

B·T·布魯克斯等編

石油烴化学

第三卷 第二分册

张乐澧 金道森 丁时鑫 譯

中国工业出版社

TE 622.11
2144

石 油 烃 化 学

第 三 卷 第 二 分 册

B·T·布魯克斯等編

张乐澧 金道森 丁时鑫譯

中 国 工 业 出 版 社

在这一分册里共包括七章。书中詳細論述了含氧碳氢化合物、飽和烴的化学反应及烯烴的特殊反应；芳香烴的烴化，磺化以及芳香族取代作用的理論与机理等。

本书可供石油炼制工业和化学工业中的科学研究人員，工程技術人員以及石油学院和其他高等学校有关专业的师生参考。

本书第十六、十七、十八章由张乐澧譯，孙巨、陈庆宁校；第十九章由金道森譯，閻邱提鈞校；第二十、二十一、二十二章由丁时鑫譯，王洪校。

Benjamin T. Brooks Cecil E. Boord
Stewart S. Kurtz JR. Louis Schmerling
THE CHEMISTRY OF
PETROLEUM HYDROCARBONS
VOLUME 3

根据 Reinhold Publishing Corporation 1955年紐約版翻譯

石 油 烴 化 学
第三卷 第二分册
张乐澧 金道森 丁时鑫譯

石油工业部石油科学技术情报研究所图书編輯室編輯
(北京北郊六鋪炕石油工业部)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168^{1/2}$ ·印张 $10^{3/16}$ ·字数280,000

1963年9月北京第一版·1965年4月北京第二次印刷

印数1,231—2,050·定价(科六)1.60元

統一书号: 15165·1630 (石油-113)

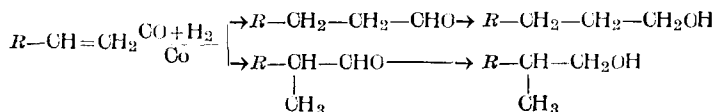
目 录

第 十六 章	oxo反应	1
第 十七 章	飽和烴的烴化反应	20
第 十八 章	烯烴的特殊反应	67
第 十九 章	芳香族取代作用的理論与机理	126
第 二十 章	芳香族烴化在工业上的应用	241
第二十一章	芳香烴的磺化	273
第二十二章	芳香烴的硝化	305

第十六章 OXO反应

M. 奥庆

oxo反应是鲁伦在 1938 年发现的^[20]。这个发现是在德国奥培尔霍生-呼尔顿的鲁尔化学公司实验室中，进行费-托过程的研究和发展工作中得到的。鲁伦想看看费-托反应的废气经过循环后的结果。在试探性的试验中，他和他的同事用各种烃类气体，系统地稀释水煤气^①。一次用钴催化剂在常压下进行的试验中，用乙烯作稀释剂，他们肯定了早先美国矿务局的史密斯，霍克和高尔登^[21]在这样的条件下所看到的含氧化合物收率增高的现象。这些德国工作者用 2,4-二硝基苯肼的反应，将产品中醛的部分分离出来。唯一被分出的苯腙是丙醛的衍生物。因此就推想醛是由加入的乙烯生成的，而不是费-托反应的偶然产物。由于乙烯、氢和一氧化碳的缩合会使体积大大缩小，所以又在高于常压的压力下重复这个反应。在 50—150°C，100 大气压并有还原过的费-托钴催化剂存在下，用水煤气处理乙烯得到了强烈的放热反应。产品含有约 70% 丙醛及 30% 二乙酮。鲁伦认为这个反应能普遍应用，又因为两种产物都是羰基或 oxo 化合物，所以他最先把这个合成法称为 oxo 合成法。但后来发现只有乙烯才生成相当量的酮类产物，其他烯烃几乎只生成醛。所以这个反应是醛的合成，而且很容易看出是双键两边加一个氢原子和一甲醛基，因此有人提出“醛化反应”的名称来^[1]。如下文所示，我们可以选择这样的条件，使主要产物醛类就地直接被还原成相应的醇：

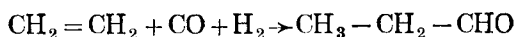


①水煤气是用水蒸气处理焦炭所得到的近于等量的一氧化碳与氢的混合物： $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 。氢与一氧化碳的混合物的通名为“合成气”（即使两种气体系分别制造，而后再混在一起）。 $H_2 : CO$ 的比例常常写在括弧内，以氢的相对比例写在前面。这种说法可能成了大家爱用的习惯叫法。因此水煤气就是合成气（1:1）。含 $1H_2 : 1CO$ 的合成气也能用水煤气反应以外的方法来制造。

醛化和随后的就地加氢都是在使钴的羰基相当稳定的条件下达到的。这些条件包括钴以盐或新还原的金属形式存在，温度范围为75—200°C，合成气体压力为100—300大气压。这种条件被简称为oxo反应条件。

热力学探讨

首先值得考虑的是oxo反应的热力学可能性。这就要求得自由能变化值 ΔF ，这种值是使反应发生的热力学推动力。有相当多的数据可以用于包括乙烯的oxo反应：



乙烯、一氧化碳及丙醛在25°C的生成热 ΔH 已分别计算出是+12496，-26416及-48707卡/克分子，从这些数字可以知道上面反应的 ΔH 为-34787卡/克分子。以此值代入自由能方程式

$$\Delta F^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

其中 T 为绝对温度， ΔS 是熵的变化，得到〔32〕

$$\Delta F = -34787 + 58.1T$$

由 ΔF ，按一般关系，

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_p$$

可算出平衡常数 K 。上式中的 R 是气体常数，1.99卡/克分子度。韦纳〔32〕得到的数值以及那答、比诺及曼弟卡〔15〕获得的稍有不同的数值列于表1。

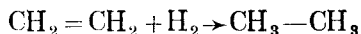
乙烯的醛化的自由能与平衡常数值

表 1

温度, °C	ΔF° (卡/克分子)		K_p	
25	-17473 文献〔32〕	-14460 文献〔15〕	6.5×10^{12} 文献〔32〕	4.05×10^{10} 文献〔15〕
100	-13116	-8930	4.8×10^7	1.71×10^5
150	-10211	-5220	1.9×10^5	4.99×10^2
200	-7306	-1390	2.4×10^3	4.39

这些数据表明在1大气压及温和的温度下，自乙烯及合成气生成丙醛是非常有利的。当然，反应不受到平衡的限制。如众所周知，使用一般的催化剂在常压及任何温度下，oxo合成完全不进行。这种情况是由主要催化剂的特殊性质所造成，这点将在下面加以讨论。oxo反应中催化作用的这种特殊性质更可以从下列

事实看出,即乙烯的加氢在热力学上比它与合成气反应更为有利;



在25°C 反应的自由能为-22608 卡/克分子^[15a], 而oxo合成为-14460。

催化剂探讨

第一个用在oxo合成的催化剂是含有比 例为 100 : 5 : 8 : 200 的钴 : 氧化钴 : 氧化镁 : 硅藻土的常用的费-托 钴 催 化 剂。这是鲁尔化学公司合成燃料厂中所用的标准费-托催 化 剂, 所以容易大量得到。在新还原后, 这种催化剂在oxo合成中活性很高, 后面三个组份虽在费-托合成中起重要作用, 但对 oxo 反应 则大都是多余的。费-托合成是非均相催化反应, 催化剂的表面状态, 制备方法以及活化方法都是极其重要的。另一方面, oxo 合成 是一种以可溶的羰基钴为催化剂的均相反应, 这在目前已没有什么疑问。因此, 当固态金属催化剂用于oxo合成时, 其效能将决定于其转化为羰基物的难易。

羰基钴的性质

表 2

分子式	分子量	蒸气压, 毫米水银柱	熔点 °C	晶体颜色	分解温度 °C	溶解度		
						水	甲醇	烃类
[Co(CO) ₄] ₂	342	0.07(15°C)	51	橙	52	不溶	反应	很溶
[Co(CO) ₃] ₄	572			漆黑	60	不溶	反应	微溶
HCo(CO) ₄	172	5(-30°C)	-26.2	黄(-33°C)	-26	微溶	尚溶	很溶

在oxo合成中最有意义的羰基钴是八羰基二钴[Co(CO)₄]₂, 十二羰基四钴 [Co(CO)₃]₄, 及氢羰基钴Co(CO)₃COH, 也被称为羰基钴氢化物。这些羰基物的一些性质列于表 2。

oxo合成机理与其催化作用的性质当然是密切相关的。对上一列一种或全部羰基物安定所必需的一些条件, 几乎肯定地决定了对反应很重要的大部分条件。虽然羰基镍及羰基铁的平衡数据已得到(表3), 但可惜缺少羰基钴的数据。

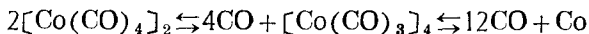
从表 3 能推测在差不多的条件下, 镍生成羰基物要比铁容易

羰基鉄和羰基鎳的平衡常数

表 3

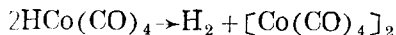
温度, °C	$\text{Fe} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[19] Log K_p	$\text{Ni} + 4\text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[11] Log K_p
20		3.70
30		2.92
50		1.60
70		0.42
90		-0.81
100	-3.53	
150	-6.76	
200	-9.32	
250	-11.38	
300	-13.06	
350	-14.48	

約一千倍；从容易生成的程度来看，鈷被认为是介于两者之間。据报导，在40大气压力的一氧化碳之下，在150°C时，八羰基二鈷是稳定的^[12]；在室溫下，約需要0.5大气压。八羰基二鈷的分解是通过三羰基物而成为金属鈷：



在1大气压下，分解在50—70°C下发生。显然平衡对一氧化碳的浓度应该非常灵敏，因为此值在平衡方程式中是以一个大的指数出現的。

在常压下，氢羰基鈷在略高于其熔点（-26°C）下，开始分解成八羰基二鈷及氢^①。



事实上，这是制备純二迭物推荐方法之一^[4]。

在常压及25°C下，氢羰基呈气态，在这种条件下进行的氢羰基分解的半定量动力学研究中^[22]，說明分解是遵循二次速率定律的，而方程式 $\frac{-d\text{HCo}(\text{CO})_4}{dt} = k[\text{HCo}(\text{CO})_4]^2$ 中的比速率常数 k 約为 3×10^{-3} (克分子/升)⁻¹秒⁻¹。

氢羰基物的稳定性可用通常的二級反应的半衰期方程式来計

算：

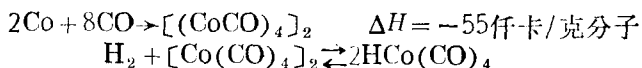
$$t_{0.5} = \frac{1}{ka}$$

①氢羰基物蒸气压数据的外延說明沸点約12°C。当它从-26°C加热时，在液态时很快地被分解，而在气态时分解速率則比較慢。

其中 k 为比速率常数， a 为以每升克分子数表示的初浓度。因此假定液态分解的比速率常数与气态相同，则純液态氢羰基（約9克分子）在25°C的半衰期就只有37秒。

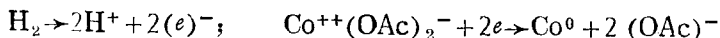
在一个成功的oxo合成終了时（在非极性溶剂中进行），溶液由于有溶解的八羰基二钴而变成深色。即使在反应条件下有相当多的氢羰基物，但在間歇試驗中，将反应物加以冷却并去掉高压釜的压力，或是在連續装置中檢驗放出的液体，都不能指望有多量的氢羰基物存在。

日益增多的証据正在积累起来，这些証据均指出，oxo合成中的有效催化剂为氢羰基钴。虽然自钴与合成气就可写出氢羰基钴直接生成的方程式，但更可能的是氢羰基钴从中間物八羰基二钴的生成而产生：

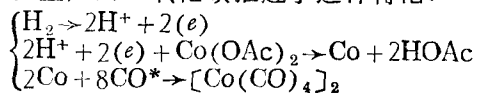


八羰基二钴生成的容易程度随钴的来源而变化，在許多oxo反应中，钴并不以羰基物的形式加入，可能是在反应中，那种緩慢的步骤正是羰基物的就地合成。因此，例如用醋酸钴在苯中的悬浮液做催化剂，在200—300大气压的合成气下，辛烯-1在烴溶剂中的羧化温度需要150—160°C。可是，若以八羰基二钴形式加入同样浓度的钴，反应在115—125°C就进行得非常快。

考虑一下，看来頗为简单的醋酸钴轉化成八羰基二钴的反应是有某种意义的。在羰基物中，钴为零价；在醋酸钴中为二价。二价钴还原为零价钴时需要两个电子；在这一系統中这两个电子可由氢来供給。



在有合成气存在下，可能的是二价钴还原成金属钴，是与羰基物的生成同时发生，而一氧化碳推进了这种轉化：

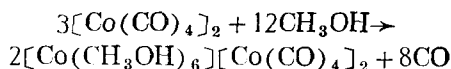


在支持这样一种协调的机理时，可看到在氢单独存在下，把

* 原书誤为Co——編者注。

钴盐还原成金属钴，是需要高温与长的时间的。而且即使像拉涅钴那样活泼的金属钴转变成羰基物时，似乎比醋酸钴及碳酸钴在相类似的条件下需要更长的时间。若其他条件相同，而需要最低的oxo合成操作温度时，加入羰基物作为催化剂较为有利。

为了更好地了解催化作用的性质，一个重要的八羰基二钴的普遍反应需加以讨论。据发现，在低位阻的羧（路易士广义的潜在电子给与体）存在下，八羰基二钴进行内部氧化-还原或歧化反应。这一点可用甲醇与八羰基二钴在室温常压下的反应来说明。当羰基物加入到甲醇中时，最初生成的深色或几乎黑色的溶液逐渐变成鲜红色，按照下列方程式，一氧化碳被放出：



在羰基物中的六个零价钴原子中，四个变成了一价阴离子，两个变成了二价阳离子 Co^{++} 。这种反应被称为同分子歧化反应，因为部份八羰基二钴被其他部份所氧化。有人企图分离出钴（Ⅰ）羰基钴的复盐，结果引起甲醇的部份损失^[5]。如果在oxo合成中采用甲醇，则生成的醛部份转化为缩醛。但在与oxo合成相关的加氢反应中曾用甲醇与乙醇作为溶剂^[16]，反应速率在这些溶剂中显得最大。这很可能是像 $[\text{Co}(\text{X})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 的盐类在压力下比其他钴盐更容易被合成气转变成八羰二钴及氢羰基钴。对各种钴盐吸收合成气的速率加以研究，将会是有很大的价值的。

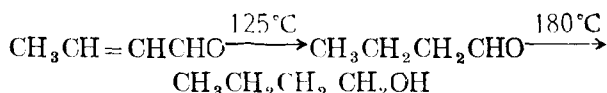
在工业过程中，理论上的考虑一定要受经济条件的限制。为了使钴的回收费用与损失减到最低，工业oxo合成操作所用的温度与压力条件，应使固定床催化剂中的金属钴很慢地转变成可溶性的羰基物。固体催化剂中钴的损失一般是用向作用物中加入相当量钴的可溶性钴盐来补偿，例如环烷酸钴及硬脂酸钴。

操 作 因 素

在工业上oxo合成通常是二段过程；第一段是醛的合成，在第二段中，使液体产品脱去羰基钴，然后再在固定床固体加氢催化剂上加氢。再将所生成的醇类加以分馏。为了保证第二段中醛类的有

效加氢,必須除去一氧化碳,因为它能使活泼的加氢催化剂中毒。

在 oxo 反应发展过程中早已注意到在第一段有小量的醇类产生。这说明在羰基钴催化剂存在下,可能有醛的加氢发生。这种可能性的第一个最清楚的证明是巴油醛加氢成丁醛。这个被爱特金及克萊斯克〔1〕所发现的反应,是在八羰基二钴及200—300 大气压合成气(1:1)存在下,在125°C下进行的。这些工作者还指出硫化二苯的存在对反应没有影响。后来又发现如果在180°C及八羰基二钴存在下处理丁醛就会很容易发生还原成丁醇的反应:



事实上,上面这些实验表明不但羰基钴不是阻化剂,而且相反地,八羰基二钴对反应的成功是必要的。因为在不够维持钴呈羰基物的形态的一氧化碳分压下就没有反应发生。这些试验为加氢的匀相性质及由钴的某种物所引起的催化作用提供了有力的论证。认为 oxo 合成同样是由羰基钴引起的均相催化作用的一个例子,也是合理的,因为 oxo 合成同样不受硫化化合物的影响而且常常发生在甚至比加氢更缓和的条件之下。

催化剂浓度的影响 鲁伦在他早期对 oxo 合成的讨论中,认为氢羰基钴是有效的催化剂。在他的意见中,对这个观点最强有力的理由是观察到钴是反应的催化剂,铁稍差一些,而镍没有效用。氢羰基钴及铁是人所共知的,但不曾有过关于氢羰基镍的报导。

催化剂的浓度对 oxo 合成速率的影响没有被系统地研究过。由于考虑到氢羰基物的不安定性,研究这些影响的最实际的方法是把钴以八羰基二钴的形式加入。有报告提到小量的钴就能催化这种反应,而且人所熟知的是“经过使用”的高压釜,也就是经过反复应用于羰基合成的高压釜,操作起来要比完全干净或新的高压釜更好一些。大部份的反应在0.5至5克分子%的钴浓度下进行。最合理的似乎是希望在作动力学研究时,将会发现,在上述浓度范围内,速度大约是与八羰基二钴的浓度成一级的关系。

温度与压力的影响 温度与压力是不能分开对待的,因为这

二者在一起可以决定八羰二钴及氢羰基钴的浓度。显然，温度愈高，保持羰基物不分解所需的氢和一氧化碳的分压也愈高。温度对产品的性质有很大的影响。如果希望得到最高产率的醛，反应应在尽可能低的温度下操作，要适合于合理的速率。这样的温度一般在110—140°C之间，在这样的条件下，钴应以八羰基二钴的形式加入。随着操作温度的提高醛还原成醇的趋势就加大，在185°C下，在有足够长的接触时间并有足够的合成气存在时，所有的醛将被还原。当然，必须记住，所有反应的速率都随温度而迅速增加，这一点也适用于醛的副反应，这种副反应可降低产率。如果醇是所希望的最终产物，那么很明显地，用oxo合成的一段操作是可以的。通常由醛的副反应而生成的醇，产率比较低，必须对照两段操作的费用和不方便来平衡计算。在特殊情况下，很可能找到采用一段操作来合成醇的比較有利的条件。

oxo合成的一般操作压力为200—300大气压的合成气(1:1)。有可能将条件调整到甚至在185°C下生产醛。这点可在一种間歇式的操作中办到，就是采用足够的气体使oxo合成进行而又不足以让以后的加氢反应发生。例如使用这样的技术曾使辛烯-1在185°C轉变成C₉醛〔26〕。

oxo合成放热是很厉害的；自烯烃变成醛所放出的热量平均約为30千卡/克分子。因此，热的除去，特别是应用低分子量的烯烃时，是一个重要的設計問題。

曾有人以油酸甲酯作为作用物来研究oxo合成对温度的关系〔13〕。在100至128°C温度范围的速率表明活化能約为11.5千卡/克分子。合成气(1:1)的压力自75变至150大气压时对速率沒有影响。但这些实验中所用的为固体催化剂，故这些結果不能說是最終的結論。

有很多专利文献談到了改变合成气成份的影响。在一个专利〔23〕中，报导增加H₂:CO的比例非但能减低烯烃变成醛的轉化率，而且使与原料烯烃相应的饱和烃产率也减少。可能是在这样的条件下，高浓度的羰基物不存在，因而加氢反应被阻抑了。我

們該記得，在 185°C 的一些試驗中，在有極微量的一氧化碳存在下，辛烯轉化為醛，而醛並沒有被還原。

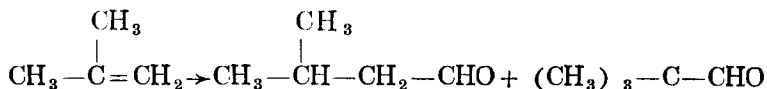
作用物與產品

烯烴 很多種的烯烴曾經用來進行 oxo 合成，而且在所有的試驗中，反應都是成功的。

雙鍵在末端的直鏈烯烴產生含有 40—60% 直鏈和 60—40% 帶支鏈的醛類混合物。雙鍵不在末端的烯烴與其雙鍵在末端的異構烯烴所產生的混合物實際上是相同的。因此戊烯-1 約產生 45% 直鏈醛，45% 由碳原子加到末端第二個碳原子上去而生成的支鏈醛，以及 10% 由碳原子加到中間碳原子上去而生成的支鏈醛。實際上，在相似的條件下，從戊烯-2 可得到相同的混合物^[9]。如果假定戊烯-1 及戊烯-2 平衡得特別快，而且反應發生在雙鍵上，則以上事實可以用來導出有關添加到各個不同碳原子上去的加成速率的有趣的結論。由於戊烯的末端碳原子與雙鍵相連的結構只占四種可能結構中的兩種，而第二個碳原子四種結構都有，而中央碳原子占兩種，可以從產品的分布得出下列結論：碳原子加成到末端碳原子比第二個碳原子進行得快二倍，比中間碳原子快四至五倍。這些相對速率假定了雙鍵位置異構物是按統計分配的。如果把在反應溫度的各種異構物的平衡濃度包括在計算之內，則加成到末端碳原子的相對速率比所指的甚至還要大，因為高溫有利於內部的不飽和。

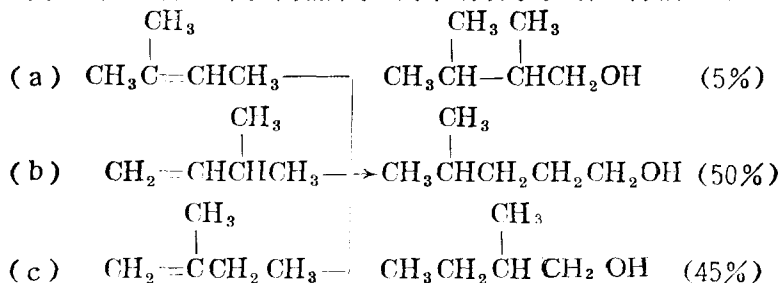
雖然有幾篇文章看來有意說明結構對速率的影響，但真正好的動力學數據還是缺乏的。甚至用壓力降測量的總反應速率也難以評定，因為有包括氣體吸收的可能的副反應及某些未知的儀器“經過使用的”因素，這些就造成了反常現象的重複。

最簡單的支鏈烯烴當然是異丁烯。在 oxo 合成中處理這種烯烴幾乎完全生成異戊醛；不過也生成少量（約 5%）的三甲基乙醛（特戊醛）：



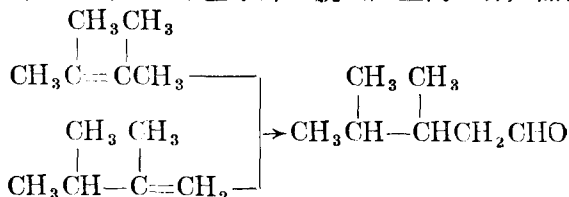
碳加成至带有甲基的双键碳原子的反应显然只是很缓慢地发生。

当双键不在末端的支链烯烃受到 oxo 反应时, 所得产品与自双键在末端的异构烯烃得到的几乎相同。例如, 有报告^[9]指出三种异构的甲基丁烯 (a, b, c) 的一种都得出几乎相同的混合物, 其中几乎全部产品是由碳加成至两末端碳原子的产物所组成:



这些数据可以用来计算出: 碳加成到 (b) 中末端碳原子 (β 分支) 的速率, 是加成到 (c) 中末端碳原子 (α 分支) 速率的 2.5 倍, 是加成到 (a) 中中间碳原子 (α 分支) 速率的 30 倍。加成到不带氢的双键碳原子的速率一定是特别慢, 因为没有人报导过相当于这种加成反应的产品。不过, 可能这种产品是在鉴定工作中被忽略了, 因为在有些相似但较简单的情况下, 用异丁烯进行的试验中, 采用了很仔细的工作和大量的试样, 成功地分离出了小量由于加成到不带氢的双键碳原子而产生的产品。

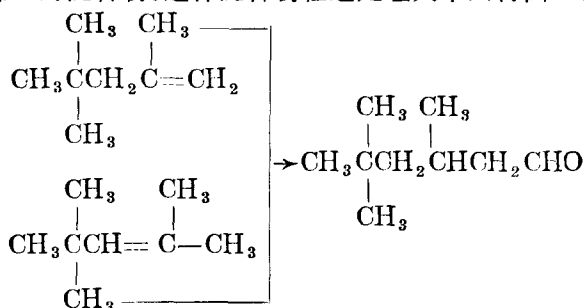
带多支链的烯烃常常只产生一种产品。例如, 据报导, 2,3-二甲基丁烯-1 及 2,3-二甲基丁烯-2 就只产生同一种产品:



事实上, 两种异构物的反应速率是相等的^[7] ①。带多支链的烯烃参与 oxo 合成的最著称的例子可能就是二聚异丁烯的反应, 二聚异

① 胡格用这一事实来支持他关于反应不是发生在双键的说法。这点似乎说明双键在 2 位的异构物变为 1-位异构物的异构化速率是非常快, 所以这一反应不是一种速率控制过程。

丁烯是由異丁烯二迭作用得到的2,4,4-三甲基戊烯-1及2,4,4-三甲基戊烯-2的混合物。这种混合物经过处理大半只得出一种产品：



由于二聚異丁烯容易自石油中得到因而价格低廉，所以对其转化进行了广泛的中型工厂研究。自醛还原得到的九碳醇有很大的用处，因为它可以转化成一個有用的增塑剂。可是，这种醇的过多歧化减少了在这方面的价值，所以目前在美国已停止其生产。

作为oxo合成的作用物而具有最大工业价值的混合烯是自 C_3 及 C_4 烯烃共迭而得到的庚烯类混合物。将丙烯及異丁烯与磷酸催化剂 [8] 接触，再把所得到的混合聚合物加以分馏。把沸点在 $76-99^\circ\text{C}$ 的馏份分离出来作为进料。这一馏份约含有六种不同骨架结构的 C_7H_{14} 异构体，其中主要可能是2,3-二甲基戊烯，2,2-二甲基戊烯及2,4-二甲基戊烯。当然每种骨架异构体可能因双键的位置而有异构的形式存在。双键的存在又造成顺和反的同分异构的可能。因此，这种进料混合物即使沸程相当窄，还是一种很复杂的混合物，其组成即使有人知道也未曾被发表过。新的进料与循环的产品混合，并加入足够的环烷酸钴，使整个混合物在按总的进料计算时，约含 0.2% 的钴。溶液用泵打过预热器而进入反应器，在反应器中液体与合成气一同向上通过。反应器中填充了磁圈等类惰性物料。反应器的温度保持在大约 175°C ，合成气 $1\text{H}_2:1\text{CO}$ 的压力保持在 200 大气压。产品离开反应器后，被降至常压并在有气提气（通常用氢）之下加热到 150°C 以分解所有的羧基物。不含钴的产品再加氢成混合辛醇。过程与在德国所描述的但从未实际大规模应用过的相差不大 [17]。这种混合的 C_8 -醇在增

塑剂的制造中非常有用。醇经过氧化就得出一种 C_8 -酸的混合物，称为異辛酸，在軍事上有重大的应用。这种 C_8 混合物的組成还不确切了解。可能有十多种異构醇存在。含量最大的可能是3,5-二甲基己醇，是由2,4-二甲基戊烯-1得到的。其他含量較多的可能为4,5-二甲基-及3,4-二甲基己醇和3-及4-甲基庚醇。很有可能能够找到一些条件，在一步反应中把烯烴轉化为醇。

oxo合成在工业上的可能应用，部份将决定于烯烴物料的供应和价格。就是因为这一原因，有人对萜烯及其他天然不饱和烴类的性质有某些兴趣。萜烯的反应已经过极其詳細的研究〔10〕，很多其他烯烴也被研究过〔18〕。丙烯的迭合物也正在被研究，因为 C_{10} -醇与 C_{18} -醇可由其三迭物与四迭物制得。

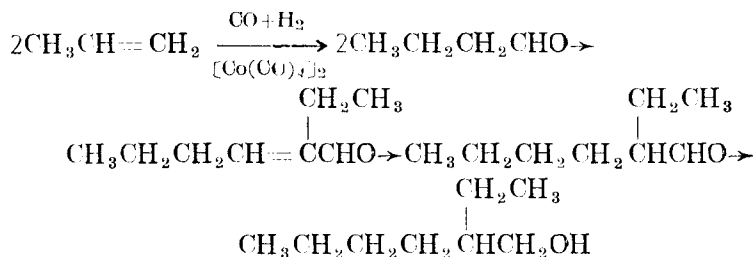
α, β -不饱和化合物及其他共轭烯烴 具有与醛或酮的羰基共轭的烯烴鍵的化合物，在oxo合成中就被还原成飽和醛或酮。例如，巴豆油醛及甲基乙烯基酮在 $125^\circ C$ 分别生成正丁醛及甲乙酮。如果把反应温度提高到約 $180^\circ C$ ，羰基就和 不饱和鍵一起被还原。这样一种共轭双鍵的加氢而不是醛化的原因还不清楚。但 α, β -不饱和酯，如巴豆油酸乙酯却被醛化而得出 β -羰基乙基丙醛。我們知道酯的官能团比醛或酮的官能团共轭的程度小得多。一般來說双鍵倾向于共轭的程度愈大，而倾向于孤立的双鍵愈小，則在oxo的条件下愈可能加氢，而不太可能醛化。苯乙烯既起加氢反应，又起醛化反应，而均二苯代乙烯只起加氢化反应。共轭双烯的反应主要是一个双鍵加氢，另一个醛化，因此自丁二烯得到的主要产品是 C_6 飽和醛的混合物。

醇 可以预料到，容易脱水成烯烴的醇类就会参与oxo合成，特别是因为可能的催化剂，氢羰基钴是一种很强的酸。例如叔丁醇就容易轉化为異戊醛。伯醇在oxo条件下一般就不进一步反应；事实上，这种合成可以操作得使这些醇类成为主要产品。不过有两个明显的例外。甲醇能起反应，得出一种混合产品，其中主要的一种产品就是其同系醇，乙醇，不过反应比烯类要慢而且温度比較高〔27〕。苯甲醇也起反应；产品为甲苯及2-苯基乙醇，第一

种产品由氢解而来，第二种得自同系化作用〔25〕。苯甲醇的非核氢原子之一的被取代，特别是被芳香基取代，就促进了氢解反应；例如二苯基甲醇就得出定量的二苯甲烷。甲醇与苯甲醇转化为同系化的醇当然不能通过烯烃中间物而进行，这些反应在考虑机理时特别重要。

杂环化合物 在 oxo 合成条件下，噻吩慢慢被还原成硫代环戊烷。烷基取代的噻吩似乎比母体物更容易还原。呋喃像共轭二烯一样反应；一个双键加氢，另一个醛化而得出的产品为2-四氢糠醇。氮化合物的反应十分复杂，因为这类化合物与羰基起反应。

副反应 在 oxo 合成中，主要减低产量的反应是醛类转变成较高的缩合物或迭合物。这些反应中最重要的一种是醇醛缩合。事实上，可以利用这种副反应来取得所需要的产品。因此有可能把丙烯一步转化为2-乙基己醇。反应可能是按以下方式进行：



异丁醛是另一种主要产物，不像直链异构物那样容易醇醛缩合，因此被还原成异丁醇并且很容易从混合物的其余部分分离出来。

另一减低产量的反应是从醛类和醇类生成缩醛。可以利用在 oxo 合成条件下容易生成缩醛这一点。例如，如果反应是在有正甲酸乙酯存在下进行，由于醛与正甲酸酯生成缩醛而马上被除去，醛的二乙基缩醛能得到很高的产量。

其他的副反应有醛迭合至三迭物，或更高的迭合物及原料烯烃加氢成同样碳链的饱和烃。

机 理

认为在 oxo 合成条件下发生的加氢是匀相反应，以及这些事