

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 углеводов . . . . .	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 углеводов . . . . .	75

Эрандейл и Микешка<sup>1</sup> 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 лаборатории<sup>2</sup>.

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

#### а. Конденсация олефиновых углеводов с формальдегидом\* в присутствии кислотных катализаторов

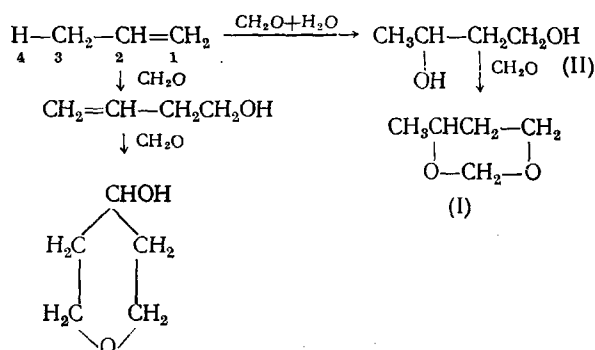
В присутствии кислотных катализаторов основными продуктами являются 1,3-диоксан и 1,3-гликол. Наибольшая скорость конденсации наблюдается у изобутилена с формальдегидом. Третичные олефины с большим молекулярным весом, олефины нормального строения, а также высшие альдегиды обладают меньшей реакционной способностью. Наряду с ранее используемыми кислыми катализаторами реакции (серной, уксусной, соляной, хлорноватистой кислот) была применена в качестве катализатора азотная кислота<sup>3</sup> и катионообменная смола КУ-2<sup>2</sup>.

Для реакции пропилена с формальдегидом, исследованной Фарберовым с сотрудниками<sup>4,5</sup>, 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.



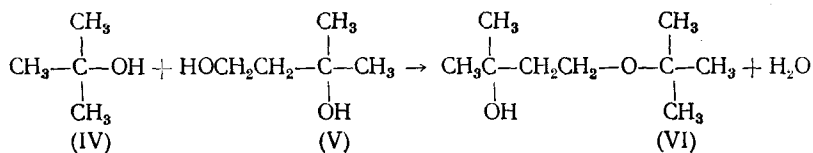
Олефины такого типа (согласно представлениям, выдвинутому Несмеяновым и Кабачником<sup>6</sup>) характеризуются наличием  $\sigma, \pi$ -сопряжения, что придает им способность двойственного реагирования по связям 1,2 и 1,4. В случае же с изобутиленом имеет место практически только 1,2-присоединение (очевидно, из-за большей скорости этой реакции).

При конденсации пропилена в присутствии уксусной кислоты получен 4-ацетокситетрагидропиран<sup>7</sup>.

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<sup>8, 9</sup>.

Существуют две точки зрения относительно механизма образования диоксана и диола в условиях реакции Принса. Более поздние исследования допускают возможность одновременного образования диоксана и диола<sup>10</sup>. 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.*-бутоксидобутана (VI):

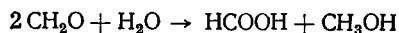


На эту реакцию впервые обратили внимание Тренке и Немцов<sup>11</sup>. Авторы провели гидролиз полученного оксиэфира в кислой среде в присутствии и в отсутствие формальдегида. В первом случае были получены *трет.*-бутиловый спирт и 3-метил-1,3-бутандиол. Гидролиз в присутствии формальдегида привел к 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<sup>11, 12</sup>.

В условиях реакции метилдигидропиран реагирует с формальдегидом с образованием соединения, содержащего пирановое и диоксановое кольца,— метилтриоксапергидронафталина<sup>12-14</sup>. 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 Сперанская<sup>15</sup>.

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 кислоты<sup>10</sup>. Однако из соображений селективности процесса предпочтительнее использовать разбавленные растворы кислоты (до 5 вес. %) <sup>4, 5</sup>. Реакция Принса идет и при комнатной температуре, однако желаемые скорости превращения изобутилена достигаются лишь при 70—100°<sup>16</sup>.

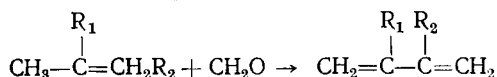
Наряду с использованием в качестве катализатора серной кислоты в последнее время появились сообщения о возможности применения для этой реакции катионообменных смол<sup>2, 17–20</sup>. Применение смолы марки Амберлит IR-120, а также отечественной смолы КУ-2<sup>21</sup> позволило получить 56%-ный выход 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*-бутенов<sup>17</sup>, причем бутен-2 реагирует несколько быстрее, чем бутен-1<sup>9, 22</sup>. 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 Фарберова<sup>4</sup>, *n*-бутены обладают приблизительно одинаковой реакционной способностью.

Реакция конденсации амиленов с формальдегидом изучалась в самое последнее время с использованием в качестве катализатора катионита КУ-2<sup>23</sup>. 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-триметил-*m*-диоксана и 4-метил-5-этил-*m*-диоксана. Из продуктов реакции выделен также *трет*-амиловый спирт. Проведено сравнение реакционной способности изомерных амиленов.

#### б. Конденсация в присутствии кислых гетерогенных катализаторов при высоких температурах

Этот метод описан лишь в патентной литературе<sup>24–31</sup>. Сущность метода заключается в пропускании олефина, альдегида и инертного разбавителя при 250—400° над гетерогенными катализаторами. В этих условиях получают диеновые углеводороды:



Наилучшие результаты получены при использовании олефинов с третичным атомом углерода.

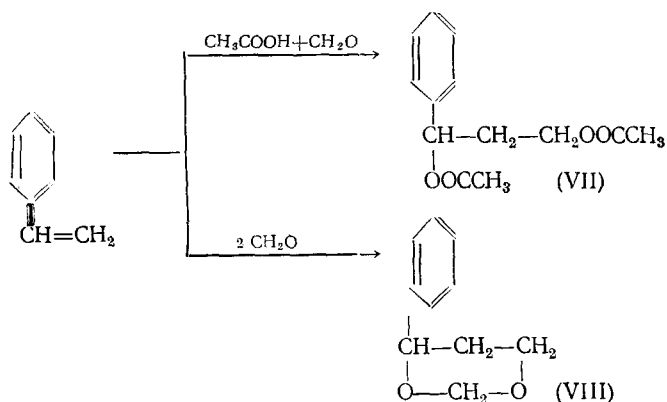
Реакция проводится в большом избытке олефина (олефин:формальдегид = 8 : 1), по-видимому, для подавления побочных реакций, при-

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 протекать 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°<sup>32</sup>. 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 Микешки<sup>1</sup>.

Впервые конденсацию стирола с формальдегидом в присутствии смеси серной и ледяной уксусной кислот изучил Принс<sup>33</sup>. В результате конденсации образовались диацетат 1-фенил-1,3-пропандиола и некоторое количество 4-фенил-1,3-диоксана:



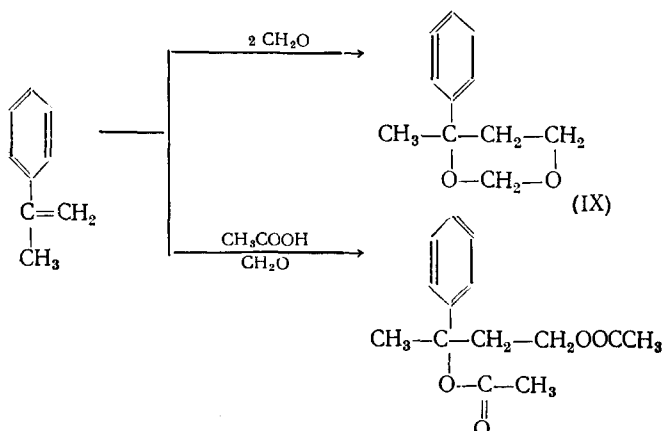
Однако Принс ошибочно считал эти соединения производными 2-фенил-1,3-пропандиола. Их действительное строение установлено позже<sup>34</sup>.

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 увеличивался до 78%<sup>35</sup>. При применении соляной кислоты в качестве катализатора<sup>36</sup> 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%<sup>35</sup>.

Беккер<sup>37</sup> отмечал, что реакция  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом в смеси 100%-ной серной и ледяной уксусной кислот при 40° сопровождается в значительной степени полимеризацией  $\alpha$ -метилстирола. Частично можно подавить полимеризацию, если проводить реакцию при 0°, однако в этом случае наблюдается незначительная конверсия  $\alpha$ -метилстирола.

Реакция  $\alpha$ -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  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом в присутствии уксусной кислоты получен 2-фенил-4-ацетокси-1-бутен с 70%-ным выходом<sup>38</sup>.

Фарберов<sup>4</sup> показал, что конденсация  $\alpha$ -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%.

Смиссман<sup>39</sup>, исследуя продукты реакции анетолы с формальдегидом методом ЯМР, указал на образование только *цис*-изомеров *m*-диоксана.

Подробное исследование конденсации  $\alpha$ -метилстирола с формальдегидом проделано французскими химиками<sup>40</sup>, которые, используя различные методы идентификации химических соединений (ИКС, препаративная хроматография и т. д.), выделили и описали 15 соединений, образующихся в данном случае.

Изучено взаимодействие  $\alpha$ -метилстирола с 37%-ным водным раствором формальдегида в присутствии КУ-2 в качестве катализатора<sup>41</sup>.

### 3. Синтез 1,3-диоксанов из галоидзамещенных олефинов

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

При конденсации хлористого метилла с параформальдегидом в присутствии  $H_2SO_4$  или  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  образуются 4-хлорметил-4-метил-1,3-диоксан и 3-хлорметилбутандиол-1,3<sup>42</sup>.

Фарберов с сотрудниками<sup>43</sup> подробно изучил реакцию хлорпропиленов с параформом в различных условиях. Первые попытки получения галоидзамещенных арил-1,3-диоксанов из галоидсодержащих стиролов оказались безуспешными. Проводя конденсацию  $\alpha$ - и  $\beta$ -бромстиролов с формальдегидом в присутствии 5%-ной  $H_2SO_4$ , Битс и Друккер<sup>44</sup> не добились положительных результатов.

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

Сравнительно недавно были опубликованы работы японских и итальянских химиков, посвященные конденсации  $\beta$ -бромстирола и *p*-нитро- $\beta$ -бромстирола с параформальдегидом<sup>46—48</sup>. 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*- $\beta$ -бромстирола с параформом был получен *цис*-4-фенил-5-бром-1,3-диоксан.

Если конденсация моногалогидзамещенных олефинов с формальдегидом в присутствии разбавленных минеральных кислот приводит к образованию галогидированных 1,3-диоксанов, то в случае полигалогидированных олефинов получают галогидзамещенные оксикислоты или спирты в зависимости от природы и концентрации применяемого катализатора.

При конденсации ди-, три- и тетрахлорэтилена с формальдегидом в присутствии разбавленной  $H_2SO_4$  получают галогидзамещенные оксикислоты и их эфиры<sup>49</sup>.

Конденсация тех же олефинов с параформальдегидом в присутствии  $HCl$  дает хлорзамещенные пропанола<sup>50</sup>. Конденсация параформальдегида с трихлорэтиленом при применении в качестве катализатора  $AlCl_3$  дает  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорпропионовую кислоту и 2,3,3,3-тетрахлорпропанол-1 вместе с диэфиром этого спирта<sup>51</sup>.

#### 4. Синтез 1,3-диоксанов из циклических олефинов

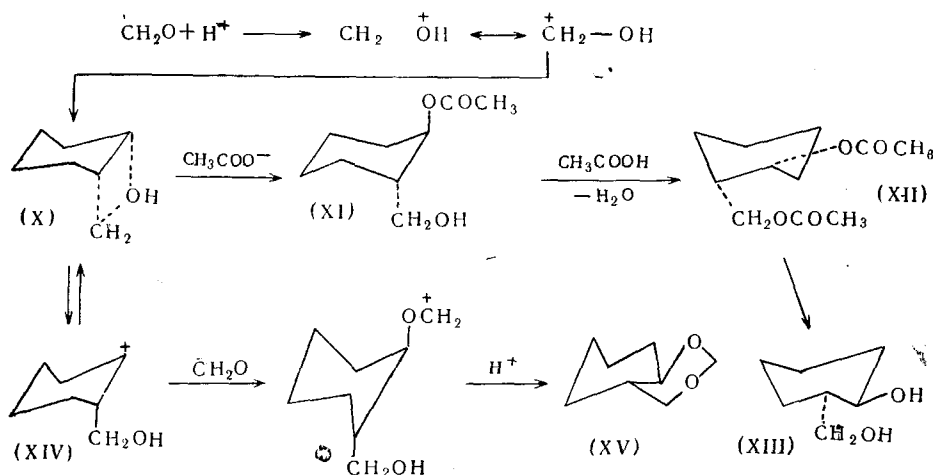
Эрандейл и Микешка<sup>52</sup> впервые показали, что в присутствии 45—55%-ной серной кислоты возможна конденсация циклических олефинов с формальдегидом с образованием 1,3-диоксанов.

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-1<sup>53—59</sup>.

Как показано в работах Бломквиста и Волинского<sup>58</sup>, а также в работах Смиссмана и Мод<sup>60</sup>, реакция конденсации циклогексена с формальдегидом в присутствии кислых катализаторов является частным случаем электрофильного присоединения альдегида к двойной связи олефина<sup>61—63</sup>. Авторы отметили, что при взаимодействии циклогексена с формальдегидом образуются только *транс*-изомеры.

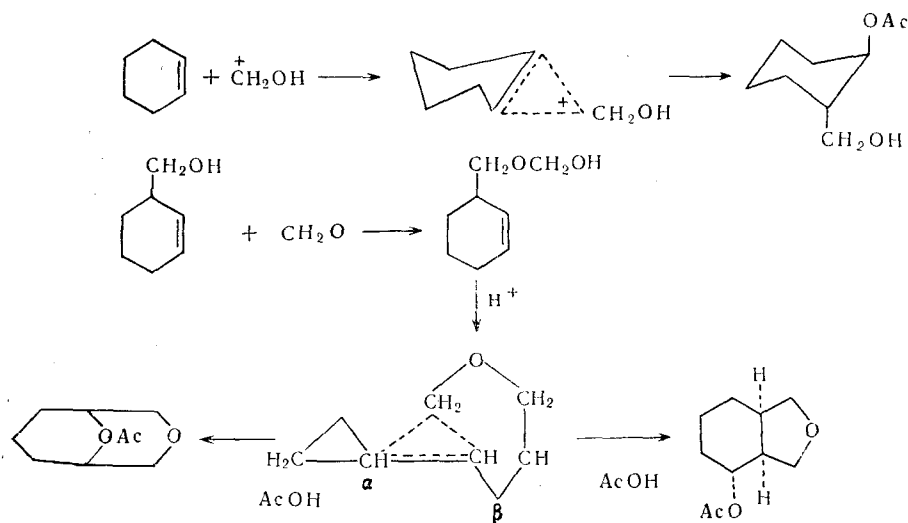
Высокая стереоспецифичность реакции Принса заключается в том, что образуется исключительно *транс*-1-оксиметил-2-оксициклогексан, а также замещенные 3-оксабициклононаны, в которых заместитель в углеводородном кольце находится в *транс*-положении относительно *цис*-замкнутого гетерокольца.

Бломквист и Волинский предложили механизм реакции Принса, отвечающий объяснению стереоселективности реакции<sup>58</sup>. В результате протонизации 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*-диэкваториальный 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.

Долби<sup>59</sup> предлагает другой механизм реакции Принса. Промежуточный продукт, который, по мнению Долби, контролирует стереохимию реакции, является трехчленным 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 анетол с формальдегидом в присутствии кислого катализатора<sup>64, 65</sup>.

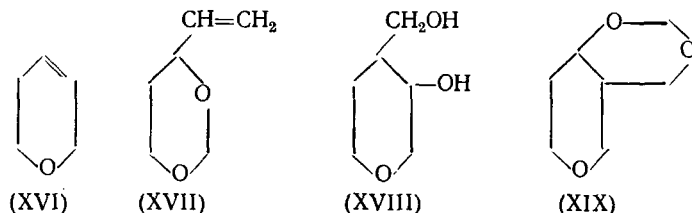
Реакция Принса распространена на конденсацию олефинов не только с альдегидами, но и кетонами. В работах Фодора с сотрудниками<sup>66</sup> показано, что при взаимодействии циклогексена с ацетоном в присутствии серной кислоты образуется (после омыления) 2-( $\alpha$ -оксиизопропил)-циклогексанол-1.

Изучена конденсация циклогексена и других циклических олефинов с формальдегидом в присутствии катионообменной смолы КУ-2<sup>67</sup>.

### 5. Синтез 1,3-диоксанов из диолефинов

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

В 1955 г. Ганшке<sup>68</sup> 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 проводит французский нефтехимический институт. Сотрудниками этого института Хэллин и Дэвидсоном<sup>69</sup> в конце 1964 г. опубликована работа, описывающая систему бутадиен — формальдегид в условиях реакции Принса. Авторы изучали реакцию при 80° в водном растворе  $H_2SO_4$  и молярном соотношении формальдегид : бутадиен, равном 2; время реакции составляло от 30 мин. до 4 час. Авторы приводят следующие две схемы реакций:

Схема 1

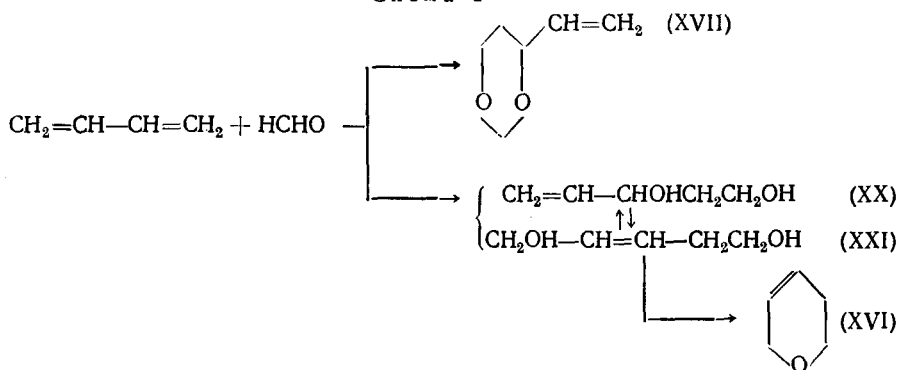
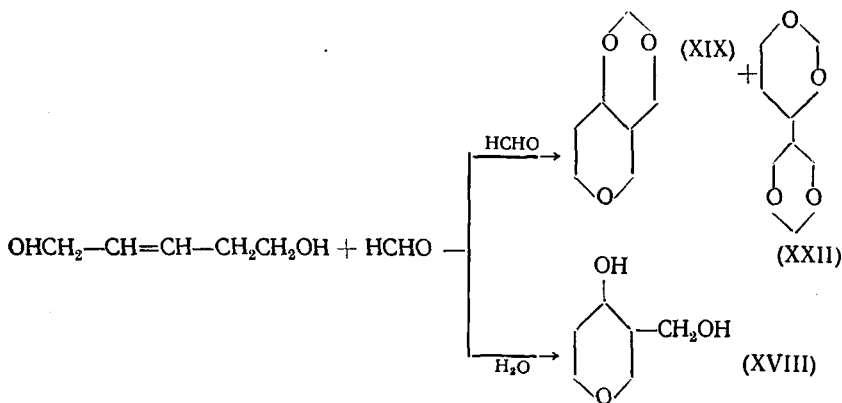


Схема 2



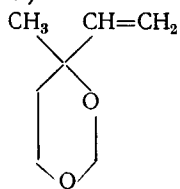


В схеме 1 два изомера пентендиола (XX) и (XXI) образуются в результате 1,2- или 1,4-присоединения к бутadiену. Из этих изомеров второй, имеющий две первичные гидроксильные группы и двойную связь внутри цепи (XXI), является более вероятным.

Дигидро-5,6- $\alpha$ -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*-триоксапергидронафталина (XIX), диоксанилдиоксана (XXII) и *транс*-оксиметилтетрагидропиранола (XVIII). Одновременное присутствие триоксапергидронафталина 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 сложно<sup>70</sup>. Первичными продуктами являются 4-метил-4-винил-диоксан-1,3 (XXIV) и 4-метилгидропиран-5,6 (XXV)

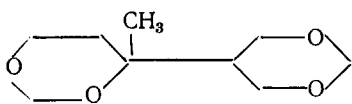


(XXIV)

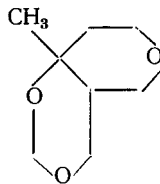


(XXV)

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-триоксапергидронафталинам и соответствующим диолам:



(XXVI)



(XXVII)

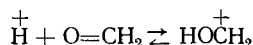
В СССР взаимодействие диеновых углеводородов с формальдегидом в присутствии соляной кислоты изучали Уставщиков и Фельдблюм<sup>71</sup>. Реакция изучалась главным образом на примере дивинила. Были выделены и охарактеризованы основные продукты реакции. Взаимодействие ближайших гомологов бутadiена — пиперилена и изопрена — исследовано менее подробно. Реакцию проводили в течение 3—5 час. при 20° и молярном соотношении реагентов диен:  $\text{CH}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 1 : 2$ .

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

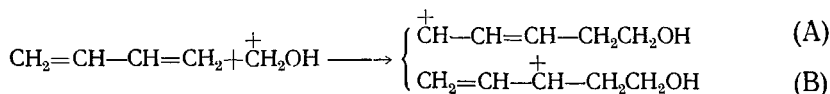
При реакции с дивинилом основными продуктами являются 4-винил-1,3-диоксан, 3-хлорметил-4-хлортетрагидропиран и формализмеры ненасыщенных хлоргидринов, например 1-хлорпентен-2-ола-5. В небольших количествах был выделен также циклический формаль 3-оксиметилтетрагидропиранола-4.

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.

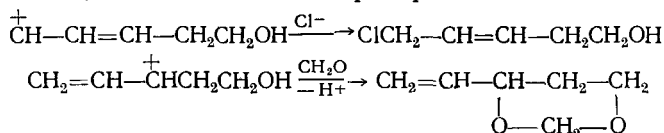
На основании полученных результатов авторами была предложена следующая схема реакции диенов с формальдегидом. По-видимому, первоначальным актом является протонизация атома кислорода формальдегида:



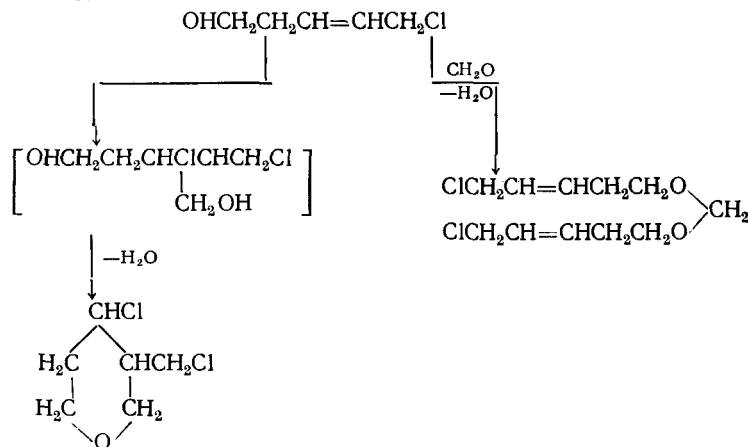
Образующиеся оксиметилные карбоний-ионы атакуют молекулы диена с образованием карбониевых ионов А и В,



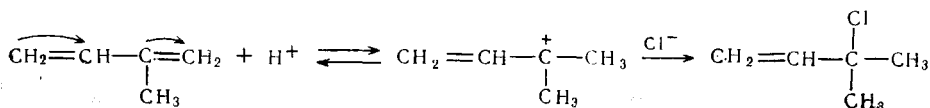
взаимодействие которых с формальдегидом или ионом хлора приводит к образованию 1,3-диоксана или хлоргидрина соответственно.



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.

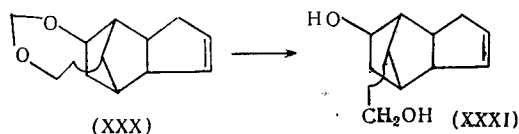
Битс и Друккер<sup>72</sup> изучали взаимодействие цикlopentadiена с формальдегидом. При проведении реакции в автоклаве при 185° без катализатора был получен только смолообразный продукт. При обработке цикlopentadiена избытком 36%-ного водного раствора формальдегида в присутствии  $H_2SO_4$  авторы получили 2-оксиметилциклопентен-4-ол-1 (XXVIII) с выходом 20% и соответствующий диоксан.

Цикlopentadiен 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-Оксиметилциклопентен-4-ол (XXVIII) был получен также при нагревании цикlopentadiена в растворе уксусной кислоты с параформальдегидом в присутствии каталитических количеств толуолсульфокислоты. Строение его было доказано превращением в насыщенный диол (XXIX) при каталитическом гидрировании:



Цимерман и Райнерс описали реакцию Принса с дициклопентадиеном<sup>73</sup>. 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 углеводов

Первые исследования конденсации ениновых и диениновых углеводов с формальдегидом в присутствии серной кислоты были проведены Мацяном и Саакяном<sup>74</sup>. Было установлено, что формалин избирательно реагирует с диенинами, причем реакция направляется исключительно к замещенной двойной связи дивинилацетиленового углевода. 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-2<sup>75</sup>. Авторы показали, что в этом случае получают в основном 1,3-диоксаны и незначительное количество 1,3-гликолей винилацетиленового ряда. Подробные исследования оптимальных условий реакции конденсации диметилвинилэтилкарбинола с формальдегидом в присутствии катионита КУ-2 были проведены авторами данного обзора<sup>76</sup>.

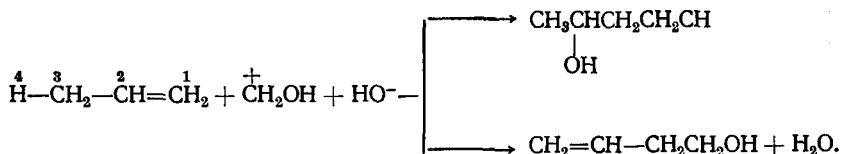
### 7. Механизм реакции Принса

По мнению Францена и Крауха<sup>77</sup>, 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.

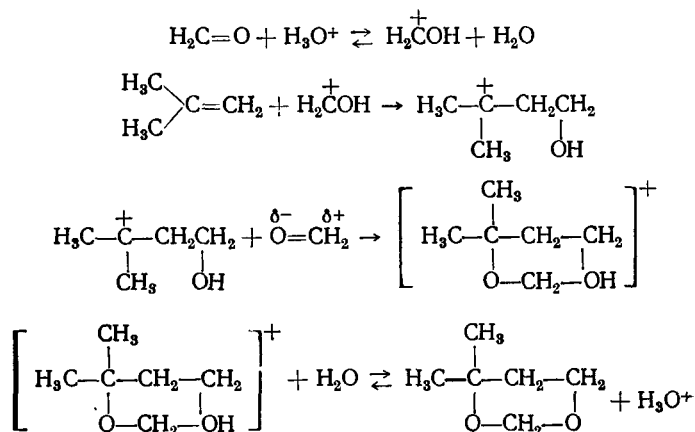
Третий путь, т. е. отщепление протона, наблюдается лишь при присоединении формальдегида. Протон отщепляется (согласно правилу Гофмана) от углеродного атома, находящегося рядом с карбониевым центром и имеющего наименьшее число заместителей. Отщепление протона от  $CH_3$ -группы может быть облегчено наличием 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<sup>4, 5</sup>, диол является результатом реакции по связям 1,2, а ненасыщенный спирт — по связям 1,4:

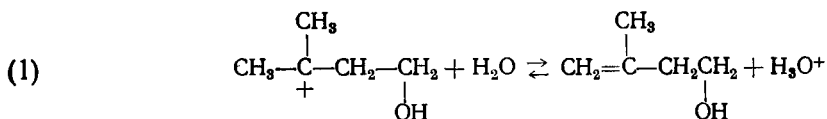


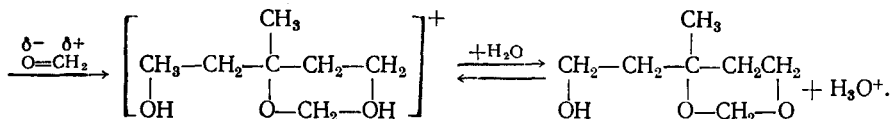
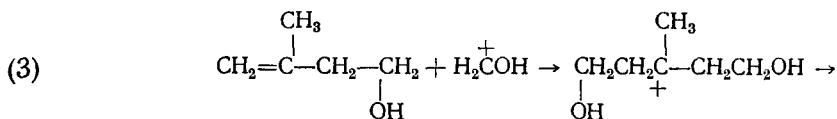
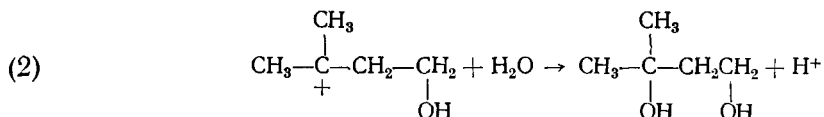
Обобщая полученные результаты, можно представить следующую общую схему реакции Принса<sup>20, 78</sup> на примере изобутилена и формальдегида:

а. Основная реакция

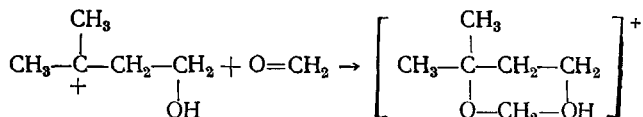


б. Побочные реакции:





Кинетические исследования показывают, что на ионообменных смолах реакция имеет общий третий порядок, причем лимитирующей стадией является реакция вторичного иона карбония с альдегидом<sup>20</sup>:



## 8. Свойства и применение 1,3-диоксанов

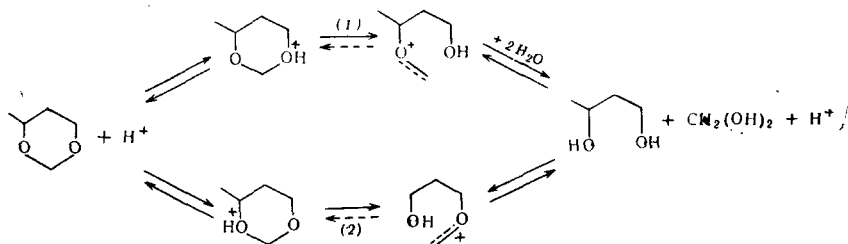
1,3-Диоксаны находят широкое применение в качестве исходных продуктов для синтеза лаков<sup>79</sup>, смол<sup>80</sup>, детергентов<sup>81</sup>, антибиотиков<sup>46, 47</sup> и инсектицидов<sup>82</sup>. Практически наиболее важными являются синтезы на их основе диеновых углеводов.

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и избытка метилового спирта диолы удалось выделить с выходом до 80%<sup>83</sup>. 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 выходом<sup>84</sup>.

Была изучена кинетика гидролиза ряда замещенных 1,3-диоксанов в воде и водном диоксане при 60—70°<sup>85-87</sup>.

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



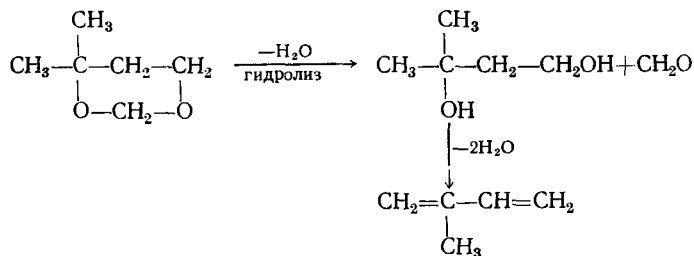
Кинетические измерения показывают, что первое направление более вероятно.

Дегидратация гликолей приводит к образованию соответствующих диеновых углеводов, но в связи с тем, что выход гликолей в результате гидролиза невысокий, этот метод неприменим для промышленного производства диеновых углеводов. Поэтому был выбран другой путь, который позволил осуществить синтез диенов непосредственно в одну стадию — каталитическое 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 диоксанов<sup>1</sup>, в научной литературе этот вопрос не был освещен до опубликования работ Фарберова с сотрудниками<sup>88</sup>. 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 кислотных фосфатов кальция.

Учитывая, что увеличение концентрации паров в реакционной смеси приводит к ускорению реакции каталитического расщепления диметилдиоксана, Фарберов предложил следующий механизм, согласно которому вода принимает непосредственное участие в реакции. На каталитической 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<sup>21, 89, 90</sup>. 1,3-Диоксаны, замещенные в положении 4, представляют собой систему, характеризующуюся четырьмя поло-

сами<sup>85</sup>: двумя очень интенсивными, расположенными в области  $1166 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  и  $1037 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ , и двумя другими менее интенсивными в области  $1090 \pm 25 \text{ см}^{-1}$ ,  $985 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

### 10. Синтез 1,3-диоксанов из терпеновых углеводов

До недавнего времени большой класс терпеновых углеводов оставался фактически неизученным в реакции Принса, хотя возможность конденсации олефинов с альдегидами впервые показал Принс на примере  $\alpha$ -пинена и камфена<sup>91</sup>. Однако Принс не изучал подробно эти реакции, указав лишь физико-химические характеристики некоторых продуктов конденсации (без выхода). Серьезное исследование конденсации  $\alpha$ -пинена, камфена, дипентена,  $\beta$ -пинена начато японскими химиками. Ватанабэ, изучая конденсацию формальдегида с  $\alpha$ -пиненом в смеси уксусной и фосфорной кислот и уксусного ангидрида, получил смесь ацетатов  $\alpha$ -терпинеола, *dl*-изоборнеола и 6-ацетокси-метил- $\Delta^{1,8(9)}$ -*p*-пентадиена, строение которого доказывалось дальнейшими превращениями в *dl*-карвоментон<sup>92</sup>.

Если же смесь  $\alpha$ -пинена, формалина и 60%  $\text{HClO}_4$  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 гидрированием<sup>92</sup>.

Используя различные катализаторы (98% серной кислоты, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 60%  $\text{HClO}_4$ ), 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 формальдегидом<sup>93</sup>.

Сложная смесь продуктов получена также при конденсации дипентена с формальдегидом в присутствии  $\text{HClO}_4$ . Из реакционной массы, очищенной от примесей перегонкой с водяным паром, помимо исходных продуктов выделена фракция  $104\text{--}109^\circ$  при 7 мм. После хроматографирования на  $\text{SiO}_2$  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-диоксацикло-[4,4,0]-декана, которую авторы считают первичными продуктами реакции дипентена с формальдегидом<sup>94,95</sup>. Сложная смесь продуктов получена также при конденсации лимонена с паральдегидом в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ <sup>96</sup>.

Авторами настоящей статьи исследована конденсация  $\alpha$ -пинена, дипентена и камфена с формальдегидом в присутствии катионообменной смолы КУ-2<sup>97</sup>.

Во время пребывания настоящей статьи в редакции опубликован ряд сообщений авторов обзора, посвященных реакции Принса в присутствии катионообменной смолы КУ-2<sup>98-101</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Arundale, L. Mikeska, Chem. Rev., **51**, 505, (1952).
2. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, авт. свид. СССР 547841 (1963).
3. Fukui Ken-ichi, Oye Jazio, Kitano Hizaо, 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. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955).
7. K. Fukui, T. Takino, H. Kitano, 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. К. М. Тренке, М. С. Немцов, *ЖПХ*, **36**, 1595 (1963).
12. F. Coussemant, M. Hellin, *Erdol 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. Nebd, *Séances Acad.*, **245**, 2504 (1957).
15. М. И. Фарберов, В. А. Сперанская, *ЖПХ*, **28**, 224 (1955).
16. F. Erben, J. Koudelka, V. Kovaric, *Chem. prumysl.*, **12**, 66 (1962).
17. All-Union Scient., Res. Int. Франц. пат. 1364615 (26.VI.1964); С. А., **61**, 14683f (1964).
18. Comp. Francaise de Raffinage, Франц. пат. 1368884 (7.VIII.1964); С. А., **62**, 1669d (1965).
19. W. Kroenig, W. Swodenk, Ам. пат. 3154563 (27.X.1964); С. А., **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); С. А., **55**, 17497h (1961).
25. J. B. Bream, D. J. Hadley и др., Англ. пат., 863139 (15.03.1961); С. А., **55**, 17498a (1961).
26. B. Kovarik, J. Nemes, Чехосл. пат. 88919 (15.2.1959); С. А., **55**, 18591h (1961).
27. W. J. Oldham, Англ. пат. 826546 (13.01.1960); С. А., **54**, 12393e (1960).
28. M. M. Wirtch, Англ. пат. 841746 (20.07.1960); С. А., **55**, 5343h (1961).
29. H. M. Stanley, M. M. Wirtch, Англ. пат. 841747 (20.07.1960); С. А., **55**, 5343i (1961).
30. J. Habeshaw, M. M. Wirtch, Англ. пат. 841748 (20.07.1960); С. А., **55**, 5344b (1961).
31. W. J. Oldham, Англ. пат. 826545 (13.01.1960); С. А., **54**, 12993c (1960).
32. В. А. Дзяско, А. Д. Макаров, Авт. свид. СССР 165434 (1964).
33. H. J. Prins, *Proc. Acad. Sci.*, **22**, 51 (1919).
34. E. Fournneau, *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), С. А., **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. Smisson, R. A. Schnettler, P. S. Portoghese, *J. Org. Chem.*, **30**, 797 (1965).
40. J. Gaillard, M. Hellin, F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 2937.
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; С. А., **59**, 11476 (1963).
43. М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщиков, *ЖОХ*, **25**, 2071 (1955).
44. M. C. Beets, E. A. Drukker, *Rec. trav. chim.*, **72**, 247 (1953).
45. Chi-li Hsing, Chien-Huan Tai, Lian-Chy Hsueh, *Acta chim. sinica*, **23**, 19 (1957).
46. A. Terada, *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 606 (1960); С. А., **56**, 1446 (1962).
47. A. Terada, *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 1465 (1960); С. А., **56**, 5949 (1962).
48. L. Bernard, A. Leone, *Tetrahedron Letters*, **10**, 499 (1964).
49. W. Barendrecht, *Chem. Weekblad.*, **54**, 404 (1958); С. А., **54**, 5426a (1960).
50. S. Bresadola, P. Canal, *Chim. Ind.*, **45** (7), 837 (1963); С. А., **60**, 10527e.
51. H. J. Prins, *Rec. trav. chim.*, **72**, 867 (1953).
52. A. Mikeska, E. Arundale, Ам. пат., 2356683 (122.VIII.1944); С. А., **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. Smisson, R. Mode, Там же, **79**, 3447 (1957).
61. A. T. Blomquist, J. Verdol, 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. Smisson, D. T. Witiak, *J. Org. Chem.*, **25**, 471 (1960).
65. E. Smisson, R. A. Schnettler, P. Portoghese, Там же, **30**, 797 (1965).
66. G. Fodor, Temeskesi Soumenkem., **31**, B22-B-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. Уставщиков, В. Ш. Фельдблюм, Уч. зап. Ярослав. техн. ин-та, **5**, 105 (1960).
72. M. G. Beets, E. A. Drukker, Rec. trav. chim., **72**, 247 (1953).
73. R. Zimmermann, F. Reiners, Naturwiss., **51** (18), 434 (1964).
74. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, ЖОХ, **33**, 3797 (1963).
75. С. А. Вартамян и др., Изв. АН АрмССР, ХН, **17**, 672 (1964).
76. В. И. Исагулянц, Т. Г. Хаимова, Хим. гетероцикл. соед., № 3, 422 (1967).
77. V. Franzen, H. Krauch, Chem. Ztg., **79**, 335 (1955).
78. E. E. Smismann, R. A. Schnettler, P. S. Portoghese, 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. P. A. Laurent, A. Corras, Там же, **1960**, 926.
88. М. И. Фарберов, А. М. Кутын, 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