol $\longrightarrow$ amin átalakulás reakció-sémája /36/

Észrevehetjük, hogy az 1,3-butándiolból képződő 3-hidroxibutanal hasonló reakciójával esetünkben 4-/dietyl-amino/-2-butanol képződik. Ez a vegyület pedig, előzetes vizsgálataink szerint 100 %-os szelektivitással butanonná alakítható. Így, ha az 1,3-butándiol és dietyl-amin keverékéből álló reakcióelegyünkben, az L-1930/a katalizátoron a 4-/dietyl-amino/-2-bu-

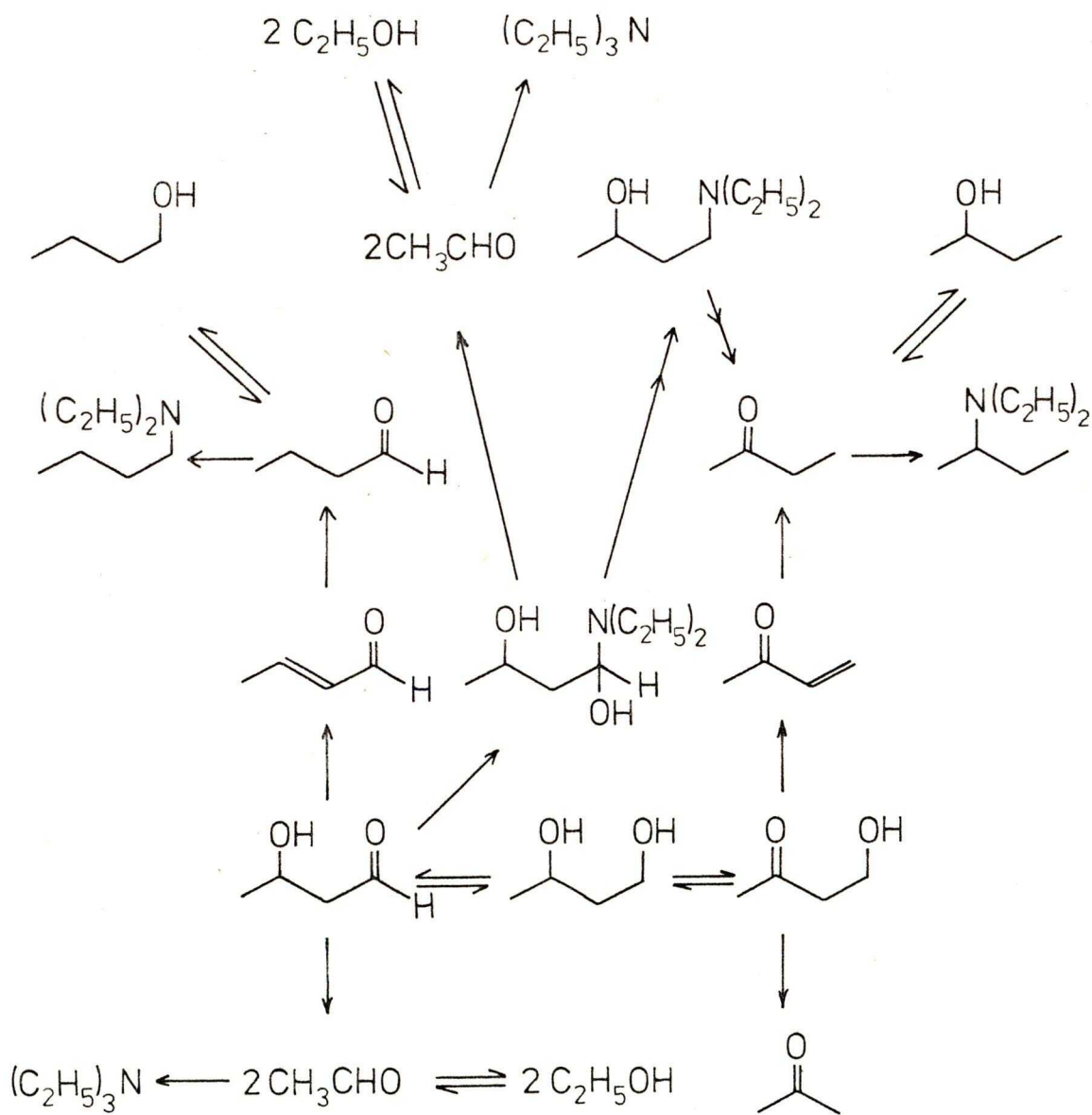
tanol képződése elég gyors a 3-hidroxi-butanal dehidratációjához, illetve dealdolizációjához képest, azt várhatjuk, hogy az említett aminoalkohol továbbalakulása révén, a butanon aránya a termékben növekedni fog mind az 1,3-butándiolból annak primer hidroxil-csoportjának dehidrogéneződésével kezdődő reakciósor termékeinek rovására, mind a 4-hidroxi-2-butanon dealdolizálódási termékével - az acetonnal - szemben /v.ö. 2. ábra és 19. ábra/. Másképpen fogalmazva, ez azt jelenti, hogy a melléktermékekké alakuló 3-hidroxi-butanal egy része így - az aminoalkohol köztiterméken át - butanonná alakítható. Az elmondottak alapján mind az S szelektivitásnak, mind az S_{C4}/S_D szelektivitások arányának növekednie kell.

Az 1,3-butándiol szekunder hidroxilcsoportjának dehidrogéneződésével képződő 4-hidroxi-2-butanon várhatóan kisebb mértékben alakul a fent tárgyalt reakcióhoz hasonló átalakulásban aminoalkohollá, mivel a ketonok karbonilcsoportja kevésbé polározott, mint az aldehideké, s így nukleofil reagensekkel - esetünkben dietil-aminnal - lassabban reagálnak /85/.

Természetesen számolnunk kell a butanon, illetve a butanal aminálódásával is. Kísérleti adataink szerint - mint később látni fogjuk - a butanon a butanalhoz képest valóban lényegesen kisebb mértékben alakul aminná.

Az elmondottakat a 19. ábra reakciósémája szemlélteti.

Elképzelésünk igazolására meghatároztuk az L-1930 katalizátoron a butándiol-dietil-amin elegyek átalakulásának termékösszetételét a hőmérséklet, a kiindulási elegy összetételének függvényében. A reakcióirányok jellemzésére meghatároztuk



19. ábra

1,3-Butándiol-dietilamin elegyek átalakulása

a megfelelő szelektivitásokat /15. táblázat/. A 12. és 13. táblázat adatai alapján számolt értékeket a 24. táblázat tartalmazza.

Kísérlet	Adagolt bután- diol dietil- amin elegyek mólará- nya	Hőmér- séglet /K/	Tér- se- bes- ség $10^{-8} \cdot \frac{m^3}{kg \cdot s}$	Kon- ver- zió %	S z e l e k t i v i t á s o k					
					P	S	P _{C4}	P _D	S _{C4}	S _D
33	1 : 2	443	160	100	27	71	21	6	67	4
34	1 : 2	473	150	100	26	70	11	15	62	8
35	1 : 2	493	160	100	38	62	14	24	52	10
36	1 : 2	523	180	100	37	63	10	27	51	12
37	2 : 1	443	170	97	37	63	28	9	58	5
38	1 : 1	443	160	99	35	65	29	6	60	5
33	1 : 2	443	160	100	27	71	21	6	67	4
39	1 : 4	443	160	96	25	75	21	4	70	5

24. Táblázat

Az 1,3-butándiol-dietil-amin elegyek átalakulása. Szelektivitások.

Az adatok alapján a következő észrevételeket tehetjük:

/1/ Az 1,3-butándiol - dietil-amin elegyek átalakulási terméke valóban azokat az anyagokat tartalmazza, amelyeket a 19. ábra reakciósémája alapján vártunk.



/2/ Nagy betáplálási sebesség esetén sikerült a termékben a 4-/dietil-amino/-2-butanont kimutatni /11. táblázat/.

/3/ A megfelelő termékarányokból kiderül, hogy a primer hidroxilcsoport lényegesen reaktívabb a szekundernél a hidroxilcsoport - dietil-amino-csoport cserereakcióban. /v.ö.: /butanal+1-butanol/ : /N,N-dietil-butilamin + N,N-dietil-2-buten-1-il-amin/ ill. /butanon + 2-butanol/ : /N,N-dietil-2-butilamin/ arányokat./

/4/ P értéke növekszik a hőmérséklettel.

/5/ A P_D/P_{C4} arány a hőmérséklettel gyorsabban nő, mint az 1,3-butándiol esetében /22. táblázat/, míg az S_D/S_{C4} arány körülbelül azonos ütemben növekszik.

/6/ A reakcióelegy dietil-amin-tartalmával növekszik az S, illetve az S_{C4}/S_D arány, míg a P_{C4}/P_D arányt - bár az adatok szórása nagy - úgy ítélhetjük meg, hogy az körülbelül állandó.

Ezeket a megfigyeléseket az alábbiakban értelmezzük.

Az a tény, hogy a reakcióelegy amintartalmának növekedésével az S és S_{C4}/S_D arány is növekszik /6/, hipotézisünkkel összhangban van, s azt igazolja, hogy a 3-hidroxibutanal $\longrightarrow$ 4-/dietil-amino/2-butanol $\longrightarrow$ butanon átalakulások valóban lejátszódnak. Ezt az is alátámasztja, hogy a reakcióelegyben 4-/dietil-amino/-2-butanon kimutatható volt /2/. A P_{C4}/P_D aránynak pedig függetlennek kell lennie a reakcióelegy összetételétől - s az is /6/ - hiszen az 3-hidroxibutanal dehidratációjának és dealdolizálódásának arányát az említett átalakulások nem befolyásolják.

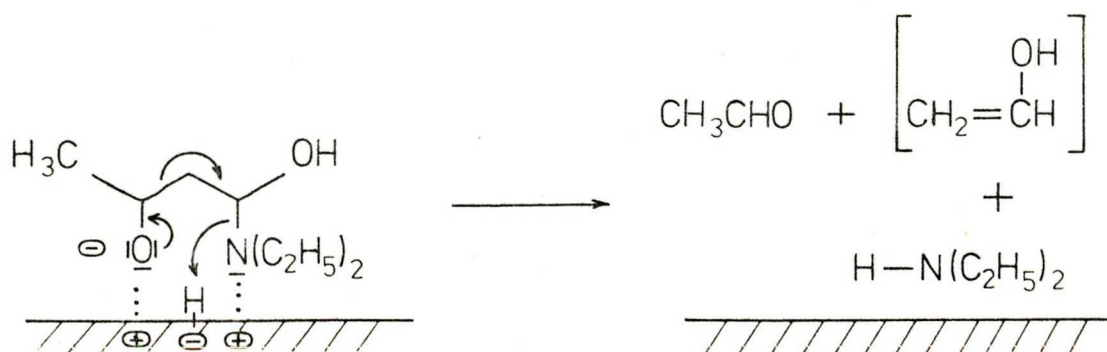
Az 1,3-butándiol-dietilamin elegyek átalakulásának változását a hőmérséklettel az aminoknak a dealdolizációra ki-

fejtett hatásával magyarázhatjuk.

Ismeretes, hogy alkil-aminok vizes közegben mind az aldol-kondenzációt /78/, mind a dealdolizálódást katalizálják /79/. A feltételezések szerint mindkét esetben a kiindulási anyagok és az amin reakciójából keletkező köztitermék a katalizisért felelős molekula. Ez a köztitermék lehet ketimin /78,80/, illetve 1,1-aminoalkohol /79,81/. Esetünkben az utóbbi jöhet számításba tekintettel arra, hogy a reakcióelegyünk szekunder amin tartalmaz. A homogén katalitikus reakciók alapján feltételezzük, hogy esetünkben is hasonló reakciók játszódnak le. Ennek jogosságát az is alátámasztja, hogy az alkoholok heterogén katalitikus aminálási reakcióiban számolnunk kell 1,1-aminoalkoholok szerepével /36,37/ /18. ábra/.

A butándiol-dietil-amin elegyek átalakulásakor a 3-hidroxibutanal meggyorsuló dealdolizációjával kell csak számolnunk, lévén a 4-hidroxi-2-butanon lényegesen kevésbé reaktív /3/.

Az említett irodalmak /36, 37/, s a már felírt dealdolizációs /11. és 16. ábra/ reakciók mintájára a 20. ábrán feltüntetett módon képzelhetjük el a 3-hidroxibutanalból képződő geminális aminoalkohol dealdolizálódását.



20. ábra: Az 1-dietilamino-butándiol-1,3 dealdolizálódása

Az eddigiekhez képest az a különbség, hogy az oxocsoport elektronvonzó hatását a geminális helyzetű elektronvonzó hidroxil-, és aminocsoport együttese veszi át, s a felülethez az aminocsoport kötődik kötetlen elektrópárjával.

Az 1,3-butándiol-dietil-amin elegyek a hőmérséklet emelkedésével a tiszta butándiolénál gyorsabban növekvő dealdolizációja úgy magyarázható, hogy figyelembe vesszük az 1-/dietil-amino/-1,3-butándiol szerepét a folyamatban. Kísérleti eredményeinket úgy értelmezhetjük, hogy a hőmérséklet növekedésével a 3-hidroxibutanal dealdolizációja a dietil-amin szerepének köszönhetően jobban gyorsul, mint ahogy azt a butándiol esetében tapasztaltuk. Ezért növekszik a P_D/P_{C4} arány a megfigyelt mértékben /5/. Ennek tudható be P szelektivitás viszonylagos növekedése is.

Összegezőképpen megállapíthatjuk, hogy az 1,3-butándiol, valamint a 4-/dimetil-amino/-3-butanol átalakulásának tanulmányozása és összehasonlítása alapján lehetőség nyílt az 1,3-butándiol átalakulása szelektivitásának kémiai úton történő befolyásolására. Az 1,3-butándiol-dietil-amin elegyekkel végzett kísérleteink alátámasztják előzetes elképzeléseinket: lehetséges heterogén katalitikus reakciók szelektivitását úgy befolyásolni, hogy új reaktáns adagolásával új, az eredetinel szelektivebb reakcióutat nyitunk. Esetünkben azonban azt kell megállapítanunk, hogy bár az 1,3-butándiol butanonná alakítása szempontjából sikerült kedvező szelektivitás növekedést elérni, és ez elvi jelentőségű, azonban ez a növekedés csak mérsékelt nagyságu.

5.4. Ketonok α -metil homológjainak előállítása

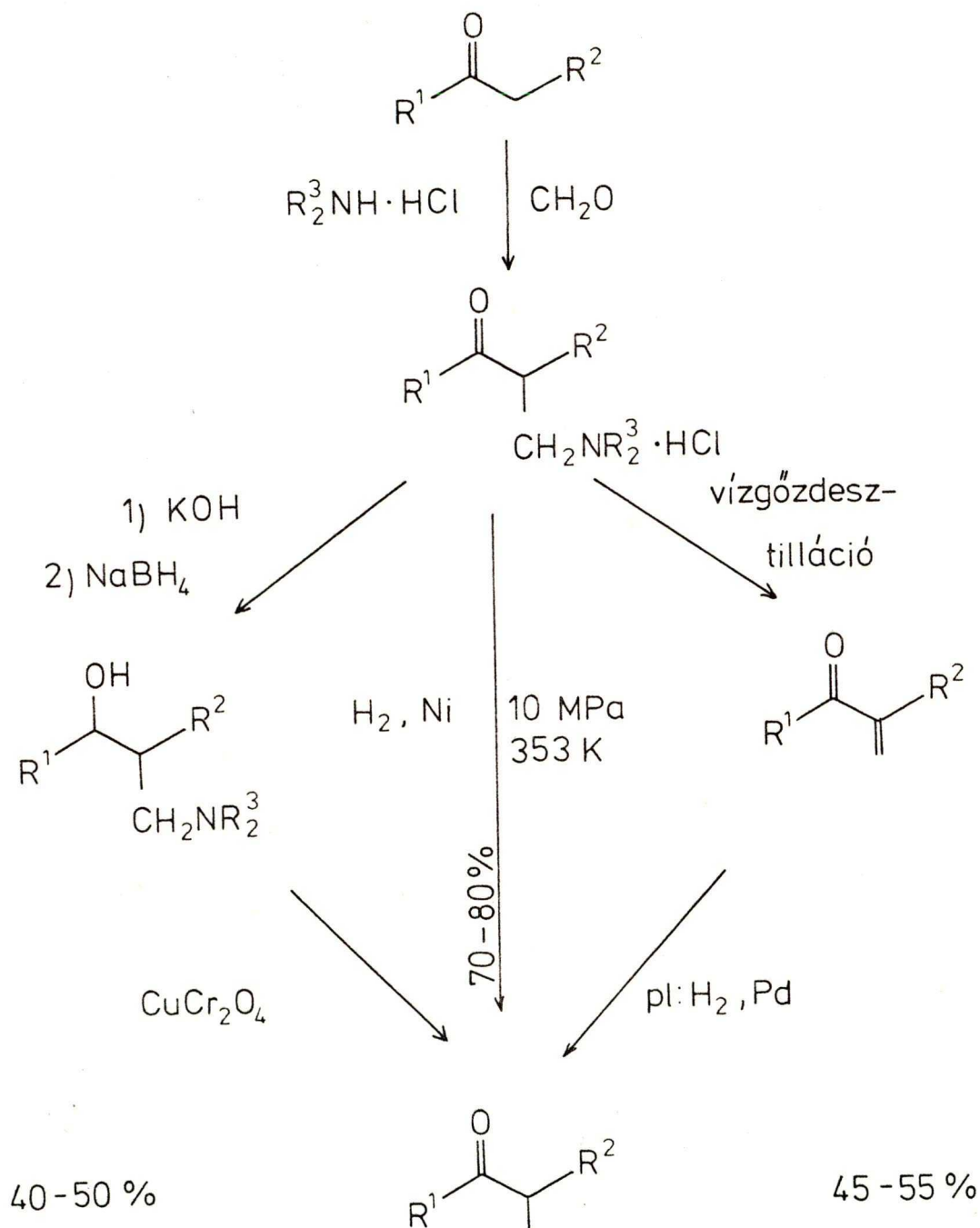
Mannich-reakció alkalmazásával

Az 1,3-aminoalkoholok heterogén katalitikus átalakulása-
inak tanulmányozása lehetővé tette számunkra, hogy a Mannich-
reakción alapuló ketonszintézisek új, az eddigieknél egyszerűbb
módon megvalósítható változatát dolgozzuk ki.

Az említett szintézisek első változata Mannich nevéhez
fűződik /26d/, amely szerint ketonok, formaldehid és szekun-
der aminok kondenzációjával előállítható β -/dialkil-amino/-
ketonok két lépésben a kiindulási vegyület α -metil homológ-
jává alakíthatók. Az eljárás alapja az, hogy a β -/dialkil-amino/-
ketonok hidrokloridjai könnyen készíthetők eliminációs reak-
cióra, és az így előállítható α,β -telítetlen ketonok pedig a
megfelelő telített ketonokká hidrogénezhetők /21. ábra/.

Erről a szintézisutról azóta számos adat gyűlt össze
/25,26a,27/. Az eliminációs lépés általában 50-60 %-os kiter-
meléssel valósítható meg, csak kedvező esetben lehet a 70%-ot
megközelíteni. Ennek oka az, hogy a szokásos reakciókörülmények
közt /vizgőzdesztilláció, szárazlepárlás/ az α,β -telítetlen
ketonok részben dimerizálódnak, polimerizálódnak, illetve
aldol-típusú kondenzáció szerint is reagálhatnak /26a/.

Az α,β -telítetlen ketonok hidrogénezése jó, mintegy
85-95 %-os termeléssel valósítható meg /82/, s így a Mannich-
bázis általában 45-55 %-os, jó esetben 60-65 %-os termeléssel
alakítható a homológ ketonná.



21. ábra

α -metil homológ ketonok szintézise.

R^1 = alkil-, aril-; R^2 = H, alkil-; R^3 = alkilcsoport

A β -/dialkil-amino/-ketonok más módon is a kívánt végtermékké alakíthatók. Az α,β -telítetlen ketonok fent említett előállításakor fellépő mellékreakciók elkerülése végett eljárást dolgoztak ki a β -/dialkil-amino/-ketonok közvetlen, nagy nyomáson történő katalitikus hidrogénezésére, amely egy lépésben 70-80 %-os termeléssel adja a kívánt α -metil-ketont/38,39/21. ábra/.

Eljárásunk a 4-/dimetil-amino/-2-butanolnak az 5.3.1. fejezetben ismertetett átalakulásán alapul /15. ábra/. Ez az átalakulás azért alkalmas szintetikus eljárás kidolgozására, mert egyrészt - mint már említettük - az átalakulás szelektivitása 100%-os, másrészt a kiindulási aminoalkohol egyszerű módon - a megfelelő keton Mannich-reakciójával előállított β -/dialkil-amino/-keton nátrium-/tetrahydrido-borát/III//--mal végrehajtott redukciójával - állítható elő.

Észrevehetjük, hogy a katalizátor felületén a Mannich javasolta reakciót lépései játszódnak le azzal a különbséggel, hogy a kiindulási alkohol hidroxilcsoportjának dehidrogéneződése során felszabaduló hidrogén teszi lehetővé, hogy az utolsó lépésben az α,β -telítetlen keton hidrogéneződése is megtörténjen.

Az elmondottak alapján azt tűztük ki célunknak, hogy minél egyszerűbb technikai megvalósítás mellett a lehetőségek szerinti legjobb kitermeléssel állítsuk elő célvegyületeinket.

Módszerünk szerint tehát a Mannich-reakcióval előállított megfelelő β -/dialkil-amino/-ketont nátrium /tetrahydridoborát /III//--mal 1,3-aminoalkohollá redukáljuk, s ezt az előzőekben

ismertetettek szerint, heterogén katalitikus reakcióval a kiindulási keton α -metil homológjává alakítjuk.

Eljárásunkat különböző szerkezetű 1,3-aminoalkoholok esetében először a 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulásának tanulmányozásához használt L-1930/a katalizátorral próbáltuk ki /4.12/ /17. táblázat/. Az eredményekből kitűnik, hogy a 3-pentanonból előállítható 2-/dimetil-amino-metil/-3-pentanol, és a propiofenonból készíthető 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol kivételével, az előzőekben körvonalazott és a kísérleti részben részletesett eljárással valóban jó termeléssel állíthatunk elő ketonokat. A kivételként említett vegyületek kisebb reaktivitásuk következtében azonos körülmények közt csak kisebb konverzióval alakíthatók a kívánt célvegyületekké, s ez az oka az ezeknél tapasztalt kisebb kitermelésnek.

Tekintettel arra, hogy az L-1930/a katalizátor viszonylag bonyolult előkezelést igényel, kísérletet tettünk arra, hogy olyan katalizátort keressünk, amely alkalmazása esetén ez elkerülhető. Az L-1930 katalizátor összetétele alapján az ahhoz hasonló összetételű réz-kromit-katalizátorra /54/ esett a választásunk. E katalizátor esetében nincs szükség hidrogénáramban végzett aktiválásra, ugyanakkor az 1,3-aminoalkoholok átalakítása szempontjából kellően aktívnek bizonyult.

A réz-kromit-katalizátor alkalmazása nagy mértékben egyszerűsítette az eljárást, ugyanis így nincs szükség átáramlásos reaktorra; a reakció megvalósítható egyszerű desztilláció, illetve reflux formájában. Az előbbi esetben az aminoalkoholt és a katalizátort tartalmazó reakcióelegyből a termék

egyszerűen kidesztillálható, s ha a termék forráspontja elég, magas - 473 K fölött van - a reakció a kiindulási vegyület s a katalizátor elegyének refluxáltatásával is megvalósítható /4.12/. /A reakcióelegy hőmérsékletét feltétlen 473 K felett kell tartani, ugyanis az átalakulás első lépése a dehidrogéneződés ennél alacsonyabb hőmérsékleten nem játszódik le./

A 25. táblázat foglalja össze az utóbbi technikával megvalósított szintézisek eredményeit.

A táblázatban feltüntetett adatokból, illetve azoknak és a 17,18. táblázatok adatainak összevetéséből arra következtethetünk, hogy a réz-kromit-katalizátor az L-1930 katalizátorhoz hasonlóan felhasználható különféle 1,3-aminoalkoholok ketonokká alakítására. A kitermelésekről általában elmondhatjuk, hogy az aminoalkohol $\rightarrow$ keton átalakulás 40-80 %-ban adja a célvegyületet, s ha az aminoketonok aminoalkoholokká történő redukciójának hatékonyságát is figyelembe vesszük, az eljárás végső kitermelését 40 és 50 % közt adhatjuk meg /21. ábra, 25. táblázat/.

Azt is észre kell vennünk, hogy a 4-/dimetil-amino/-2-butanol, valamint a 2-/dimetil-amino-metil/-ciklopentanol konverziója a többi aminoalkohol átalakításával azonos körülmények közt, azokhoz képest kisebb, mint az L-1930 katalizátoron szintén hasonló körülmények közt.* A 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol mindkét esetben csak részleges át-

*A 2-/dimetil-amino-metil/-3-pentanol réz-kromit-katalizátoron is valamelyest kisebb reaktivitásúnak bizonyult, mint a többi aminoalkohol. A reakció csak 6 óra alatt vált teljessé az általában elégséges 2 órával szemben.

Kiindulási keton	Aminoalkohol	Termék	Reakció- idő /óra/	Kitermelés %/	
				AA→K	AK→K
Aceton	4-piperidino-2-butanol /XX/	etil-metil-keton	2	40	21
3-pentanon	2-metil-1-piperidino-3-pentanol /XXII/	2-metil-3-pentanon	6	53	40
Ciklopentanon	2-/dimetil-amino-metil/-ciklopentanol /XXIII/	2-metil-ciklopentanon	24	30	18
Ciklohexanon	2-/dimetil-amino-metil/ciklohexanol /XXV/	2-metil-ciklohexanon	2	87	52
Cikloheptanon	2-/dimetil-amino-metil/-cikloheptanon /XXVI/	2-metil-cikloheptanon	2	52	35
Acetofenon	3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanol /XXVII/	propiofenon	2	81	45
Propiofenon	3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol /XXVIII/	2-metil-propiofenon	24	37	26

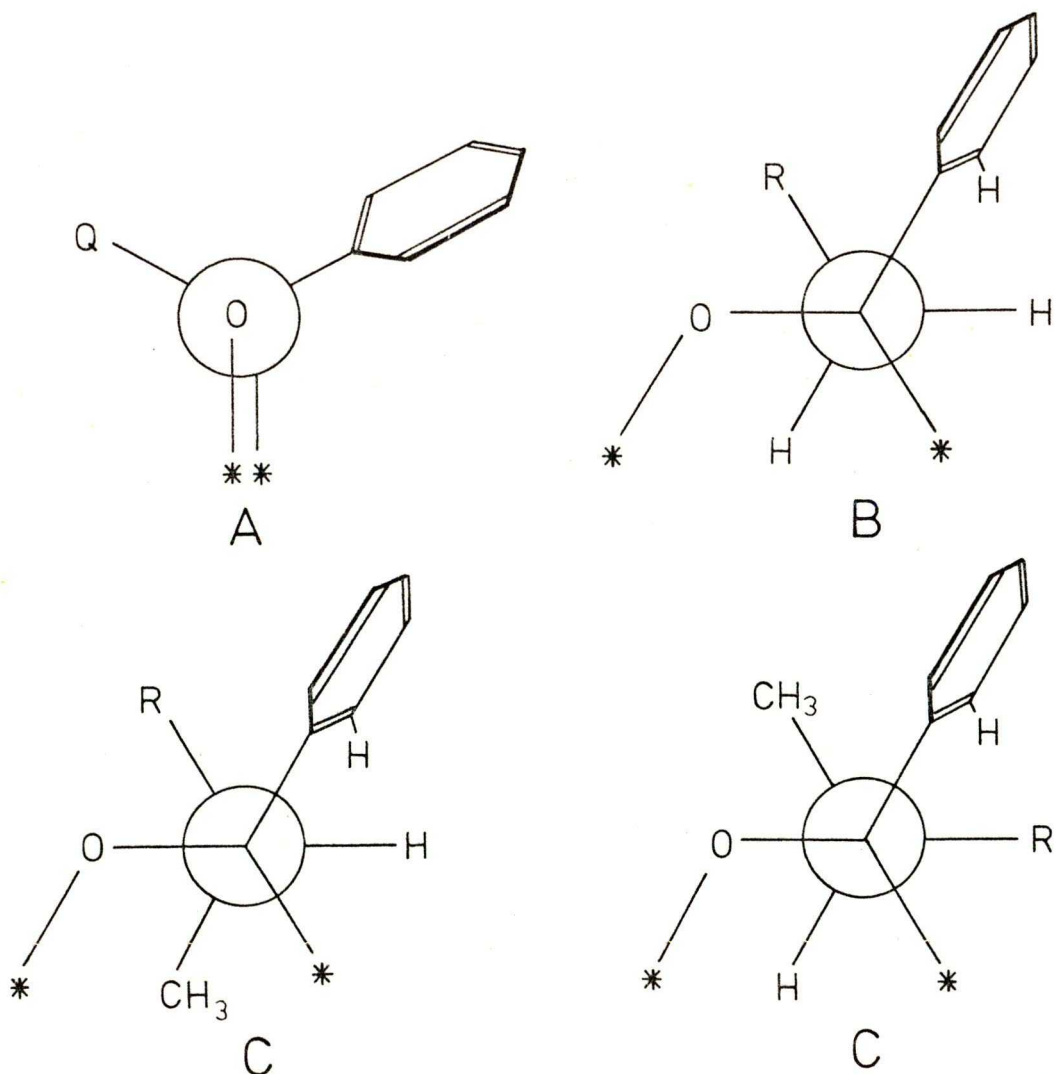
25. Táblázat: α-metil homológ ketonok szintézise

Rövidítések: AA=aminoalkohol; K=a termék keton; AK=aminoketon

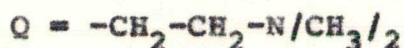
alakulást szenvedett, ami azt jelenti, hogy ennek okát a molekula szerkezetében kell keresnünk.

A 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol esetében az alacsony konverzióért, s ezzel együtt a kis kitermelésért, végeredményben a 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanolhoz képest kisebb reaktivitásért szterikus okok felelősek.

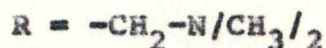
Az említett két vegyületnek a katalizátor felületén történő adszorpciójakor kialakuló, a dehidrogéneződés szempontjából a legkedvezőbb konformációt tüntettük fel a 22. ábrán. Ezek megállapításakor a molekulák Dreiding modelljeinek tanulmányozása során az alábbiakat vettük figyelembe. 22. ábra:



22. ábra: A: A 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanol illeszkedése a katalizátor felületéhez.



B: A 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanol illeszkedése a katalizátor felületéhez.



C: A 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol illeszkedése a katalizátor felületéhez. $R = -CH_2-N/CH_3/2$

* =aktiv centrum.

A reakció feltétele, hogy a dehidrogéneződés során az átmeneti komplexumnak megfelelő adszorbeált komplex illeszkedését a felülethez a felület felé irányuló atom, vagy atomcsoport ne akadályozza^{/1/}. Az adszorbeált komplex /86/ szerint úgy képzelhető el, hogy a dehidrogéneződéskor távozó hidrogén-atomokat eltávolítjuk a molekulából, és a felszabaduló vegyértékek, s a felület aktiv centrumai közt kötéseket feltételeztünk. /1/ következménye, hogy a fenil-csoport a lehetőségek szerint a felülettel párhuzamosan helyezkedik el /2/ /22. ábra/. Az aromás elektronszextett és a felület közt kötés létesülhet.

A fenilcsoport helyzetéből adódóan, annak 2'-helyzetben lévő hidrogénatomja a molekula C-2 szénatomjának szubsztituensei felé irányul. Ennek következtében az a konformáció, amelyben a C-2 szénatom metil-csoportja és a C-3 metilén-csoport közrefogja az említett hidrogénatomot, térbelileg tul-

zsufolt állapot. Ez azt jelenti, hogy a dehidrogéneződés szempontjából kedvező elrendeződés esetén egyszerre csak az egyik nagy térkitöltésű csoport kerülhet a 2'-hidrogénatom közelébe /3/. A dimetil-amino-csoportnak és a C-2 szénatom metil-szubsztituensének lehetőség szerint ugyancsak egymástól távol kell elhelyezkednie. Azt is valószínűsíthetjük, hogy az amino-csoport nitrogénatomja kötetlen elektronpárja révén kötődik a felülethez.

A 22. ábrán azt kívántuk szemléltetni, hogy a 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanol esetében van olyan konformáció, amely a reakció fenti feltételeit kielégíti. A 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol esetében ellenben valamennyi feltétel egyidejűleg nem teljesülhet. A 22. ábrán az utóbb említett vegyület adszorbeált molekulájának azt a konformációját tüntettük fel, amelyik eleget tesz a fent említett szabályok közül a másodiknak és a harmadiknak. Így a molekula olyan elrendeződésű lesz, hogy az első pontban foglaltak nem teljesülhetnek. A C-2 szénatomhoz kapcsolódó nagy térkitöltésű csoportok közül az egyiknek a felület felé kell irányulnia. Ha az első feltételnek eleget tevő konformációt vizsgáljuk, akkor azt tapasztaljuk, hogy ez a /3/ pontban leírt tulzsufolt konformáció létrejöttéhez vezet.

Mindezek azt jelentik, hogy a dehidrogéneződés átmeneti állapotának kialakulásához a 3-/dimetil-amino/-1-fenil-2-metil-1-propanol esetében a fent leírt térbeli gátlás leküzdéséhez szükséges energiával többre van szükség, mint a 3-/dimetil-amino/-1-fenil-1-propanol esetében. Így megállapíthatjuk, hogy végső

soron szterikus gátlás miatt csökken az előbbi aminoalkohol esetében az átalakulás első lépésének, a dehidrogéneződésnek a sebessége, s ezért csökken a reaktivitása.

A fent tárgyalt két aminoalkohol esetében tehát a reaktivitásbeli különbségek végső soron szterikus okokra vezethetők vissza.

Hasonló jelenség figyelhető meg a 2-metil-fenonok esetében, ugyanis a C-2 szénatomon lévő metilcsoport szterikusan gátolja a molekula szénhidrogénné történő hidrogénezését /83/.

Az α -metil homológ ketonok szintézisére kidolgozott eljárásunkról összegzésképpen a következőket állapíthatjuk meg:

A vizsgált aminoalkoholok a 4-/dimetil-amino/-2-butanol átalakulásához hasonlóan a kiindulási vegyülettel azonos szénvázal rendelkező telített ketonokká alakulnak. Tekintettel arra, hogy különböző szerkezetű ketonok, illetve a nekik megfelelő aminoalkoholok átalakítására alkalmas a módszerünk, azt általánosan alkalmazható eljárásnak tekinthetjük.

Megállapíthatjuk, hogy eljárásunk hozzávetőlegesen olyan kitermeléssel valósítható meg, mint a Mannich által leírt szintézis, de egyszerűbben kivitelezhető: vizgőzdesztilláció, illetve katalitikus hidrogénezés helyett egyszerű desztillációt alkalmazunk, a redukciót pedig kényelmesen nátrium-/tetrahidridoborát/III/-mal hajtjuk végre.

Ami a másik szintézisutat, a β -/dialkil-amino/-keton hidrokloridok hidrogénezését illeti, látható, hogy az jobb eredménnyel valósítható meg /21. ábra/ /38,39/. Mivel azonban ez a reakció nagy nyomáson, autoklávban játszódik le, módszerünk

egyszerűségénél fogva előnyösebb megoldást jelent.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A JATE Szerves Kémiai Tanszékén folyó organikus katalízis kutatások során vizsgálták különböző, oxigén atomot tartalmazó vegyületek heterogén katalitikus reakcióit.

Ismeretes, hogy az egyik vizsgált vegyületcsoport, a kétértékű alkoholok, szerkezetüktől függően több fő reakcióirány szerint alakulhatnak át, s ezek az átalakulások többnyire egymás mellett mennek végbe. Ez felvetette az átalakulások szelektivitásának problémáját.

A jelen dolgozatban az 1,3-butándiol átalakulásának szelektivitásával kapcsolatos eredményeket ismertetjük. Célkitűzésünk, hogy tanulmányozzuk különböző hordozós katalizátorok, valamint a reakciókörülmények hatását a reakcióirányokra. A reaktivitását tekintve az 1,3-butándiolhoz hasonló 4-/dimetil-amino/-2-butanol katalitikus reakciójának tanulmányozásával az átalakulás mechanizmusának egyes részleteit kívántuk feltárni. Kísérletet tettünk arra, hogy az 1,3-butándiol átalakulásának szelektivitását kémiai uton megváltoztassuk.

Az eredmények a következőkben foglalhatók össze.

1./ Meghatároztuk az 1,3-butándiol átalakulásának irányait jellemző szelektivitásokat hét különböző katalizátoron. Eredményeink alapján az ismert átalakulást általánosítottuk hordozós fémkatalizátorok szélesebb körére.

2./ Az alkalmazott katalizátorok hatásuk szerint két csoportra oszthatók. A szilícium-dioxid hordozós fém-katalizátoroknál aktívabbak és szelektívebbek a fém-oxid tartalmu réz-katalizátorok mind az 1,3-butándiol dehidrogénezése, mind az 1,3-butándiol négy szénatomos oxo-vegyületté átalakítása tekintetében.

3./ Értelmeztük a különböző β -hidroxí-ketonok dealdolizálódási készségét szerkezetük függvényében. Kimutattuk a molekula elektronszerkezeti sajátosságainak szerepét, annak heterogén katalitikus reaktivitásának meghatározásában.

4./ Megállapítottuk, hogy az 1,3-butándiol átalakulási irányainak arányai nem függenek a térsebességtől.

5./ Elemeztük a folyamat szelektivitásának változását a hőmérséklettel. Következtetéseket vontunk le az egyes rész-folyamatok szelektivitásának hőmérsékletfüggéséből.

6./ Vizsgáltuk a 4-/dimetil-amino/-2-butanol katalitikus átalakulását L-1930 katalizátoron. Megállapítottuk, hogy ez a vegyület szelektíven butanonná alakul. Leírtuk az átalakulás mechanizmusát, feltártuk a nagy szelektivitás okait.

7./ Vizsgáltuk és leírtuk különböző szerkezetű 1,3-amino-alkoholok átalakulási irányait.

8./ Értelmeztük különböző β -/dimetil-amino/-oxovegyületek fragmentációs reaktivitásbeli különbségeit.

9./ Kísérletet tettünk az 1,3-butándiol butanonná alakításának szelektív megvalósítására, úgy, hogy megfelelő reaktáns adagolásával "in situ" olyan közti terméket hoztunk létre, amely szelektíve alakul a célvegyületté. Eredményeink

azt bizonyítják, hogy az átalakulás szelektivitása ilyen módon valóban befolyásolható. Az elért szelektivitás növekedés azonban mérsékelt, ezért csak elméleti jelentőségű.

10./ A primer helyzetű dimetil-amino- és szekunder hidroxil-csoportot tartalmazó 1,3-aminoalkoholok szelektív átalakulása telített ketonokká lehetővé tette, hogy olyan szintetikus eljárást dolgozzunk ki, amellyel ketonokból - a Mannich-reakció felhasználásával - azok α -helyzetben metilcsoporttal szubsztituált homológjait állíthatjuk elő.

7. IRODALOM

- 1 BARTÓK, M., MOLNÁR, Á.: Acta Phys et Chem. Szeged
18, 207 /1972/
- 2 BARTÓK, M., MOLNÁR, Á.: Acta Chim. /Budapest/ 78, 305 /1973/
- 3 BARTÓK, M., MOLNÁR, Á.: Kém. Közl. 45, 335 /1976/
- 4 MOLNÁR, Á., BARTÓK, M.: Acta Chim. /Budapest/ 89, 393 /1976/
- 5 MOLNÁR, Á., BARTÓK, M.: React. Kinet. Catal. Lett.
3, 421 /1975/
- 6 MOLNÁR, Á., BARTÓK, M.: React. Kinet. Catal. Lett.
3, 315 /1975/
- 7 MOLNÁR, Á., BARTÓK, M.: React. Kinet. Catal. Lett.
4, 425 /1976/
- 8 SUJKIN, N.I., BARTÓK, M., KARAHANOV, R.Á., SOSZTAKOVSKIJ,
SZ.N.: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 124 /1963/
- 9 WINEFIELD, M.E.: Catalysis, Vol VII. /Ed.: Emmett, P.H./
Reinhold, New York, 1960
- 10 REPPE, W., et al.: Ann. 596, 80, 158 /1955/
- 11 LARKIN, D.R.: J. Org. Chem. 30, 335 /1965/
- 12 U.S. Pat.: 2.251.835 /1941/, C.A.: 35, 7421 /1941/
- 13 SCHMOYER, L.F., CASE, L.C.: Nature 187, 592 /1960/
- 14 BARTÓK, M., TÖRÖK, I., SZABÓ, I.: Acta Chim. /Budapest/
76, 417 /1973/
- 15 SUJKIN, N.I., APJOK, J., BARTÓK, M., BELSZKIJ, I.F.,
KARAHANOV, R.A.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZr, Szer. Him.
1964, 746
- 16 SUJKIN, N.I., BELSZKIJ, I.F., KARAHANOV, R.A., KOZMA, B.,
BARTÓK, M.: Acta Phys et Chem. Szeged 9, 37 /1963/
- 17 SUJKIN, N.I., BELSZKIJ, I.F., KARAHANOV, R.A., KOZMA, B.,
BARTÓK, M.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZr, Szer. Him. 1964, 747

- 18 APJOK, J., BARTÓK, M., KOVÁCS, K.: Acta Chim. /Budapest/
69, 445 /1971/
- 19 APJOK, J., BARTÓK, M.: Acta Chim. /Budapest/ 72, 281 /1972/
- 20 BARTÓK, M., APJOK, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged
21, 49 /1975/
- 21 SATAKE, K., AKOBARI, S.: J. Chem. Soc. /Japan/ 70, 84 /1949/
- 22 MOLNÁR, Á.: Kandidátusi értekezés, 1978
- 23 MOLNÁR, Á., SIROKMÁN, G., BARTÓK, M.: Acta Chim. /Budapest/
/Közlésre elfogadva 1980. márc. 4./
- 23a SIROKMÁN, G., MOLNÁR, Á.: 1,3-Butándiol átalakulása hordozós fémkatalizátorokon. Előadás: Ifjú kémikusok Köre III. Tudományos Szimpóziuma, Szeged /1979 okt. 2-3./
- 24 EADON, G., SHIEKH, M.Y.: J. Amer. Chem. Soc. 96, 2288 /1974/
- 25 BARTON, D., OLLIS, W.D., et al.: Comprehensive Organic Chemistry, Vol. I. 1071. Pergamon Press Oxford, 1979
- 26a HOUBEN-WEYL: Methoden der Organische Chemie, Ketone III, Band 7, teil 2c, 2124. Georg Thime Verlag Stuttgart /1977/
- b PATAI, S.: The Chemistry of the Amino Group, 432 Interscience Publ. London /1968/
- c MANNICH, C., HEILNER, G.: Berichte 55, 356 /1922/
- d MANNICH, C., LAMMERING, D.: Berichte 55, 3510 /1922/
- e MANNICH, C.: Berichte 74, 554 /1941/
- 27 Organic Reactions, Vol. 1., 318, John Wiley et Sons, Inc. New York /1949/
- 28 KARPEJSZKAJA, E.I., FERANTOV, V.A., TOLSZTOPJATOVA, A.A., BALANDIN, A.A.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZR, Szer. Him.
1968, 1508

- 29 KARPEJSZKAJA, E.I., KUKUSKIN, JU.N., TROFIMOV, V.A.,
RATNER, I.D., SASKIN, D.P.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZR, Szer.
Him. 1974, 338
- 30 KARPEJSZKAJA, E.I., JAKOVILJEV, I.R.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZR,
Szer. Him. 1974, 344
- 31 BARBY, D., HASIAK, B.: Bull. Soc. Chim. France 1975, 2315
- 32 GLACET, C., BARBY, D., HASIAK, B.: Comptes Rendus 280,
677 /1975/
- 33 VENOT, A., GLACET, C.: Comptes Rendus 273, 718 /1975/
- 34 JOULE, J.A., SMITH, G.F.: Osznovi himii geterociklicsesz-
kih szojegyinyenyij, 159
Izdatyelsztvo "Mir"., Moszkva
1975
- 35 BAIKER, A., RICHARZ, W.: Helv. Chim. Acta 61, 3, 1169 /1978/
- 36 BAIKER, A., RICHARZ, W.: Tetrahedron Letters 1977, 1937
- 37 KLJUJEV, M.B., HIDEKEL, M.L.: Uszpehi Himii 49, 29 /1980/
- 38 U.S. Pat. 2.778.853 /1957/, C.A. 52, P 20721 /1958/
- 39 SCHULTZ, E.M., BICKING, J.B.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 1128
/1953/
- 40 BARTÓK, M., KOZMA, B.: Acta Phys et Chem. Szeged 9, 116 /1963/
- 41 SPAETH, E.C., GEISSMAN, T.A., JACOBS, T.I.: J. Org. Chem.
11, 401 /1946/
- 42 WILDS, A.L., SHUNK, C.H.: J. Amer. Chem. Soc. 65, 469 /1943/
43 Org. Synth. Coll. Vol. IV. 281 /1963/
- 44 STUTSMAN, P.S., ADKINS, H.: J. Amer. Chem. Soc. 61, 3306 /1939/
45 Organikus, 208, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967
- 46 FOUQUEY, C., JACQUES, J., AGIOLINI, L., TRAMONTINI, M.:
Tetrahedron 1974, 30, 2801
- 47 YOUNG, W.G., WEBB, I.D., GOERING, H.L.: J. Amer. Chem. Soc.
73, 1080 /1951/

- 48 SPIALTER, L., PAPPALARDO, J.A.: J. Org. Chem. 22, 840, /1957/
49 DILLEN, VAN, J.A., DEUS, J.W., HERMANE, L.A.M., MEIJDEN,
VAN DER, J.: The Sixth International Congress on Catalysis,
London, 1976 PAPERS B 1 - B 51, B 7
50 BORODIN, V.N.: Zhur. Fiz. Him. 51, 928 /1977/
51 BARTÓK, M., FÉNYI, S.: Acta Phys. et Chem. Szeged 12, 157
/1958/
52 NOTHEISZ, F., ZSIGMOND, Á.G., BARTÓK, M.: React. Kinet. Catal.
Lett. 6, 481 /1977/
53 HORAK, V., MICHL, J., ZUMAN, P.: Tetrahedron Lett. 1961, 744
54 Org. Synth. Coll. Vol. II. 142 /1943/
55 KEMBALL, C.: Selectivity and Poisoning, CATALYSIS, 81
Progress in Research, Published in coordination
with NATO Scientific Affairs Division by
Plenum Press. London and New York. Edited by
F. BASOLO, R.L. BURWELL, Jr. /1973/
56 NEWHAM, J., BURWELL, R.L., Jr.: J. Amer. Chem. Soc. 86, 1179
/1964/
57 BALANDIN, A.A., TÉTÉNYI, P.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR,
113, 1090 /1957/
58 NOLLER, H., KLADIG, W.: Catal. Rev.-Sci. Eng. 13, 149 /1976/
59 NOLLER, H., THOMKE, K.: J. Molec. Catal. 6, 375 /1979/
60 THOMKE, K.: Z. Physik. Chem. Neue Folge 107, 99 /1979/
61 THOMKE, K.: Z. Physik. Chem. Neue Folge 106, 225 /1977/
62 THOMKE, K.: Z. Physik. Chem. Neue Folge 106, 295 /1977/
63 PINES, H., MANASSEN, J.: J. Advan. Catalysis 16, 49, /1966/
64 KRZYWICKI, A., MARCZEWSKI, M., MALINOVSKI, St.:
Heterogeneous Catalysis. Proceedings of the Fourth
International Symposium. Part 2. 319. Várna, 1979 október 2-5.

- 65 PATAI, S.: The Chemistry of the Hydroxyl Group Vol. II. 665
Interscience Publ. London /1971/
- 66 SZÁNTAY, CS.: Elméleti Szerves Kémia, 290, Műszaki Könyv-
kiadó /1975/
- 67 MARCH, J.: Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms
and Structure, 692, McGraw-Hill Book Company,
New York /1968/
- 68 Ugyanott 772
- 69 HENDRICKSON, J.B., CRAM, D.J., HAMMOND, G.S.: Organic
Chemistry /third Edition/ 445, 532. McGraw-Hill
Book Company, New York /1970/
- 70 NONDEK, L., MÁLEK, J.: Collection 44, 2384 /1979/
- 71 BARTÓK, M., MOLNÁR, Á.: Kém. Közl. 45, 425 /1976/
- 72 ROJTER, V.A.: Kataliticeszkije szvojsztva vesesztvo
I. 569, 594, 1209, 1218 /1968/
II. /1975/ III. /1976/
Nauka Dumka, Kiev
- 73 SZABÓ, Z.: Kontakt katalizis 338., Akadémiai könyvkiadó,
Budapest
- 74 BURWELL, R.L., Jr., HALLER, G.L., TAYLOR, K.C., READ, J.F.:
Advan. Catalysis, 20, 1 /1969/
- 75 BURWELL, R.L.: General Survey, CATALYSIS, 51.
V.ö.: az /55/ irodalmat.
- 76 KOKES, R.J.: The nature of Active Sites, CATALYSIS, 81.
V.ö.: az /55/ irodalmat.
- 77 DOLGOV, B.N.: Katalizis a szerves kémiában 272, 319.
Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1961.
- 78 Organic Reactions Vol. 16, 7. John Wiley et Sons Inc.
New York, 1968
- 79 WESHEIMER, F.H., COHEN, H.: J. Amer. Chem. Soc. 60,
90 /1938/

- 80 POLLACK, R.M., RITTERSTEIN, S.: J. Amer. Chem. Soc. 94,
5064 /1972/
- 81 HAY, R.W., TATE, K.R.: Aust. J. Chem. 19, 1651 /1966/
- 82 HOUBEN-WEYL: Methoden der Organische Chemie, Ketone III
Band 7, Teil 2c 2088. Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, /1977/
- 83 RYLANDER, P.N.: Catalytic Hydrogenation over Platinum
Metals, Academic Press, New York, /1967/
- 84 ANDERSON, J.R.: Structure of Metallic Catalysts. Az orosz
nyelvű fordítás 328. oldala.
Izdatyelsztvo "Mir" 1978.
- 85 MARCH, J.: Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms
and structure, 653. McGraw-Hill Book Company,
New York /1968/
- 86 PATTERSON, W.R., ROTH, J.A., BURWELL, R.L., Jr.:
Amer. Chem. Soc. 93, 839 /1971/

Ezúton fejezem ki köszönetemet Dr. Bartók Mihály professzor urnak, a Szerves Kémiai Tanszék vezetőjének azért a szakmai segítségért, amelyet munkám irányítása során nyújtott.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Molnár Árpád egyetemi docensnek útmutató tanácsaiért és munkámhoz nyújtott sokoldalú segítségéért.