

УДК 547.31 : 547.281.1

**КОНДЕНСАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С
ФОРМАЛЬДЕГИДОМ (РЕАКЦИЯ ПРИНСА)**

*В. И. Исагулянц, Т. Г. Хаимова, В. Р. Меликян
и С. В. Покровская*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Синтез 1,3-диоксанов, полученных в присутствии кислых катализаторов из олефинов	61
2. Синтез 1,3-диоксанов из арилзамещенных олефинов	64
3. Синтез 1,3-диоксанов из галоидзамещенных олефинов	65
4. Синтез 1,3-диоксанов из циклических олефинов	66
5. Синтез 1,3-диоксанов из диолефинов	68
6. Синтез 1,3-диоксанов из ениновых и диениновых углеводородов	71
7. Механизм реакции Принса	72
8. Свойства и применение 1,3-диоксанов	73
9. ИК спектры замещенных 1,3-диоксанов	74
10. Синтез 1,3-диоксанов из терпеновых углеводородов	75

Эрандейл и Микешка¹ в обзорной статье тщательно собрали большой материал, посвященный реакции олефинов с альдегидами и использованию продуктов реакции в органическом синтезе.

За последние годы в научной литературе появились многочисленные работы, посвященные механизму, химизму реакции Принса, а также возможности применения ионообменных смол в качестве катализатора, впервые показанной в нашей лаборатории².

Авторами данной статьи сделана попытка сделать обзор литературы за период 1953—1965 гг.

**1. Синтез 1,3-диоксанов, полученных в присутствии
кислых катализаторов из олефинов**

a. Конденсация олефиновых углеводородов с формальдегидом*
в присутствии кислотных катализаторов

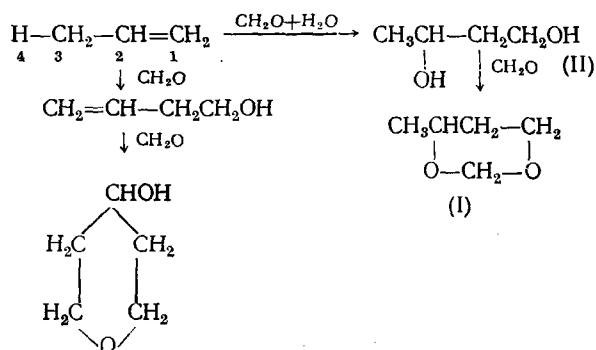
В присутствии кислотных катализаторов основными продуктами являются 1,3-диоксан и 1,3-гликол. Наибольшая скорость конденсации наблюдается у изобутилена с формальдегидом. Третичные олефины с большим молекулярным весом, олефины нормального строения, а также высшие альдегиды обладают меньшей реакционной способностью. Наряду с ранее используемыми кислыми катализаторами реакции (серной, уксусной, соляной, хлорноватистой кислот) была применена в качестве катализатора азотная кислота³ и катионообменная смола КУ-2².

Для реакции пропилена с формальдегидом, исследованной Фарберовым с сотрудниками^{4,5}, оптимальные условия достигаются при концентрации серной кислоты 1—5 вес.%.

В присутствии кислоты такой концентрации продуктами являются 4-метил-1,3-диоксан (I) (выход 85%); 1,3-бутандиол (II) (выход 3—5%);

* Формальдегид в некоторых случаях обозначается фа.

1-окситетрагидропиран (III) (выход 7—8%) и следы аллилкарбинола.



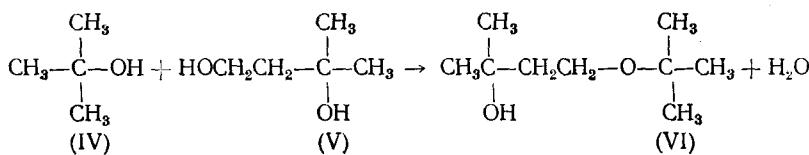
Олефины такого типа (согласно представлениям, выдвинутым Несмеяновым и Кабачником⁶) характеризуются наличием σ,π -сопряжения, что придает им способность двойственного реагирования по связям 1,2 и 1,4. В случае же с изобутиленом имеет место практически только 1,2-присоединение (очевидно, из-за большей скорости этой реакции).

При конденсации пропилена в присутствии уксусной кислоты получен 4-ацетокситетрагидропиран⁷.

Изобутилен легко вступает в реакцию конденсации с различными альдегидами, причем наряду с основными продуктами реакции, 1,3-диоксаном и 1,3-гликолем образуется сложная смесь продуктов, из которой было выделено 26 различных соединений^{8, 9}.

Существуют две точки зрения относительно механизма образования диоксана и диола в условиях реакции Принса. Более поздние исследования допускают возможность одновременного образования диоксана и диола¹⁰. Подробнее механизм реакции Принса будет обсужден ниже.

При конденсации изобутилена с формальдегидом образуется значительное количество трет.-бутилового спирта (IV), который в условиях реакции Принса может реагировать с получающимся 3-метил-1,3-бутандиолом (V) с образованием 2-окси-2-метил-4-трет.-бутоксибутана (VI):

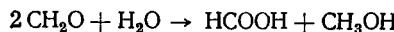


На эту реакцию впервые обратили внимание Тренке и Немцов¹¹. Авторы провели гидролиз полученного оксиэфира в кислой среде в присутствии и в отсутствие формальдегида. В первом случае были получены трет.-бутиловый спирт и 3-метил-1,3-бутандиол. Гидролиз в присутствии формальдегида привел к 4,4-диметилдиоксану и трет.-бутиловому спирту, причем при 98° гидролиз в обоих случаях протекает с большой скоростью и глубиной.

В продуктах реакции конденсации изобутилена и формальдегида обнаружены также метилдигидропиран и изомерный ему метилентетрагидропиран^{11, 12}.

В условиях реакции метилдигидропиран реагирует с формальдегидом с образованием соединения, содержащего лирановое и диоксановое кольца,— метилтриоксапергидрофталина^{12–14}. В этих же работах сообщается о присутствии в продуктах реакции 4-винил-4-метил-1,3-диоксана и метилдиоксанилдиоксана.

В условиях реакции Принса может идти также побочная реакция Канницаро — Тищенко, по которой из формальдегида и воды образуется муравьиная кислота:



Потери формальдегида по этой реакции изучали Фарберов и Спранская¹⁵.

На выход основных продуктов реакции большое влияние оказывает концентрация серной кислоты, используемой в качестве катализатора, и температура реакции. Изучение влияния концентрации кислоты на скорость реакции показало, что она пропорциональна концентрации кислоты¹⁰. Однако из соображений селективности процесса предпочтительнее использовать разбавленные растворы кислоты (до 5 вес. %)^{4, 5}. Реакция Принса идет и при комнатной температуре, однако желаемые скорости превращения изобутилена достигаются лишь при 70—100°¹⁶.

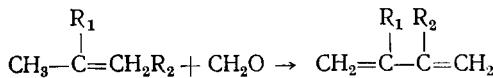
Наряду с использованием в качестве катализатора серной кислоты в последнее время появились сообщения о возможности применения для этой реакции катионаобменных смол^{2, 17—20}. Применение смолы марки Амберлит IR-120, а также отечественной смолы КУ-2²¹ позволило получить 56 %-ный выход диметилдиоксана в расчете на прореагировавший олефин. Использование в качестве катализатора ионообменной смолы обладает рядом преимуществ, которые особенно важны при промышленном оформлении данного процесса.

n-Бутены по сравнению с изобутиленом обладают значительно меньшей реакционной способностью. При конденсации смеси бутиленов, содержащих 20% изобутилена и 37% *n*-бутенов с формальдегидом за 5 час. при 70° прореагировало 70% изобутилена и только 3% *n*-бутенов¹⁷, причем бутен-2 реагирует несколько быстрее, чем бутен-1^{9, 22}. В течение 3 час. при 90° из бутена-1 был получен 4-этил-1,3-диоксан с выходом 34%, а из бутена-2 — смесь *цис*- и *транс*-изомеров 4,5-диметил-1,3-диоксана с выходом 74%. По данным Фарберова⁴, *n*-бутены обладают приблизительно одинаковой реакционной способностью.

Реакция конденсации амиленов с формальдегидом изучалась в самое последнее время с использованием в качестве катализатора катионаита КУ-2²³. При реакции образуются замещенные 1,3-диоксаны. Выделенная из продуктов реакции диоксановая фракция (т. кип. 152—154°, выход 66,3%) состояла из 4, 4,5- trimetil-*m*-диоксана и 4-метил-5-этил-*m*-диоксана. Из продуктов реакции выделен также *трет*-амиловый спирт. Проведено сравнение реакционной способности изомерных амиленов.

6. Конденсация в присутствии кислых гетерогенных катализаторов при высоких температурах

Этот метод описан лишь в патентной литературе^{24—31}. Сущность метода заключается в пропускании олефина, альдегида и инертного разбавителя при 250—400° над гетерогенными катализаторами. В этих условиях получаются диеновые углеводороды:



Наилучшие результаты получены при использовании олефинов с третичным атомом углерода.

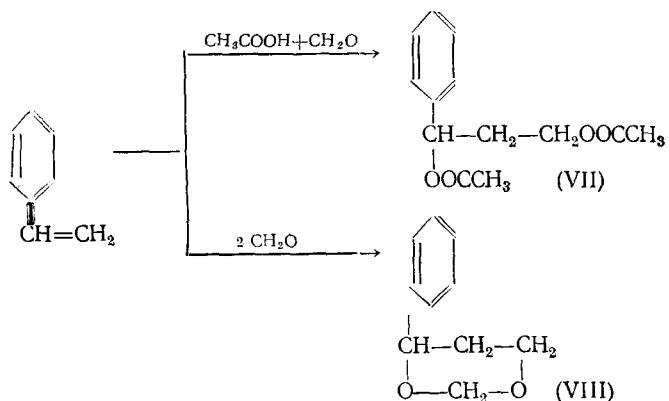
Реакция проводится в большом избытке олефина (олефин : формальдегид = 8 : 1), по-видимому, для подавления побочных реакций, при-

водящих к образованию высокомолекулярных кислородсодержащих продуктов. Кроме того, продукты реакции разбавляются большим объемом инертного разбавителя (азотом, двуокисью углерода, низшими парафиновыми углеводородами) для подавления реакций полимеризации и уплотнения. В качестве катализаторов в этом методе используют минеральные кислоты, нанесенные на активную окись алюминия, силикагель, окись магния или бора; синтетические катализаторы крекинга нефти и др. Реакции протекают при нормальном или повышенном (до 7 ат) давлении. 4,4-Диметилдиоксан получается также при конденсации изобутилена с формальдегидом при применении в качестве катализатора силикагеля или алюмосиликатов при 500° ³². Решающее влияние на выход основного продукта оказывает в данном случае кислотность катализатора. Так, при $H_0=1,5-3,8$ (силикагель) получен 97%-ный выход 4,4-диметилдиоксана.

2. Синтез 1,3-диоксанов из арилзамещенных олефинов

Обзор литературы, касающейся конденсации арил- и циклических олефинов, не был приведен в статье Эрандейла и Микешки¹.

Впервые конденсацию стирола с формальдегидом в присутствии смеси серной и ледяной уксусной кислот изучил Принс³³. В результате конденсации образовались диацетат 1-фенил-1,3-пропандиола и некоторое количество 4-фенил-1,3-диоксана:



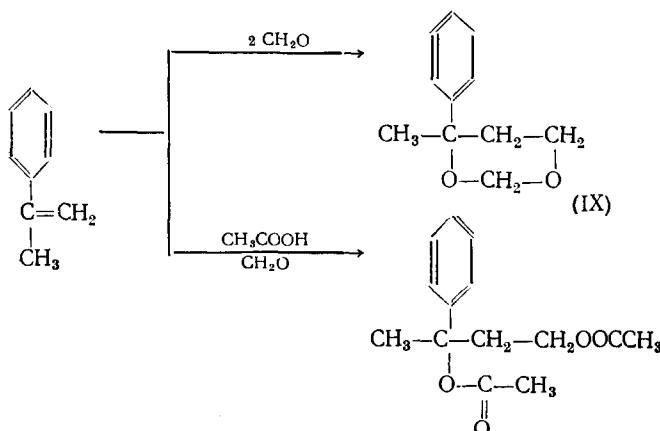
Однако Принс ошибочно считал эти соединения производными 2-фенил-1,3-пропандиола. Их действительное строение установлено позже³⁴.

Следует отметить, что в случае проведения реакции в растворе уксусной кислоты выход 4-фенил-1,3-диоксана (VIII) уменьшается за счет образования ацетатов 1-фенил-1,3-пропандиола (VII). При использовании в качестве растворителя *p*-диоксана выход 4-фенил-1,3-диоксана увеличивается до 78%³⁵. При применении соляной кислоты в качестве катализатора³⁶ реакцию можно проводить также в среде инертного углеводородного растворителя.

Конденсацией стирола с 37%-ным раствором формальдегида в присутствии серной кислоты 4-фенилдиоксан получен с выходом 88%³⁵.

Беккер³⁷ отмечал, что реакция α -метилстирола с формальдегидом в смеси 100%-ной серной и ледяной уксусной кислот при 40° сопровождается в значительной степени полимеризацией α -метилстирола. Частично можно подавить полимеризацию, если проводить реакцию при 0° , однако в этом случае наблюдается незначительная конверсия α -метилстирола.

Реакция α -метилстирола с формальдегидом в присутствии смеси серной и уксусной кислот идет по следующей схеме:



Применение в качестве катализатора ортофосфорной кислоты позволило увеличить выход 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана (IX) до 75% в расчете на альдегид.

При конденсации α -метилстирола с формальдегидом в присутствии уксусной кислоты получен 2-фенил-4-ацетокси-1-бутен с 70%-ным выходом³⁸.

Фарберов⁴ показал, что конденсация α -метилстирола с формальдегидом вполне возможна в присутствии 1—1,5%-ной серной кислоты. Выход 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана составлял в этом случае 85%.

Смиссман³⁹, исследуя продукты реакции анетола с формальдегидом методом ЯМР, указал на образование только *цикло*-изомеров *t*-диоксана.

Подробное исследование конденсации α -метилстирола с формальдегидом проделано французскими химиками⁴⁰, которые, используя различные методы идентификации химических соединений (ИКС, preparative хроматография и т. д.), выделили и описали 15 соединений, образующихся в данном случае.

Изучено взаимодействие α -метилстирола с 37%-ным водным раствором формальдегида в присутствии КУ-2 в качестве катализатора⁴¹.

3. Синтез 1,3-диоксанов из галоидзамещенных олефинов

Моногалоидзамещенные олефины могут реагировать с формальдегидом, давая галоидзамещенные 1,3-диоксаны.

При конденсации хлористого металлила с параформальдегидом в присутствии H_2SO_4 или $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ образуются 4-хлорметил-4-метил-1,3-диоксан и 3-хлорметилбутандиол-1,3⁴².

Фарберов с сотрудниками⁴³ подробно изучил реакцию хлорпропиленов с параформом в различных условиях. Первые попытки получения галоидзамещенных арил-1,3-диоксанов из галоидсодержащих стиролов оказались безуспешными. Проводя конденсацию α - и β -бромстиролов с формальдегидом в присутствии 5%-ной H_2SO_4 , Битс и Друккер⁴⁴ не добились положительных результатов.

При использовании 50%-ной H_2SO_4 4-арил-5-галоид-1,3-диоксаны были получены с выходом 60—90%⁴⁵.

Сравнительно недавно были опубликованы работы японских и итальянских химиков, посвященные конденсации β -бромстирола и *p*-нитро- β -бромстирола с параформальдегидом^{46—48}. Эти работы представляют

большой теоретический интерес, так как в них уточняются некоторые аспекты механизма и стереохимии реакции Принса. Известно, что в случае электрофильного присоединения по двойным углерод-углеродным связям происходит *транс*-присоединение, что справедливо для реакции Принса.

В вышеуказанных работах доказано, что в определенных условиях реакция Принса стереоспецифична, т. е. протекает по типу *цис*-присоединения. Так, при конденсации *транс*- β -бромстирола с паравормом был получен *цис*-4-фенил-5-бром-1,3-диоксан.

Если конденсация моногалоидзамещенных олефинов с формальдегидом в присутствии разбавленных минеральных кислот приводит к образованию галоидированных 1,3-диоксанов, то в случае полигалоидированных олефинов получаются галоидзамещенные оксикислоты или спирты в зависимости от природы и концентрации применяемого катализатора.

При конденсации ди-, три- и тетрахлорэтилена с формальдегидом в присутствии разбавленной H_2SO_4 получаются галоидзамещенные оксикислоты и их эфиры⁴⁹.

Конденсация тех же олефинов с паравормальдегидом в присутствии HCl дает хлорзамещенные пропанолы⁵⁰. Конденсация паравормальдегида с трихлорэтиленом при применении в качестве катализатора $AlCl_3$ дает α , β -дихлорпропионовую кислоту и 2,3,3,3-тетрахлорпропанол-1 вместе с диэфиром этого спирта⁵¹.

4. Синтез 1,3-диоксанов из циклических олефинов

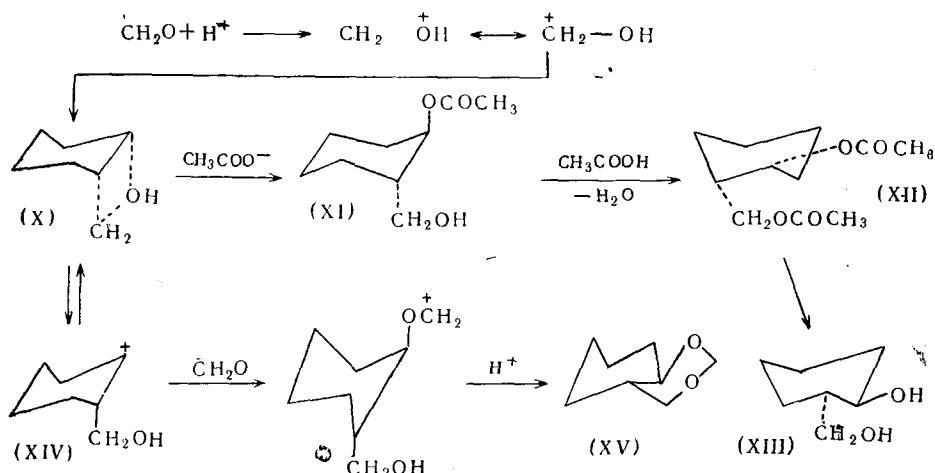
Эрандейл и Микешка⁵² впервые показали, что в присутствии 45—55%-ной серной кислоты возможна конденсация циклических олефинов с формальдегидом с образованием 1,3-диоксанов.

Наряду с 1,3-диоксанами, при проведении реакции в присутствии смеси серной и уксусной кислот образуется сложная смесь продуктов, основными из которых являются диацетат-2-оксиметил-1-циклогексанола, 3,4-тетраметилен-2,5-дигидрофуран и 1-оксиметил-циклогексен-1⁵³⁻⁵⁹.

Как показано в работах Бломkvista и Волинского⁵⁸, а также в работах Смиссмана и Мод⁶⁰, реакция конденсации циклогексена с формальдегидом в присутствии кислых катализаторов является частным случаем электрофильного присоединения альдегида к двойной связи олефина⁶¹⁻⁶³. Авторы отметили, что при взаимодействии циклогексена с формальдегидом образуются только *транс*-изомеры.

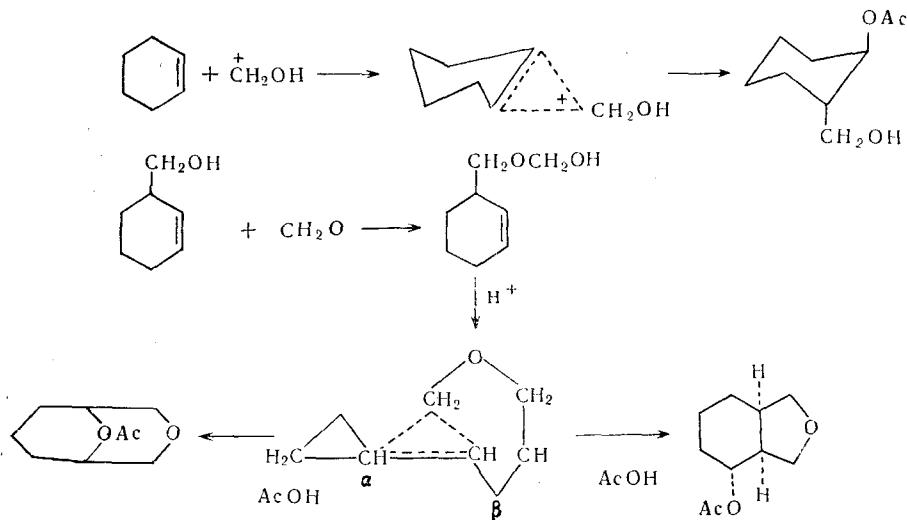
Высокая стереоспецифичность реакции Принса заключается в том, что образуется исключительно *транс*-1-оксиметил-2-оксициклогексан, а также замещенные 3-оксабициклоананы, в которых заместитель в углеводородном кольце находится в *транс*-положении относительно *цис*-замкнутого гетерокольца.

Бломkvist и Волинский предложили механизм реакции Принса, отвечающий объяснению стереоселективности реакции⁵⁸. В результате protonизации формальдегида и атаки сольватированного карбониевого иона по двойной связи олефина образуется гибридный оксоний-карбониевый ион (X) \rightleftharpoons (XIV). Ацетат-ион атакует оксоний-карбониевый ион (X) с наименее экранированной стороны, в результате чего через стадию диаксиального моноацетата (XI) образуется *транс*-дизэкваториальный диацетат (XII), омылением которого образуется диол (XI); атака карбониевого иона (XIV) формальдегидом и последующая циклизация приводит к *транс*-1,3-диоксану (XV).



Этот механизм не объясняет, однако, образование побочных продуктов.

Долби⁵⁹ предлагает другой механизм реакции Принса. Промежуточный продукт, который, по мнению Долби, контролирует стереохимию реакций, является трехчлененным циклическим ионом, аналогичным промежуточным продуктам, предложенным другими авторами для электрофильного присоединения по двойной связи:



Механизм и стереоспецифичность реакции Принса были исследованы Смиссманом с сотрудниками на примере конденсации анетола с формальдегидом в присутствии кислого катализатора^{64, 65}.

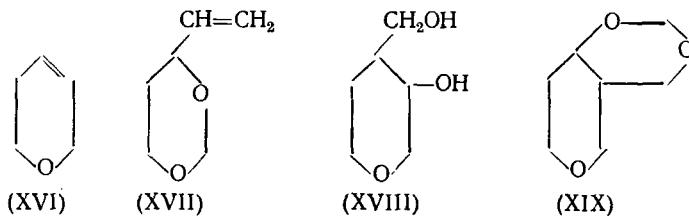
Реакция Принса распространена на конденсацию олефинов не только с альдегидами, но и кетонами. В работах Фодора с сотрудниками⁶⁶ показано, что при взаимодействии циклогексена с ацетоном в присутствии серной кислоты образуется (после омыления) 2-(α -оксиизопропил)-циклогексанол-1.

Изучена конденсация циклогексена и других циклических олефинов с формальдегидом в присутствии катионообменной смолы КУ-2⁶⁷.

5. Синтез 1,3-диоксанов из диолефинов

Опубликовано очень небольшое число работ, касающихся конденсации диолефинов с формальдегидом.

В 1955 г. Ганшке⁶⁸ показал, что при конденсации бутадиена с 2 молями формальдегида в присутствии серной кислоты при 80° образуется смесь продуктов, из которой им были выделены и идентифицированы 5,6-дигидро-2Н-пиран- (XVI) 4-винил-1,3-диоксан (XVII), тетрагидро-4Н, 5Н-пирано (3,4-*d*)-1,3-диоксан (XIX) и соответствующий гликоль (XVIII).



Большие работы по изучению реакции Принса в последние годы проводят французский нефтехимический институт. Сотрудниками этого института Хэллин и Дэвидсоном⁶⁹ в конце 1964 г. опубликована работа, описывающая систему бутадиен — формальдегид в условиях реакции Принса. Авторы изучали реакцию при 80° в водном растворе H₂SO₄ и молярном соотношении формальдегида : бутадиен, равном 2; время реакции составляло от 30 мин. до 4 час. Авторы приводят следующие две схемы реакций:

Схема 1

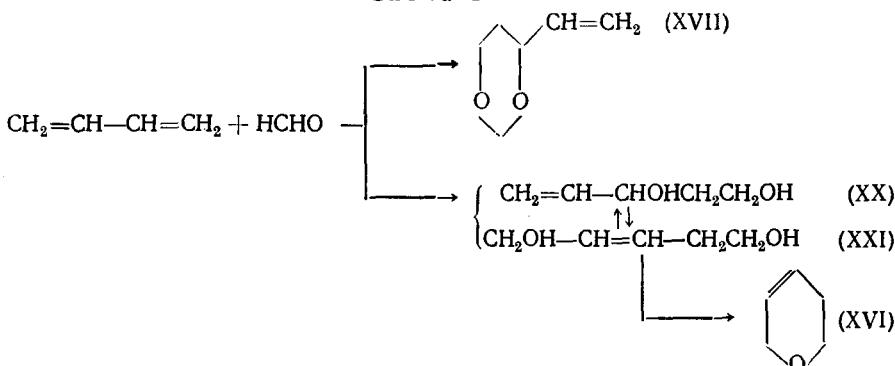
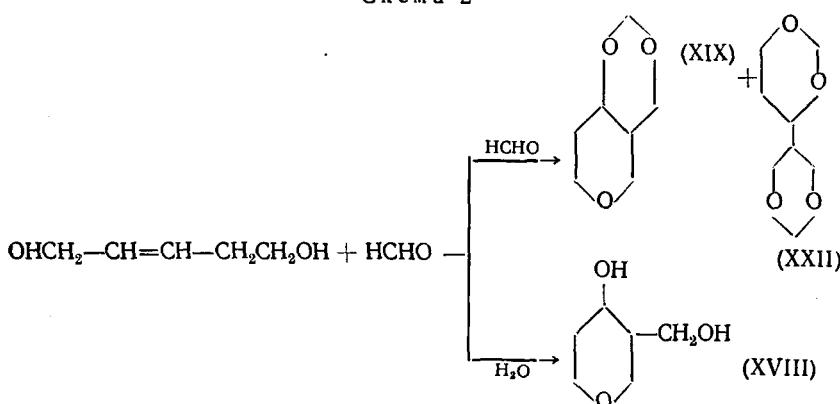


Схема 2

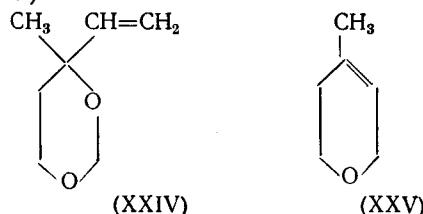


В схеме 1 два изомера пентендиола (XX) и (XXI) образуются в результате 1,2- или 1,4-присоединения к бутадиену. Из этих изомеров второй, имеющий две первичные гидроксильные группы и двойную связь внутри цепи (XXI), является более вероятным.

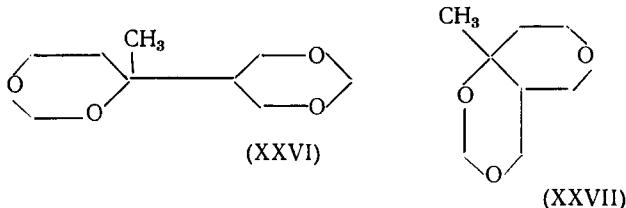
Дигидро-5,6-*α*-пиран (XVI), являющийся одним из главных продуктов реакции Принса, образуется при внутримолекулярной этерификации пентен-2-диола-1,5 (XXI).

Множество возможных направлений реакции приводит к образованию высших продуктов конденсации. В частности, диолы (см. схему 2), имеющие двойную связь, могут непосредственно вступать в реакцию с формальдегидом с образованием тяжелых продуктов — *транс*-триокса-пергидронатала (XIX), диоксанилдиоксана (XXII) и *транс*-оксиметилтетрагидропиранола (XVIII). Одновременное присутствие триокса-пергидронатала и диоксанилдиоксана подтверждает именно эту точку зрения, а не возможность в данном случае реакции Принса с 4-винилдиоксаном-1,3.

Реакция с изопреном протекает еще более сложно⁷⁰. Первичными продуктами являются 4-метил-4-винил-диоксан-1,3 (XXIV) и 4-метилдигидропиран-5,6 (XXV)



последующие превращения которых приводят к появлению более тяжелых продуктов: 5(4'-метил-диоксан-1',3'ил-4') диоксану-1,3 (XXVI), *цис*- и *транс*-10-метил-1,3,7-триокса-пергидронаталинам и соответствующим диолам:



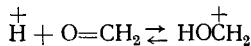
В СССР взаимодействие диеновых углеводородов с формальдегидом в присутствии соляной кислоты изучали Уставщикова и Фельдблум⁷¹. Реакция изучалась главным образом на примере дивинила. Были выделены и охарактеризованы основные продукты реакции. Взаимодействие ближайших гомологов бутадиена — пиперилена и изопрена — исследовано менее подробно. Реакцию проводили в течение 3—5 час. при 20° и молярном соотношении реагентов диен: CH₂O : HCl = 1 : 1 : 2.

По скорости исчезновения формальдегида было установлено, что пиперилен и изопрен реагируют приблизительно в 1,5 раза быстрее, чем дивинил.

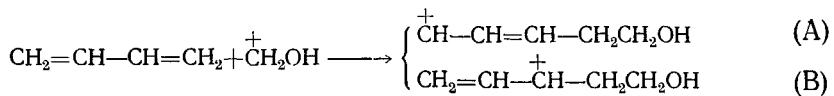
При реакции с дивинилом основными продуктами являются 4-винил-1,3-диоксан, 3-хлорметил-4-хлортетрагидропиран и формали изомерных ненасыщенных хлоргидринов, например 1-хлорпентен-2-ола-5. В небольших количествах был выделен также циклический формаль 3-оксиметилтетрагидропиранола-4.

Пиперилен и изопрен, в отличие от дивинила, в условиях реакции главным образом гидрохлорируются с образованием изомерных хлорпентенов; имеет также место образование 1,3-диоксанов и соответствующих дихлорпроизводных алкилтетрагидропиранов.

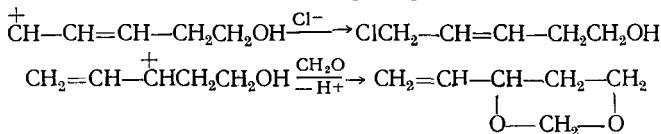
На основании полученных результатов авторами была предложена следующая схема реакции диенов с формальдегидом. По-видимому, первоначальным актом является протонизация атома кислорода формальдегида:



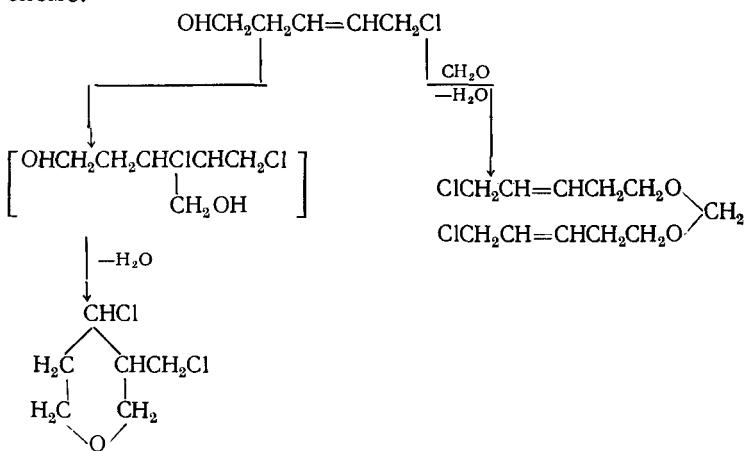
Образующиеся оксиметильные карбоний-ионы атакуют молекулы диена с образованием карбониевых ионов А и В,



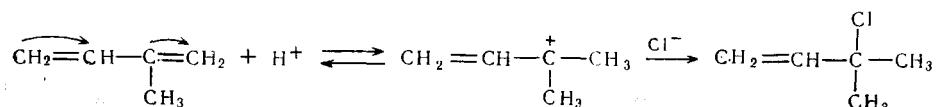
взаимодействие которых с формальдегидом или ионом хлора приводит к образованию 1,3-диоксана или хлоргидрина соответственно.



Диоксан действительно был выделен в качестве одного из продуктов реакции. Хлоргидрин, по-видимому, подвергается вторичным превращениям по схеме:



В случае изопрена и пиперилена протоны могут реагировать также непосредственно с диеном, следствием чего является образование углеводородных ионов карбония, а в качестве конечных продуктов — хлорпентенов:

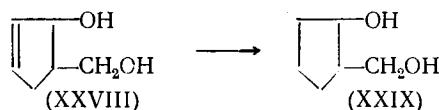


Механизм же образования других продуктов одинаков.

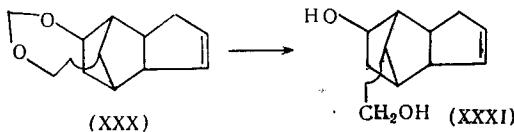
Битс и Друккер⁷² изучали взаимодействие циклопентадиена с формальдегидом. При проведении реакции в автоклаве при 185° без катализатора был получен только смелообразный продукт. При обработке циклопентадиена избытком 36%-ного водного раствора формальдегида в присутствии H₂SO₄ авторы получили 2-оксиметилцикlopентен-4-ол-1 (XXVIII) с выходом 20% и соответствующий диоксан.

Циклопентадиен реагировал полностью; были получены также высококипящие продукты, из которых выделить чистые компоненты не удалось. Если количество формальдегида на 1 моль диена уменьшалось с 2,72 до 1,23 моля, выход соответствующего диоксана уменьшался и увеличивалось количество гидроксилсодержащих высококипящих продуктов.

2-Оксиметилцикlopентен-4-ол (XXVIII) был получен также при нагревании цикlopентадиена в растворе уксусной кислоты с парапротом-дегидом в присутствии каталитических количеств толуолсульфокислоты. Строение его было доказано превращением в насыщенный диол (XXIX) при каталитическом гидрировании:



Цимерман и Райнера описали реакцию Принса с дициклопентадиеном⁷³. Авторы проводили реакцию в растворе формалина в присутствии H_2SO_4 при 80°. В условиях реакции, вероятно, образуется диоксан (XXX). Реакцией же этого соединения с избытком CH_3OH и небольшим количеством H_2SO_4 был получен диол (XXXI)



6. Синтез 1,3-диоксанов из ениновых и диениновых углеводородов

Первые исследования конденсации ениновых и диениновых углеводородов с формальдегидом в присутствии серной кислоты были проведены Мацояном и Саакяном⁷⁴. Было установлено, что формалин избирательно реагирует с диенинами, причем реакция направляется исключительно к замещенной двойной связи дивинилацетиленового углеводорода. В процессе конденсации в качестве побочного продукта в небольших количествах образуются замещенные 1,3-гликоли, которые трудно поддаются очистке.

Реакцию формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами проводили с применением в качестве катализатора катионообменных смол КУ-1 и КУ-2⁷⁵. Авторы показали, что в этом случае получаются в основном 1,3-диоксаны и незначительное количество 1,3-гликолов винилацетиленового ряда. Подробные исследования оптимальных условий реакции конденсации диметилвинилэтинилкарбинола с формальдегидом в присутствии кационита КУ-2 были проведены авторами данного обзора⁷⁶.

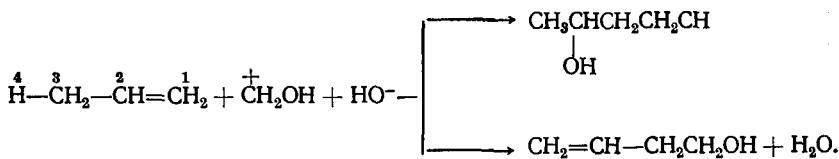
7. Механизм реакции Принса

По мнению Францена и Крауха⁷⁷, первоначальным актом реакции является присоединение протона к атому кислорода карбонильной группы с образованием карбониевого иона $R-\overset{+}{C}-OH$, который затем атакует двойную связь по месту наибольшей электронной плотности. Вновь образующийся ион карбония может далее реагировать тремя путями. При взаимодействии с избытком альдегида образуется диоксан; реакция с водой приводит к образованию гликоля; наконец, отщепление протона дает ненасыщенный спирт.

Гликоль и диоксан образуются независимо друг от друга, хотя гликоль и может образоваться из 1,3-диоксана, но в условиях реакции это происходит редко.

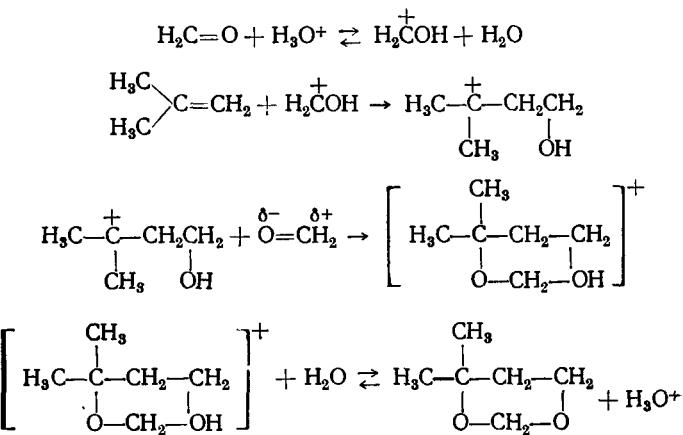
Третий путь, т. е. отщепление протона, наблюдается лишь при присоединении формальдегида. Протон отщепляется (согласно правилу Гофмана) от углеродного атома, находящегося рядом с карбониевым центром и имеющего наименьшее число заместителей. Отщепление протона от CH_3 -группы может быть облегчено наличием гидроксильной группы. Образование гликоля в большой мере зависит от основности среды, так как при высоких значениях pH 1,3-гликоль разлагается на олефин и альдегид.

Согласно предположениям Фарберова^{4, 5}, диол является результатом реакции по связям 1,2, а ненасыщенный спирт — по связям 1,4:

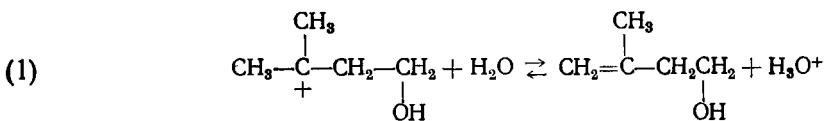


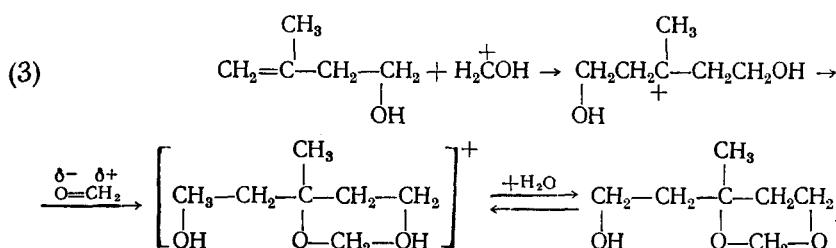
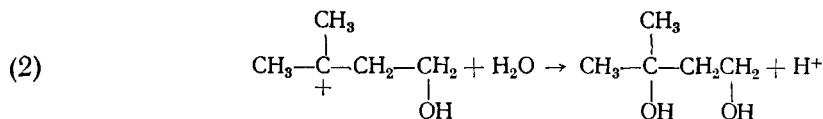
Обобщая полученные результаты, можно представить следующую общую схему реакции Принса^{20, 78} на примере изобутилена и формальдегида:

a. Основная реакция

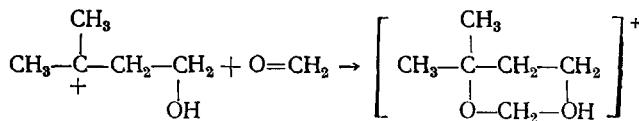


б. Побочные реакции:





Кинетические исследования показывают, что на ионообменных смолах реакция имеет общий третий порядок, причем лимитирующей стадией является реакция вторичного иона карбония с альдегидом²⁰:



8. Свойства и применение 1,3-диоксанов

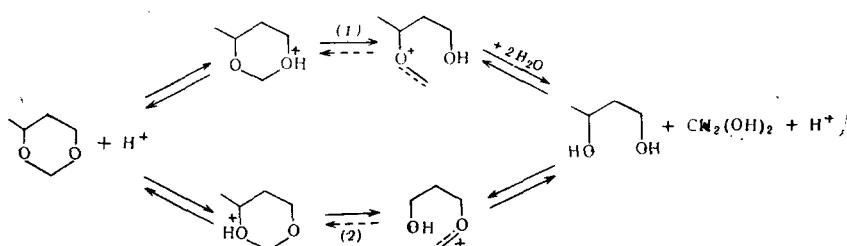
1,3-Диоксаны находят широкое применение в качестве исходных продуктов для синтеза лаков⁷⁹, смол⁸⁰, дегрентов⁸¹, антибиотиков^{46, 47} и инсектицидов⁸². Практически наиболее важными являются синтезы на их основе диеновых углеводородов.

Поскольку гидролиз является промежуточной стадией превращения алкилдиоксанов в диены, за последние годы в научной литературе появился ряд работ, посвященных данному вопросу.

При проведении гидролиза (метанолиза) алкил-1,3-диоксанов в присутствии небольших количеств H_2SO_4 и избытка метилового спирта диолы удалось выделить с выходом до 80%⁸³. Однако гидролиз алкилдиоксанов, у которых атом кислорода связан с третичным атомом углерода, протекает значительно труднее. Выход диола в лучших опытах не превышал 50%. Используя катионит вместо серной кислоты при метанолизе 4-метил-1,3-диоксана, получили диол с количественным выходом⁸⁴.

Была изучена кинетика гидролиза ряда замещенных 1,3-диоксанов в воде и водном диоксане при 60—70°^{85—87}.

Гидролиз 1,3-диоксанов может протекать по двум направлениям:



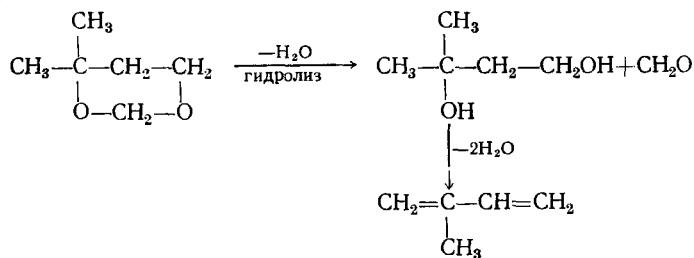
Кинетические измерения показывают, что первое направление более вероятно.

Дегидратация гликолей приводит к образованию соответствующих диеновых углеводородов, но в связи с тем, что выход гликолей в результате гидролиза невысокий, этот метод неприменим для промышленного производства диеновых углеводородов. Поэтому был выбран другой путь, который позволил осуществить синтез диенов непосредственно в одну стадию — катализическое расщепление алкилдиоксанов над соответствующими катализаторами. Подбор катализатора, способного селективно и с хорошей активностью расщеплять алкилдиоксан, был затруднен тем, что аналогичные реакции в химической технологии не были известны.

В патентной литературе имеются заявки на способы синтезов диенов на основе диоксанов¹, в научной литературе этот вопрос не был освещен до опубликования работ Фарберова с сотрудниками⁸⁸. Проводя в течение ряда лет работы по синтезу изопрена на основе изобутилена и формальдегида, они детально исследовали контактное расщепление 4,4-диметил-1,3-диоксана в изопрен в газовой фазе над твердым катализатором.

Лучшие результаты были получены при использовании в качестве катализаторов фосфатов металлов второй группы, в особенности фосфатов кальция. Эти катализаторы характеризуются высокой активностью, селективностью, хорошей воспроизводимостью и достаточной прочностью. Необходимым условием является проведение процесса в присутствии водяных паров, что, вероятно, связано с дегидратацией кислых фосфатов кальция.

Учитывая, что увеличение концентрации паров в реакционной смеси приводит к ускорению реакции катализического расщепления диметилдиоксана, Фарберов предложил следующий механизм, согласно которому вода принимает непосредственное участие в реакции. На катализической поверхности в результате взаимодействия с водой диметилдиоксан претерпевает гидролиз в диол, который дегидратируется в изопрен:



В результате подробного изучения условий реакции контактного расщепления диметилдиоксана при 375°, разбавлении водяным паром 1:14 (мол), объемной скорости диметилдиоксана 0,7 мл/мл катализатора в час достигнуты выходы изопрена 75—85% на пропущенный и 80—85% на разложенный диоксан. Разработанный метод положен в основу промышленного производства изопрена высокой степени чистоты.

9. ИК спектры замещенных 1,3-диоксанов

Имеющиеся данные по ИК спектрам 1,3-диоксанов указывают на образование очень сложной структуры полос, причем число характеристических полос не постоянно^{21, 89, 90}. 1,3-Диоксаны, замещенные в положении 4, представляют собой систему, характеризуемую четырьмя поло-

сами⁸⁵: двумя очень интенсивными, расположеными в области $1166 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ и $1037 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, и двумя другими менее интенсивными в области $1090 \pm 25 \text{ см}^2$, $985 \pm 10 \text{ см}^{-1}$.

10. Синтез 1,3-диоксанов из терпеновых углеводородов

До недавнего времени большой класс терпеновых углеводородов оставался фактически неизученным в реакции Принса, хотя возможность конденсации олефинов с альдегидами впервые показал Принс на примере α -пинена и камфена⁹¹. Однако Принс не изучал подробно эти реакции, указав лишь физико-химические характеристики некоторых продуктов конденсации (без выхода). Серьезное исследование конденсации α -пинена, камфена, дипентена, β -пинена начато японскими химиками. Ватанабэ, изучая конденсацию формальдегида с α -пиненом в смеси уксусной и фосфорной кислот и уксусного ангидрида, получил смесь ацетатов α -терпинеола, *dl*-изоборнеола и 6-ацетокси-метил- $\Delta^{1,8(9)}$ -*p*-пентадиена, строение которого доказывалось дальнейшими превращениями в *dl*-карвоментон⁹².

Если же смесь α -пинена, формалина и 60% HClO_4 перемешивать в течение 6 час. при $95\text{--}100^\circ$, то получают 1-метил-4-(4'-метил-1'3'-диокса-4'-циклогексил)-циклогексен-1 (I) и бис-диоксан $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (II).

Строение продуктов (I) и (II) подтверждено гидрированием⁹².

Используя различные катализаторы (98% серной кислоты, 85% H_3PO_4 , 60% HClO_4), Ватанабэ с сотр. выделил смесь 8-оксиметил-камфена и 2,2-диметил-норборнан-3,1'-2',4'-диоксациклогексана с общим выходом 56,3% при конденсации камфена с формальдегидом⁹³.

Сложная смесь продуктов получена также при конденсации дипентена с формальдегидом в присутствии HClO_4 . Из реакционной массы, очищенной от примесей перегонкой с водяным паром, помимо исходных продуктов выделена фракция 104—109° при 7 мм. После хроматографирования на SiO_2 из нее выделен продукт, который идентифицирован с помощью ИК спектра как смесь 1-метил-4(4'-метил-1',3'-диоксациклогексил-4')-циклогексен-1 и 1-метил-8-изопропил-2,4-диоксабицикло-[4.4.0]-декана, которую авторы считают первичными продуктами реакции дипентена с формальдегидом^{94, 95}. Сложная смесь продуктов получена также при конденсации лимонена с паральдегидом в присутствии ZnCl_2 ⁹⁶.

Авторами настоящей статьи исследована конденсация α -пинена, дипентена и камфена с формальдегидом в присутствии катионообменной смолы КУ-2⁹⁷.

Во время пребывания настоящей статьи в редакции опубликован ряд сообщений авторов обзора, посвященных реакции Принса в присутствии катионообменной смолы КУ-2^{98—101}.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Agundale, L. Mikeska, Chem. Rev., **51**, 505, (1952).
2. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, авт. свид. СССР 547841 (1963).
3. Fukui Kep-ichi, Oye Jazio, Kitapo Hizao, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Ser., **11**, 62, 1667 (1959).
4. М. И. Фарберов, Я. И. Ротштейн, А. М. Кутьин, Н. К. Шемякина, ЖОХ, **27**, 2806 (1957).
5. М. И. Фарберов, ДАН, **110**, 1005 (1956).
6. А. Н. Несмиянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955).
7. K. Fukui, T. Takino, H. Kitapo, Bull. Japan. Petrol. Inst., **3**, 27 (1961).
8. M. Davidson, M. Hellin и др., Bull. Soc. chim. France, **1963**, 2725.
9. M. Hellin, M. Davidson, D. Lumbroso, Там же, **1964**, 2974.

10. M. Hellin, H. Guerpillon, F. Coussemant, Petroleum Engineer, **31**, No 12, C — 41 (1959).
11. K. M. Тренке, М. С. Немцов, ЖПХ, **36**, 1595 (1963).
12. F. Coussemant, M. Hellin, Erdöl und Kohle, IV, **15**, 274 (1962); V, **15**, 348 (1962).
13. R. Croff, G. Pare, M. Davidson и др., Bull. Soc. chim. France, **2**, 236 (1964).
14. M. Hellin, F. Coussemant, C. R. Acad., **245**, 2504 (1957).
15. М. И. Фарберов, В. А. Сперанская, ЖПХ, **28**, 224 (1955).
16. F. Erben, J. Koudelka, B. Kovářík, Chem. prumysl., **12**, 66 (1962).
17. All-Union Scient., Res. Int. Франц. пат. 1364615 (26.VI.1964); C. A., **61**, 14683f (1964).
18. Comp. Francaise de Raffinage, Франц. пат. 1368884 (7.VIII.1964); C. A., **62**, 1669d (1965).
19. W. Kroenig, W. Swodenk, Ам. пат. 3154563 (27.X.1964); C. A., **62**, 2780f (1965).
20. J. Maurin, E. Weisang, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 3080.
21. М. Г. Сафаров, Канд. диссертация, МИНХ и ГП, М., 1965.
22. E. Hanschke, Chem. Ber., **88**, 1048 (1955).
23. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, Нефтехимия, **5**, 545 (1965).
24. W. J. Oldham, Англ. пат. 863136 (15.03.1961); C. A., **55**, 17497h (1961).
25. J. B. Bream, D. J. Hadley и др., Англ. пат., 863139 (15.03.1961); C. A., **55**, 17498a (1961).
26. B. Kovářík, J. Němec, Чехосл. пат. 88919 (15.2.1959); C. A., **55**, 18591h (1961).
27. W. J. Oldham, Англ. пат. 826546 (13.01.1960); C. A., **54**, 12393e (1960).
28. M. M. Wirth, Англ. пат. 841746 (20.07.1960); C. A., **55**, 5343h (1961).
29. H. M. Stanley, M. M. Wirth, Англ. пат. 841747 (20.07.1960); C. A., **55**, 5343i (1961).
30. J. Habeshaw, M. M. Wirth, Англ. пат. 841748 (20.07.1960); C. A., **55**, 5344b (1961).
31. W. J. Oldham, Англ. пат. 826545 (13.01.1960); C. A., **54**, 12993c (1960).
32. В. А. Дзиско, А. Д. Макаров, Авт. свид. СССР 165434 (1964).
33. H. J. Prins, Proc. Acad. Sci., **22**, 51 (1919).
34. E. Fourneau, Bull. Soc. chim. France, **47**, 860 (1930).
35. R. W. Shortridge, J. Am. Chem. Soc., **70**, 873 (1948).
36. Ам. пат. 2417548 (18.III.1947), C. A., **41**, 3493a (1947).
37. J. W. Backer, J. Chem. Soc., **1948**, 89.
38. C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2860 (1949).
39. E. E. Smissman, R. A. Schnettler, P. S. Portoghesi, J. Org. Chem., **30**, 797 (1965).
40. J. Gaillard, M. Hellin, F. Coussemant, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 2987.
41. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, ДАН АрмССР, **40**, 35 (1965).
42. Hideyo Noda, Toshio Takino, Kenichi Fukui, J. Chem. Soc., Japan, **66/3**, 348/1963; C. A., **59**, 11476 (1963).
43. М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщикова, ЖОХ, **25**, 2071 (1955).
44. M. C. Beets, E. A. Drukker, Rec. trav. chim., **72**, 247 (1953).
45. Chi-Ii Hsing, Chien-Huan Tai, Lian-Chy Hsueh, Acta chim. sinica, **23**, 19 (1957).
46. A. Terada, Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 606 (1960); C. A., **56**, 1446 (1962).
47. A. Terada, Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 1465 (1960); C. A., **56**, 5949 (1962).
48. L. Bernard, A. Leone, Tetrahedron Letters, **10**, 499 (1964).
49. W. Barendrecht, Chem. Weekblad, **54**, 404 (1958); C. A., **54**, 5426a (1960).
50. S. Bresadola, P. Canal, Chim. Ind., **45** (7), 837 (1963); C. A., **60**, 10527e.
51. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **72**, 867 (1953).
52. A. Mikeska, E. Arundale, Ам. пат., 2356683 (12.VIII.1944); C. A., **39**, 91 (1945).
53. S. Olsen, H. Padberg, Naturforsch., **1**, 448 (1946).
54. S. Olsen, Там же, **1**, 671 (1946).
55. S. Olsen, Angew. Chem., **59**, 32, (1947).
56. S. Olsen, Naturforsch., **3b**, 315 (1948).
57. J. Matti, Bull. Soc. chim. France [4], **51**, 974 (1952).
58. T. Blomquist, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6025 (1957).
59. L. Dolby, Там же, **27**, 2971 (1962).
60. E. Smissman, R. Mode, Там же, **79**, 3447 (1957).
61. A. T. Blomquist, J. Verdo, C. L. Adami, J. Wolinsky, Там же, **79**, 4976 (1957).
62. W. G. Dauben, G. J. Fonken, D. S. Nouse, Там же, **78**, 2579 (1956).
63. L. Dolby, C. N. Lieske, D. Rosencrantz, M. Schwarz, Там же, **85**, 47 (1963).
64. E. Smissman, D. T. Witiak, J. Org. Chem., **25**, 471 (1960).
65. E. Smissman, R. A. Schnettler, P. Portoghesi, Там же, **30**, 797 (1965).
66. G. Fodor, Temeskesi Soumenkem., **31**, В22-В-28 (1958); РЖХим., **1959**, 5, 15234.
67. В. И. Исагулянц, С. В. Хомко, сб. Мономеры, изд. МИНХ и ГП, 1966.

68. E. Hanschke, Chem. Ber., **88**, 1043 (1955).
69. M. Hellin, M. Davidson и др., Bull. Soc. chim. France, **1964**, 2974.
70. M. Davidson, G. Parc, A. Belquise, M. Hellin, F. Coussemant, Там же, **1964**, 800.
71. Б. Ф. Уставщикова, В. Ш. Фельдблум, Уч. зап. Яросл. техн. ин-та, **5**, 105 (1960).
72. M. G. Beets, E. A. Drukker, Rec. trav. chim., **72**, 247 (1953).
73. R. Zimmermann, F. Reinigers, Naturwiss., **51** (18), 434 (1964).
74. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, ЖОХ, **33**, 3797 (1963).
75. С. А. Вартанян и др., Изв. АН АрмССР, ХН, **17**, 672 (1964).
76. В. И. Исагулянц, Т. Г. Хаймова, Хим. гетероцикл. соед., № 3, 422 (1967).
77. V. Franzen, H. Krauch, Chem. Ztg., **79**, 335 (1955).
78. E. E. Smissman, R. A. Schnettler, P. S. Portoghesi, J. Org. Chem., **30**, 797 (1965).
79. Ам. пат. 3010918 (28.XI.1961); С. А., **57**, 2229 (1962).
80. Пат. ФРГ 895529 (2.X.1953); С. А., **51**, 2326d (1957).
81. Англ. пат. 981285 (20.I.1965); С. А., **62**, 12026 (1965).
82. Ам. пат. 3160636 (8.XII.1964); С. А., **62**, 5283 (1965).
83. М. И. Фарберов, Н. К. Шемякина, ЖОХ, **26**, 2749 (1956).
84. Англ. пат. 824551 (2.XII.1959); С. А., **54**, 7563i (1960).
85. F. Aftalion, M. Hellin, F. Coussemant, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 1497.
86. F. Aftalion, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Coussemant, Там же, **1965**, 1958.
87. R. A. Laurent, A. Corras, Там же, **1960**, 926.
88. М. И. Фарберов, А. М. Кутин, Г. И. Кишинский, Т. П. Вернова, ЖОХ, **30**, 875 (1960).
89. R. Le Goff, J. Parc, M. Davidson, M. Hellin, Bull. Soc. Chim. France, **1964**, 236.
90. A. C. Bellaart, Rec. trav. chim., **81**, 457 (1962).
91. H. J. Grins, J. Chem. Soc., **118**, 42 (1920).
92. Y. Watanabe, Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 931 (1960).
93. Y. Watanabe, Там же, **81**, 827 (1960).
94. Y. Watanabe, Y. Matsubara, Huang Chng-Yun, **62**, 1630 (1959).
95. Y. Watanabe, Y. Matsubara, Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 651 (1959).
96. K. Suga, I. Watanabe, Там же, **80**, 898 (1959).
97. В. И. Исагулянц, С. В. Хомко, З. Д. Кустанович ЖПХ (в печати).
98. В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, ХГС, **1967**, № 1, 157.
99. В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, ДАН Арм. ССР, **1967**, № 3, 115.
100. В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, З. Д. Кустанович, Там же, **1967**, № 4, 181.
101. В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, Сб. Мономеры и полупродукты нефтехимического синтеза, «Химия», 1967.

Московский ин-т
нефтехим. и газовой пром-сти
им. Губкина