

### *Kupferchromit als Katalysator bei der Propargylalkoholsynthese*

Von Kazumi YAMAMOTO, Yōichi HIRUSAWA und Minoru YOSHIMURA

(Eingegangen am 26. April, 1954)

#### **Einleitung**

Es ist bekannt, dass Butindiol-1.4 und Propargylalkohol durch die von Reppe<sup>1)</sup> gefundene Alkynolsynthese aus Acetylen und Formaldehyd in Anwesenheit von Kupferacetylid als Katalysator unter erhöhtem Druck erhalten werden.

Zur Gewinnung des Propargylalkohols, der wichtiger Ausgangsstoff für organische chemische Industrie ist, handelt es sich darum, auf welche Weise man die Bildung von Butindiol, das sich leichter als Propargylalkohol bildet, hemmen kann.

Murahashi<sup>2)</sup> hat mit seinem Mitarbeiter hinsichtlich sowohl des Einflusses des Acetylendruckes als der Reaktionstemperatur und

als der Wasserstoffionenkonzentration veröffentlicht. Yamamoto<sup>3)</sup> von den Verfassern hat erfunden, dass das als Hydrierungskatalysator wirksame Kupferchromit von Adkins auch für Alkynolsynthese die spezifische Aktivität besitzt.

Wir haben also Reaktionsbedingung unter Anwendung von diesem Katalysator untersucht, Propargylalkohol vorzüglich zu gewinnen. Ferner haben wir die neue Erkenntnis über Selektivität des Chromitkatalysators für einseitige Umsetzung von Acetylen bei Äthinyrierung von Formaldehyd erhalten.

#### **Arbeitsmethode**

Die verwendeten, verschiedenen Kupferchromite wurden gemäss Adkinscher<sup>4)</sup> Methode dargestellt. Das Experiment wurde im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

In einem Autoklav von 600 cm<sup>3</sup>. Inhalt, der

1) W. Reppe, "Acetylene Chemistry," Charles A. Meyer Co. N. Y. 1949, S. 84.

2) S. Murahashi, B. Ryutani, Mündliche Veröffentlichung bei der 3. Jahresversammlung der japanischen chemischen Gesellschaft, Osaka (1950).

3) K. Yamamoto und K. Sato, J. P. 187633.

mit Verdichter durch biegsames Kapillarrohr verbunden ist, erhitzt man Formalin-Kontakt Gemisch bei 120° unter Schüttelung und presst reines Acetylen auf 30 Atm. ein. Durch Nachpressen von Acetylen wird dieser Operationsdruck während des Reaktionsverlaufes, konstant gehalten. In manchen Fällen wurde ein Lösungsmittel wie Methanol oder Aceton verwendet.

Die nach der Filtration von Katalysator befreite Reaktionslösung lässt sich durch Widmersche Kolonne 2 m. lang fraktionieren. Dabei kann Propargylalkohol unter Bildung von Azeotrope mit 56%-igem Wassergehalt bei 97° erhalten werden. Von konzentrierter Mutterlauge wird

Butindiol durch Destillation unter vermindertem Druck zurückgewonnen.

Die Ausbeute von Propargylalkohol wurde jodmetrisch bestimmt<sup>5)</sup> und die von Butindiol wurde durch Destillation geschätzt.

### Experimentelle Resultate und deren Betrachtungen

a) **Einfluss der Konzentration von Formaldehydlösung.**—Die Resultate der Experimente, in welchen 10 g. von 25 KAF.-Kupferchromit von Adkins als Vertreter, verwendet wurden, sind in Tabelle I zusammengefasst.

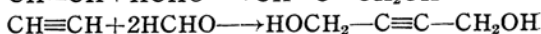
TABELLE I  
EINFLUSS DER CH<sub>2</sub>O-KONZENTRATION

Nr.	Konz. von CH <sub>2</sub> O (%)	BDO-Ausbeute (g.)	BDO-Ausbeute (%)	PA-Ausbeute (g.)	PA-Ausbeute (%)	Umgesetzt. CH <sub>2</sub> O (%)	PA/BDO in Gew.
708	36.9	22.5	57.0	13.5	26.2	38.2	0.61
710	„	23.0	58.2	13.9	26.8	85.0	0.62
715	17.9	17.4	44.0	17.7	34.4	78.4	1.02
717	11.9	19.2	48.6	19.6	38.1	86.7	1.02
721	„	19.0	48.2	19.2	37.3	85.5	1.01
723	9.0	15.3	38.7	19.4	37.7	76.3	1.27
727	„	15.3	38.7	20.1	31.0	78.3	1.33
724	7.4	8.3	31.3	13.7	39.8	71.1	1.65
726	„	8.5	32.0	13.0	37.9	69.9	1.53
728	6.2	6.5	24.6	14.2	41.3	65.9	2.18
730	„	6.6	24.8	13.0	37.9	62.7	1.96

BDO=Butindiol-1.4 PA=Propargylalkohol

Auch bei dem Kupferchromit-Katalysator nimmt die Bildung des Propargylalkohols je nach der Verminderung der Konzentration von Formaldehyd zu.

b) **Effekt des Lösungsmittels.**—Von der unten gezeigten zwei Gleichungen soll vermutet werden, dass die Ausbeute von Propargylalkohol durch Verdünnung von Formaldehyd mit so geeignetem Lösungsmittel, wie das Acetylen gut löst, verbessert werden kann.



Reppe<sup>1,6)</sup> hat Tetrahydrofuran als solches und Kupferacetylid als Katalysator verwendet und Propargylalkohol mit Ausbeute von 59 % erhalten können. Wir haben den Einfluss von Methanol und Aceton, unter Anwendung von 10 g. 25-KAF-Chromit erforscht. Die Resultate sind in Tabelle II gezeigt.

TABELLE II  
EFFEKT DES LÖSUNGSMITTELS

Nr.	Lösungsmittel		37%-CH <sub>2</sub> O	BDO-Ausbeute	PA-Ausbeute	Umgesetz.	PA/BDO
	(g.)		(g.)	(%)	(g.)	CH <sub>2</sub> O (%)	in Gew.
723	Wasser	225	75	15.3	38.7	19.4	37.7
727	Wasser	225	75	15.3	38.7	20.3	39.6
666	Aceton	225	75	12.4	31.3	25.0	48.5
667	Aceton	225	75	10.8	27.3	25.4	49.2
674	Methanol	225	75	3.7	9.4	11.3	21.8
675	Methanol	225	75	3.8	9.6	10.8	19.6

Wie Tabelle II zeigt, ist Aceton als Lösungsmittel besser denn<sup>5)</sup> Methanol. Jedoch

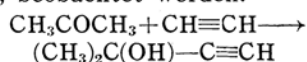
eine Sache von grösster Besorgnis ist es, dass Aceton, das auch aktive Carbonyl-Gruppe besitzt, durch das unter Druck stehende Acetylen äthinyliert werden könnte.

4) H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1095 (1931); **54**, 1138 (1932).

5) K. Yamamoto, M. Yoshimura, und M. Tanaka, *Dieses Bulletin*, **24**, 151 (1951).

6) W. Reppe, *J. P.* 148,022.

Es war nicht der Fall. Wie das Fraktionierungsdiagramm (Fig. 1.) zeigt, konnte keine Bildung von Methylbutinol, das bei 82 bis 83° mit Wasser azeotropisch destilliert werden soll, beobachtet werden.



c) **Einfluss der Acetonmenge.**—Unter Anwendung besagten Katalysators wurde der Einfluss der Acetonmenge untersucht. Die Resultate sind in Tabelle III gezeigt.

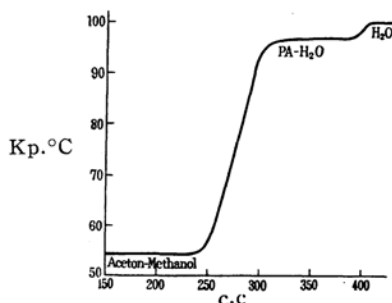


Fig. 1. Fraktionierungskurve von Reaktionsprodukt

TABELLE III  
EINFLUSS DER ACETONMENGE

Nr.	36.9% HCHO (g.)	Aceton (g.)	BDO-Ausbeute (g.)	(%)	PA-Ausbeute (g.)	(%)	Umgesetzt. CH <sub>2</sub> O (%)	PA/BDO in Gew.
780	75	—	22.5	57.0	13.5	26.2	83.2	0.6
645	75	75	16.3	41.2	19.9	38.6	79.8	1.22
644	75	112.5	13.6	34.3	19.0	36.9	71.2	2.14
648	75	150	12.6	31.8	20.6	40.0	71.8	1.63
639	75	225	14.6	36.9	22.5	43.7	80.6	1.54
653	50	200	8.5	32.1	18.6	54.0	86.1	2.18
711	50	250	9.0	34.0	19.5	56.6	90.6	2.17

Wie vermutet wurde, ist sowohl die Umsetzung des Formaldehyds als auch die Ausbeute von Propargylalkohol desto höher, je mehr die Acetonmenge steigt. Auf solche Weise haben wir Propargylalkohol mit der Ausbeute von 55 % unter hoher Umsetzung erhalten können.

d) **Vergleich der verschiedenen Kupferchromite.**—Adkins<sup>4)</sup> hat verschiedene Kupferchromite, die kleine Mengen Erdalkalime-

tall enthalten, entwickelt, wie 25-KAF (Ba), 30-RAC (Ba), 40-KAF (Sr), 39-KAF (Ca). Die zum Vergleich der Aktivität benutzte Kontaktmenge war je 10 g.

Auf Tabelle IV ist eindeutig zu sehen dass von diesen Chromiten hinsichtlich der Umsetzung von Formaldehyd und der Ausbeute des Propargylalkohols 25-KAF am wirksamsten ist. Die verwendeten Mengen von 37%-igem Formaldehyd und Aceton waren beziehungsweise 75 g. und 225 g.

TABELLE IV  
VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN KUPFERCHROMITKATALYSATOREN

Katalysator	BDO-Ausbeute (g.)	(%)	PA-Ausbeute (g.)	(%)	Umgesetzt. CH <sub>2</sub> O (%)	PA/BDO in Gew.
25-KAF Cu-Ba-CrO	9.8	24.7	24.1	46.3	71.0	2.46
„	10.8	27.3	26.1	50.2	77.5	2.60
30-RAC Cu-Ba-CrO	13.3	33.0	24.0	46.1	79.1	1.80
„	13.7	34.6	24.4	47.3	81.9	1.78
40-KAF Cu-Sr-CrO	14.5	36.7	20.5	39.8	76.5	1.41
„	14.7	37.2	22.5	43.6	80.8	1.53
39-KAF Cu-Ca-CrO	6.8	17.2	16.7	32.3	49.5	2.45

e) **Effekt der Essigsäurenwäsche von 25-KAF.**—Im allgemeinen hat üblicher Kupferoxydkatalysator (wesentlich Kupferacetylid) die Neigung zur Butindiolbildung. Dementgegen ist gezeigt worden, dass Kupferchromitkatalysator spezifisches Verhalten bietet. Dies wird durch folgenden Vergleich des Effektes der Essigsäurenwäsche von 25-KAF-Chromit dargestellt. Geröstetes, rohes Chro-

mit wurde in zwei Teile geteilt. Ein Hälfte wurde, so wie sie ist, verwendet, während die andere Hälfte nach der Wäsche mittels 50 %-iger Essigsäure bei 50° unter Rührung während einer Stunde von beigemengtem Kupferoxyd befreit wurde. Katalytische Wirkung dieser beiden Chromite wurde unter Verwendung 75 g. von 37%-igem Formaldehyd mit 225 g. Aceton verglichen. (Tabelle V).

TABELLE V  
EFFEKT DER ESSIGSÄURENWÄSCHE VON 25-KAF

	BDO-Ausbeute		PA-Ausbeute		umgesetzt.	PA/BDO
	(g.)	(%)	(g.)	(%)	CH <sub>2</sub> O (%)	in Gew.
Rohes Chromit	14.3	36.2	21.4	41.6	77.8	1.50
„	14.6	36.9	22.5	43.7	80.6	1.54
Gewasch. Chromit	9.8	24.7	24.7	46.3	71.0	2.46
„	10.8	27.3	27.3	50.2	77.5	2.60

Die gefundenen, analytischen Zusammensetzungen beider Chromite zeigen, dass das Atomverhältnis Cu: Cr unter Berücksichtigung von dem mit Barium sich zu verbindenden Chromatom, nahe an dem Wert von Stroupe<sup>7)</sup> 1 : 1 ist.

	Cu %	Ba %	Cr %	Cu:Ba:Cr
Rohes Chromit	31.98	7.71	29.09	10:2.8:10.7
Gewasch. Chromit	22.29	10.06	30.62	10:5.4:16.9

**f) Selektivität des Chromitkatalysators.**—

Die Bildung von Butindiol aus Acetylen und Formaldehyd ist so zu erklären, dass sich zuerst Propargylalkohol aus Acetylen und einem Molekül Formaldehyd auf Katalysator bildet und dann ferner mit einem Molekül Formaldehyd Butindiol ergibt. So soll vermutet werden, dass Chromitkatalysator gegen sekundäre Reaktion, Butindiol aus Propargylalkohol und Formaldehyd, inaktiver als Kupferoxyd (wesentlich Kupferacetylid) sei.

Das experimentelle Resultat, das unter folgenden Bedingungen erhalten wird, ist in Tabelle VI dargestellt.

Ausgangsstoffe; 37% Formaldehyd 30g. (HCHO 11.10 g), Propargylalkohol 9.225g, Katalysator 5 g.

Experiment wurde in Abwesenheit von Luft bei 120° während einer Stunde durchgeführt. Diese Resultate erweisen die Selektivität des Chromitkatalysators, die auch durch den Effekt der Essigsäurenwäsche von Kupferchromit dargestellt wurde.

TABELLE VI  
BUTINDIOL AUS PROPARGYLALKOHOL

Katalysator	Reaktionsgemisch			BDO-Ausbeute % d. Th. an PA
	HCHO (g.)	PA (g.)	BDO (g.)	
25-KAF	10.38	8.88	0.34	2.40
CuO	9.58	6.89	2.82	19.9
„	9.45	5.55	3.21	22.7

**Schlusswort**

Wir haben über die Synthese von Propargylalkohol unter Anwendung von Kupferchromit, das von Adkins als Hydrierungskatalysator entwickelt worden ist, gearbeitet. Und wir haben nicht nur die optimalen Bedingungen darüber finden können, sondern auch die Erkenntnis erhalten, dass die katalytische Wirkung von Kupferchromit von der des Kupferoxyds ziemlich verschieden ist.

Es sei uns gestattet, dem Herrn Dr. K. Yoshikawa, auf dessen Anregung vorliegende Arbeit entstanden ist, an dieser Stelle unseren ergebensten und herzlichsten Dank auszusprechen für die warme und fördernde Leitung an unserer Arbeit.

Diese Arbeit wurde am 20. I, 1951 im Rahmen der japanischen chemischen Gesellschaft Kyushu-Zweigabteilung in Fukuoka mündlich veröffentlicht.

*Mitsui Chemical and Industry Co., Miike  
Dyestuff and Chemical Works, Omuta,  
Fukuoka*

7) T. D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 569 (1949).