

Министерство высшего и среднего специального  
образования СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ НЕФТЕ-  
ХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ им. АКАД. И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи

С.В. ХОМКО /ПОКРОВСКАЯ/

НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОНДЕНСАЦИИ НЕНА-  
СЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С АЛЬДЕГИДАМИ В  
ПРИСУТСТВИИ КАТИОНИТА КУ-2

082 - нефтехимический синтез

Автореферат диссертации  
на соискание учёной степени канди-  
дата химических наук

Москва - I968

Работа выполнена в Московском институте нефтехимической и газовой промышленности им. акад. И.М. Губкина на Кафедре нефтехимического синтеза.

Научный руководитель:

академик АН Арм.ССР, доктор химических наук, профессор  
В.И. ИСАГУЛЯНЦ

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Я.Т. Эйдус  
кандидат химических наук К.С. Шаназаров

Ведущее предприятие:

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
мономеров, г. Тула.

Автореферат разослан " " 1968 г.

Защита диссертации состоится " " 1968 г.  
на заседании Учёного Совета МИНХ и ПП им. Губкина И.М. по  
присуждению учёных степеней в области переработки нефти и  
нефтехимии.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института  
/Москва, В-296, Ленинский проспект, 65/.

Учёный Секретарь Совета,  
кандидат технических наук

И.Г. ФУКС

Конденсация непредельных углеводородов с альдегидами в присутствии кислых катализаторов, открытая в 1917 г. Принсом, в последние десятилетия привлекает внимание исследователей и технологов. Это связано не только с разработкой эффективных методов получения олефинов — термический крекинг нефтяных углеводородов, каталитическое дегидрирование парафинов, хлорирование парафинов с последующим дегидрохлорированием и др., но и с все возрастающими потребностями промышленности в ряде ценных химических продуктов.

Замещенные 1,3-диоксаны, 1,3-гликоли и другие соединения, получаемые по реакции Принса, представляют значительный интерес как потенциальный источник доступного сырья для различных типов СК, полимерных материалов, пластификаторов, fungицидов, гербицидов и т.д.

Изучением механизма, стереохимии и практического использования продуктов реакции Принса в настоящее время заняты многие научно-исследовательские коллективы как в Советском Союзе, так и за рубежом.

В течение ряда лет в лаборатории присадок МИНХ и ГП им. Губкина ведутся систематические исследования реакции Принса для алифатических, ароматических, диеновых и галоид-замещенных олефинов, совершенствуются методы конденсации с целью создания промышленного процесса производства алкил-1,3-диоксанов.

Однако, несмотря на многочисленные исследования, большой класс терпеновых углеводородов до недавнего времени

оставался фактически неизученным в реакции Принса, в то время как это направление использования терпенов имеет важное теоретическое и прикладное значение.

Настоящая работа посвящена исследованию конденсации формальдегида с терпеновыми углеводородами-  $\alpha$ -пиненом, камфеном, дипентеном, с применением катионообменной смолы марки КУ-2 в качестве катализатора, а также исследованию некоторых превращений замещенных 1,3-диоксанов, синтезированных по реакции Принса.

Диссертационная работа состоит из двух основных частей:

I. Исследование реакции Принса для некоторых терпеновых углеводородов с формальдегидом с применением в качестве катализатора катионообменной смолы марки КУ-2/8.

2. Синтез, идентификация и изучение некоторых химических превращений замещенных 1,3-диоксанов, наиболее важными из которых являются: гидролиз, каталитическое расщепление, гидрогенолиз и взаимодействие с ангидридами и галоидангидридами органических кислот.

В первой главе приведен обзор литературы по методам конденсации некоторых терпеновых углеводородов с альдегидами, механизму и стереохимии реакции Принса.

#### Конденсация $\alpha$ -пинена с формальдегидом

Как уже отмечалось, большой класс терпеновых углеводородов до недавнего времени фактически оставался неизученным в реакции Принса, хотя возможность конденсации олефинов с альдегидами в присутствии кислых катализаторов показана

впервые на примере  $\alpha$ -пинена.

Из литературных данных следует, что при конденсации  $\alpha$ -пинена с формальдегидом в присутствии хлорной кислоты образуется смесь 4-метил-4-(1'-метилциклогексен-1'-ил-4')-1,3-диоксана /П/ и 1-метил-8-изопропенил-2,4-диоксабицикло-[4,4,0]-декана /Ш/, а также 1-метил-8-(1'-метил-2',4'-диоксациклогексил-1')-2,4-диоксабицикло[4,4,0]декан /бис-диоксан УП/. Поскольку в кислой среде  $\alpha$ -пинен претерпевает различные перегруппировки с образованием продуктов диспропорционирования и изомеризации, которые в свою очередь могут конденсироваться с формальдегидом по реакции Принса, состав продуктов конденсации  $\alpha$ -пинена с формальдегидом должен быть более сложным по сравнению с описанным в литературе.

Принимая во внимание возможность превращений  $\alpha$ -пинена и под влиянием катионита КУ-2, мы экспериментальным путем определили условия, при которых в основном можно подавить диспропорционирование и количественно изучить процесс изомеризации  $\alpha$ -пинена.

Из предложенных различными авторами схем изомерных превращений  $\alpha$ -пинена наиболее полно представляющей происходящие превращения является, на наш взгляд, схема Г.А. Гудакова, описывающая изомеризацию  $\alpha$ -пинена с помощью карбоний - ионного механизма.

Исследование реакции изомеризации проводилось в присутствии 5% /от веса  $\alpha$ -пинена/ катионита КУ-2 без растворителя, конец реакции определялся по исчезновению  $\alpha$ -пинена.

Анализ изомеризата с помощью газожидкостной хроматографии показал, что КУ-2 является эффективным катализатором изомеризации  $\alpha$ -пинена, необратимо превращающегося в моно-, и бициклические терпены, основным из которых является камfen /с выходом 58% /.

Известно, что изомеризация  $\alpha$ -пинена в камfen одна из важных стадий в производстве синтетической камфары. Проведенные исследования предполагают возможной замену в этом процессе дорогостоящей титановой кислоты катионитом КУ-2.

Поскольку конденсацию  $\alpha$ -пинена с формальдегидом в присутствии КУ-2 проводили в водной среде, целесообразно было изучить превращения этого терпена в условиях данной реакции. При хроматографическом анализе вместо непрореагировавшего в контролируемых условиях  $\alpha$ -пинена /преддиоксановая фракция/ обнаружили сложную смесь соединений, основными компонентами которой были дипентен и камfen /табл. I/.

Табл. I

Состав преддиоксановой фракции

Соединения	Содержа- ние в смеси, %	Соединения	Содержа- ние в смеси, %
$\alpha$ -пинен	22,5	дипентен	35,5
камfen	21,8	терпинен	1,5
кареи	2,0	цимол	3,1
$\beta$ -пинен	8,8	терpineол	4,8

В связи с этим следовало ожидать, что основными продуктами реакции Принса из  $\alpha$ -пинена будут соединения, идентичные образующимся при конденсации формальдегида с дипентеном и камfenом в аналогичных условиях. Это предположение подтвердилось экспериментальными данными.

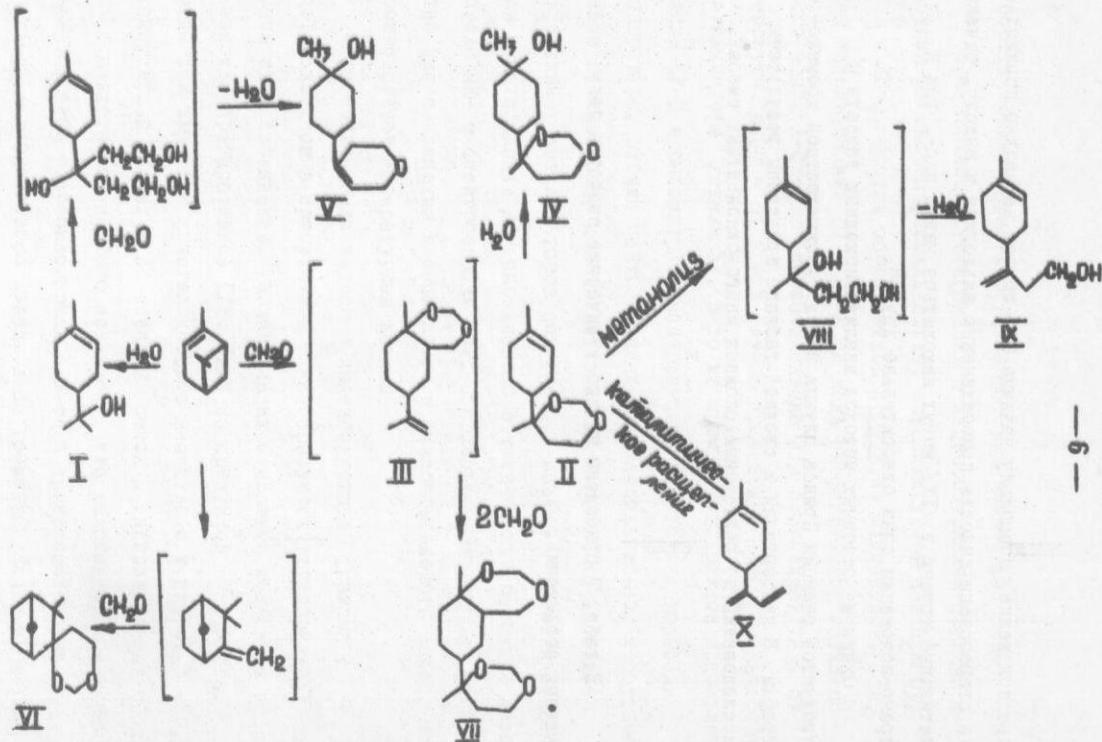
Другие продукты изомеризации  $\alpha$ -пинена могут также взаимодействовать с формальдегидом по реакции Принса с образованием соответствующих соединений.

Как выяснилось, разделить продукты конденсации  $\alpha$ -пинена, а также других терпенов, с формальдегидом при помощи четкой ректификации на колонке эффективностью 16 т.т. практически невозможно. Таким путем получены фракции, обогащенные тем или иным компонентом, полностью же удалить примеси не удалось. Поэтому был разработан метод газожидкостной хроматографии, позволяющий разделить, идентифицировать и количественно определить трудноразделимые компоненты сложных смесей продуктов реакции Принса для терпенов. Выделенные таким образом соединения имели высокую степень чистоты по элементарному составу и анализировались спектроскопически.

Исходя из результатов анализа методом ГЖХ, мы полагаем, что взаимодействие  $\alpha$ -пинена с формальдегидом может быть представлено следующим образом /схема I/:

основным продуктом в контролируемых условиях является 4-метил-4-(1'-метилциклогексен-1'-ил-4')-1,3-диоксан /II/, содержание которого в смеси с 1-метил-8-изопропенил-2,4-диоксабицикло [4.4.0] деканом /III/ составляет 82%; вероятно, в условиях данной реакции ациклическая двойная связь обла-

Схема 1



дает большей реакционной способностью по сравнению с двойной связью в кольце. Структура соединений /II и III/ подтверждена соответствующими значениями полос поглощения в ИК-спектрах, особенно в высокочастотной области.

В качестве основного компонента в продуктах метанолиза соединений /II и III/ получен 9-оксиметил-*n*-ментадиен /IX/, что подтверждает предположение о преимущественном содержании /II/ в смеси с /III/. Образование /IX/ вместо ожидаемого диола /VIII/ можно об"яснить дегидратацией последнего в присутствии КУ-2.

О преимущественном образовании /II/ свидетельствуют также результаты катализитического разложения смеси /II и III/.

4-метил-4-(1'-окси-1'-метилциклогексил-4')-1,3-диоксан /IV/ образуется, повидимому, за счет гидратации /II/ в присутствии КУ-2. Соединение /IV/ обнаружено также хроматографически в качестве основного в продуктах катализируемой КУ-2 гидратации смеси /II и III/ в результате специально поставленного эксперимента.

Присоединение формальдегида к терпинеолу /I/ с последующими гидратацией - дегидратацией приводит, очевидно, к 4-(1'-окси-1'-метилциклогексил-4')-2,5-дигидро-(6Н)-пирану /V/, строение которого подтверждено ИК-спектром.

Спиро-[2,2-диметилкорборнан-3,1-(2',4'-диоксациклогексан)] /VI/ образуется в результате взаимодействия продукта изомеризации  $\alpha$ -пинена-камфена с формальдегидом в условиях реакции Принса. Это доказано встречным синтезом /VI/ - конденсацией камфена с формальдегидом в присутствии КУ-2.

Наличие двух диоксановых колец в структуре 1-метил-8-

- ( $\text{I}'$ -метил- $2',4'$ -диоксациклогексил- $\text{I}'$ )- $2,4$ -диоксабицикло-[ $4,4,0$ ]-декана /бис-диоксана УП/ установлено выделением метилаля при метанолизе в присутствии КУ-2.

Таким образом, исследование изомеризационных превращений  $\alpha$ -пинена в условиях реакции Принса позволило сделать предположения об основных направлениях взаимодействия этого терпена с формальдегидом, что в известной мере подтвердилось нашими экспериментальными данными.

В связи с тем, что возможно широкое практическое использование кислородсодержащих производных терпенов, на примере конденсации  $\alpha$ -пинена с формальдегидом изучена зависимость состава продуктов от условий реакции и природы катализатора.

Испытания показали возможность применения бис-диоксана /УП/ в качестве эффективного пластификатора полизэфирных волокон. Соединения /II/ и /III/ могут найти практическое использование как промежуточные продукты для синтеза триенов, представляющих определённый интерес в производстве СК и эпоксидных смол.

С этой целью смесь соединений /II/ и /III/ подвергнута разложению на промышленном фосфатном катализаторе КДВ. Преимущественное образование 2-( $\text{I}'$ -метилциклогексен- $\text{I}'$ -ил- $4'$ )-утадиена- $1,3$  /X/ /68,8 % от теорет./ ещё раз подтверждает предположение о преимущественном содержании /II/ в смеси соединений /II/ и /III/. Данные УФ-спектра хорошо коррелируют сруктурой 2-( $\text{I}'$ -метилциклогексен- $\text{I}'$ -ил- $4'$ )-утадиена- $1,3$  /X/.

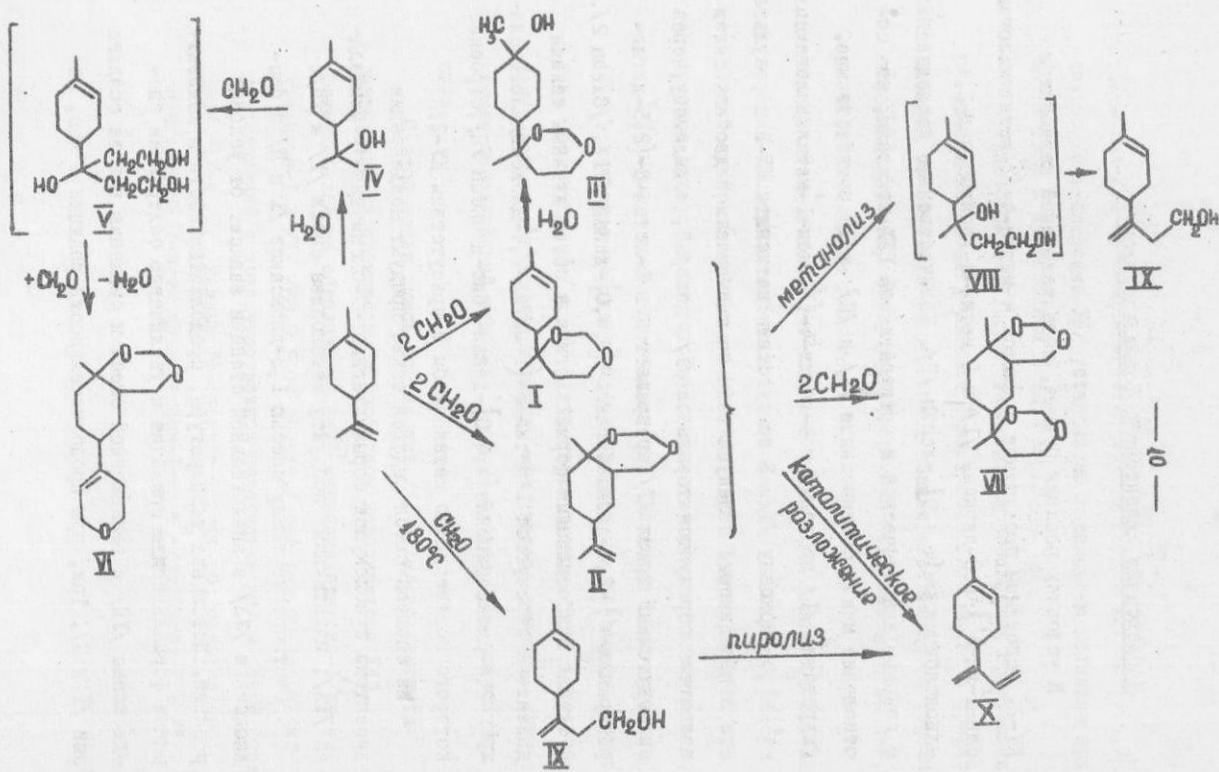
### Конденсация дипентена с формальдегидом

В условиях реакции Принса, катализируемой катионитом КУ-2, основными продуктами являются 4-метил-4-( $\text{I}'$ -метилциклогексен- $\text{I}-\text{ил}-\text{4}'$ )-1,3-диоксан /I/ и 1-метил-8-изопропенил-2,4-диоксабицикло-[4,4,0]-декан /II/. Количественные исследования с помощью аналитической и препаративной ГЖХ показали, что соотношение между соединениями /I/ и /II/ -4:1 соответственно. Гидратация /I/ приводит к 4-метил-4-( $\text{I}'$ -окси- $\text{I}'$ -метилциклогексил- $\text{-4}'$ )-1,3-диоксану /III/. В присутствии катионита КУ-2 в результате присоединения молекулы воды по ациклической двойной связи дипентена образуется терpineол /IV/, который, повидимому, через промежуточный триол /V/ превращается в 1-метил-8-(2',5'-дигидропиридин-4')-2,4-диоксабицикло-[4,4,0]-декан /VI/, (Схема 2). В случае присоединения формальдегида к обеим двойным связям дипентена образуется 1-метил-8-(1-метил-2',4'-диоксациклогексил- $\text{-I}'$ )-2,4-диоксабицикло[4,4,0]-декан-/бис-диоксан УП/, строение которого подтверждено метанолизом в присутствии КУ-2.

Из сложной смеси выделен также продукт конденсации дипентена с молекулой формальдегида -9-оксиметил- $\text{I}'$ -ментадиен /Ia/, идентичный продукту метанолиза смеси /I/ и /II/.

Соотношение между смесью 1,3-диоксанов /I/ и /II/ и бис-диоксаном /U<sub>II</sub>/ в значительной степени зависит от условий реакции. Повышение температуры, продолжительности и концентрации формальдегида приводят к увеличению содержания бис-диоксана /U<sub>II</sub>/ в реакционной смеси и снижению выхода соединений /I/ и /II/. Так, при продолжительности реакции 6 час, мо-

схема 2



лярном соотношении "дипентен : формальдегид" - I : 4 соответственно и температуре  $65 \pm 5^\circ$  выход смеси /I и II/ составил 15,3%, УП - 30% от теоретич., а при  $95 \pm 5^\circ$  - 7,8% и 62,1% от теоретич. соответственно.

В результате катализитического расщепления на промышленном фосфатном катализаторе КДВ смеси соединений /I и II/ в качестве основного продукта образуется 2-( $1'$ -метилциклогексен- $1$ '-ил- $4$ ')-бутадиен- $1,3$  /X/ /64,5% от теоретич./, идентичный полученному из продуктов конденсации  $\alpha$ -пинена с формальдегидом, а также встречным синтезом. УФ-спектры /X/ имеют максимум поглощения при  $250 \text{ m}\mu$ .

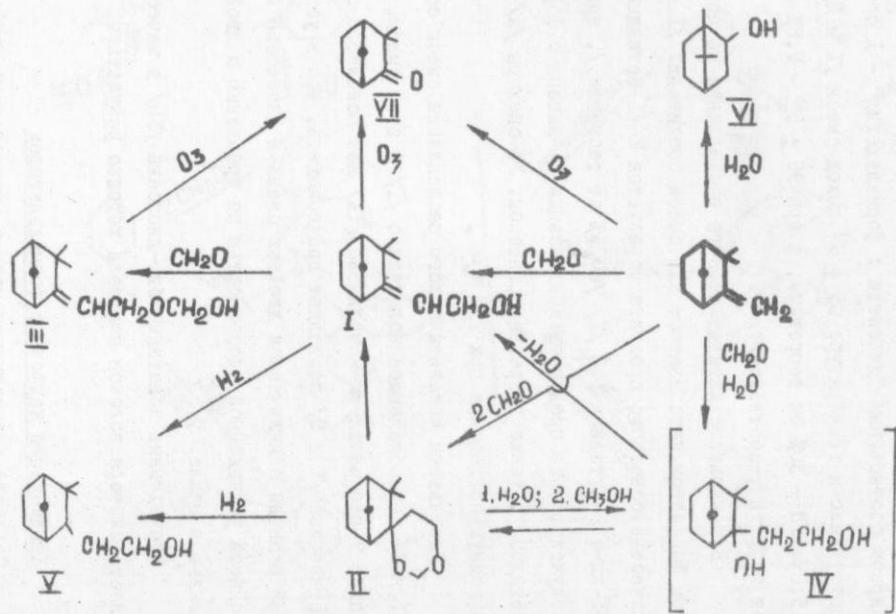
Результаты катализитического расщепления смеси соединений /I и II/, преобладающее количество /II/ в этой смеси, образование 9-оксиметил- $n$ -ментадиена /IX/ как основного продукта метанолиза /I и II/ позволяют предположить, что в условиях данной реакции ациклическая двойная связь в дипентене обладает большей реакционной способностью по сравнению с двойной связью в цикле.

Проведенные испытания бис-диоксана /УП/ в качестве пластификатора волокон показали хорошие результаты.

#### Конденсация камфена с формальдегидом

Согласно литературным данным, конденсация камфена с формальдегидом, катализируемая хлорной кислотой, приводит к образованию 8-оксиметилкамфена /I/ и спиро-[2,2-диметилборбориан-3,1-( $2',4'$ -диоксациклогексана)] /II/ с суммарным выходом 38%.

схема 3



В присутствии катионита КУ-2 кроме соединений /I и II/ образуется камфенилметилоксиметанол /III/, что, возможно, обясняется избирательным и более мягким каталитическим действием КУ-2 по сравнению с хлорной кислотой, /табл. 2/.

Табл. 2

Сравнение способов конденсации камфена с формальдегидом в присутствии КУ-2 и HСlO<sub>4</sub>

	HСlO <sub>4</sub>	КУ-2
<hr/>		
Условия:		
температура реакции, °С	95-100	95
продолжительность, час.	6	6
молярное соотношение "камfen : формальдегид"	I:2	I:2
количество катализатора	5,5 мл	20 гр моль олефина
степень превращения камфена, %	100	89,4
выход продуктов реакции, % от веса камфена	33	68,2
содержание в продуктах реакции, %:		
8-оксиметилкамfen /I/	-	3,81
спиро-[2,2'-диметилнорборнан-3,3'-{2',4'-диоксациклогексан}] /II/	-	78,40
камфенилметилоксиметанол /III/	-	5,55
<hr/>		

Камfen в условиях реакции в результате перегруппировки Наметкина частично превращается в изоборнеол /VI/.

Структура /II/ установлена превращением его в /I/ при метанолизе в присутствии КУ-2 и подтверждена ИК-спектром. Образование /I/ вместо ожидаемого диола /IV/ является, повидимому, результатом отщепления OH-группы по  $\delta$ -I-механизму с ориентацией заместителей по правилу Зайцева.

Восстановлением /I/ над медно-хромовым катализатором получен 3- $\beta$ -оксиэтил-2,2-диметилнорборнан /V/.

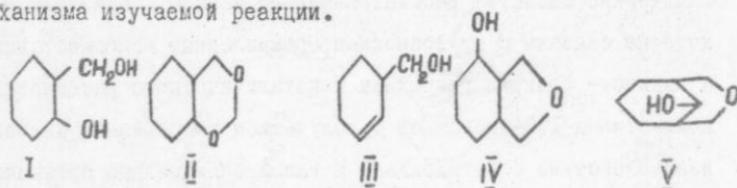
Возможные пути образования 8-оксиметилкамфена /I/ и камфенилоксисметанола /III/ подробно рассмотрены в диссертации. Структура этих соединений подтверждена ИК-спектрами и превращением в камфенилон /VI/ при озонолизе. Камфенилон /VI/ получен также озонолизом камфена, схема 3/.

#### Конденсация циклогексена с формальдегидом

Взаимодействие циклогексена с формальдегидом в присутствии катионита КУ-2 приводит к образованию транс-2-оксиметилциклогексанола-I /I/, 4,5-тетраметилен-I,3-диоксана /II/, 3-оксиметилциклогексена /III/, транс-6-окси-цис-3-оксабицикло /4,3,0/ нонана /IV/ и транс-9-окси-цис-3-оксабицикло /3,3,1/ нонана /V/ схема 4/. Сравнение качественного и количественного составов продуктов реакции в присутствии КУ-2 и серной кислоты показывает, что в обоих случаях образуются одни и те же продукты и в примерно одинаковых количествах.

Систематическое исследование влияния кинетических факторов /температуры, количества катализатора, продолжительности, молярного соотношения исходных реагентов/ на состав

и выход продуктов конденсации циклогексена с формальдегидом позволили не только найти условия, при которых выход / II / максимальный, но также выяснить некоторые вопросы, касающиеся механизма изучаемой реакции.



4,5-тетраметилен-1,3-диоксан / II / идентифицирован превращением в диол / I / при метанолизе как в присутствии КУ-2, так и  $H_2SO_4$ . Небольшой выход / I / объясняется, повидимому, побочно протекающими реакциями, в частности, дегидратацией / II / с последующим образованием бициклических спиртов. Принимая во внимание отсутствие стадии нейтрализации реакционной массы, а также более мягкое каталитическое действие КУ-2, в дальнейшем метанолиз проводили в присутствии кационита.

Табл. 3

Метанолиз 4,5-тетраметилен-1,3-диоксана в присутствии КУ-2 и  $H_2SO_4$

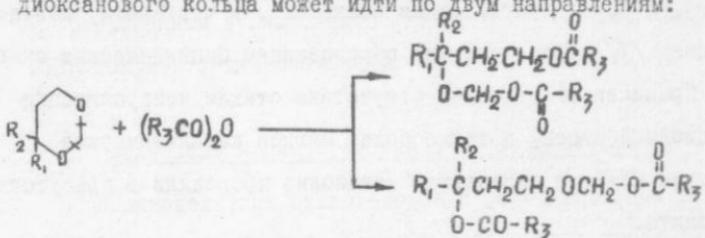
Взято в реакцию:		Катализатор			Получено			
I,3-диоксан	метанол	тип	кол-во, гр	метилаль	диол	гр	% от теор.	
7I	0,5	80	2,5	$H_2SO_4$	I4	32	73	
30	0,2I	64	1,0	КУ-2	IO	10,56	72,7	

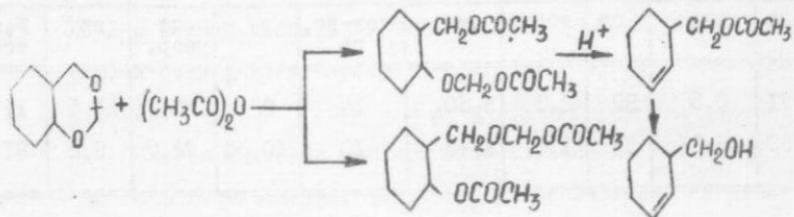
гр	моль	гр	моль	типа	кол-во, гр	г	% от теор.	гр	% от теор.
7I	0,5	80	2,5	$H_2SO_4$	I4	32	73	II,5	I7
30	0,2I	64	1,0	КУ-2	IO	10,56	72,7	9,2	SI

Химические превращения I,3-диоксанов довольно многообразны. Однако исследование подвергались лишь те химические свойства рассматриваемого класса соединений, которые связаны с их возможным промышленным использованием, а именно – реакции гидролиза и катализитического расщепления полиметилен-I,3-диоксанов с получением сопряженных диенов, взаимодействие с ангидридами и галоидангидридами органических кислот.

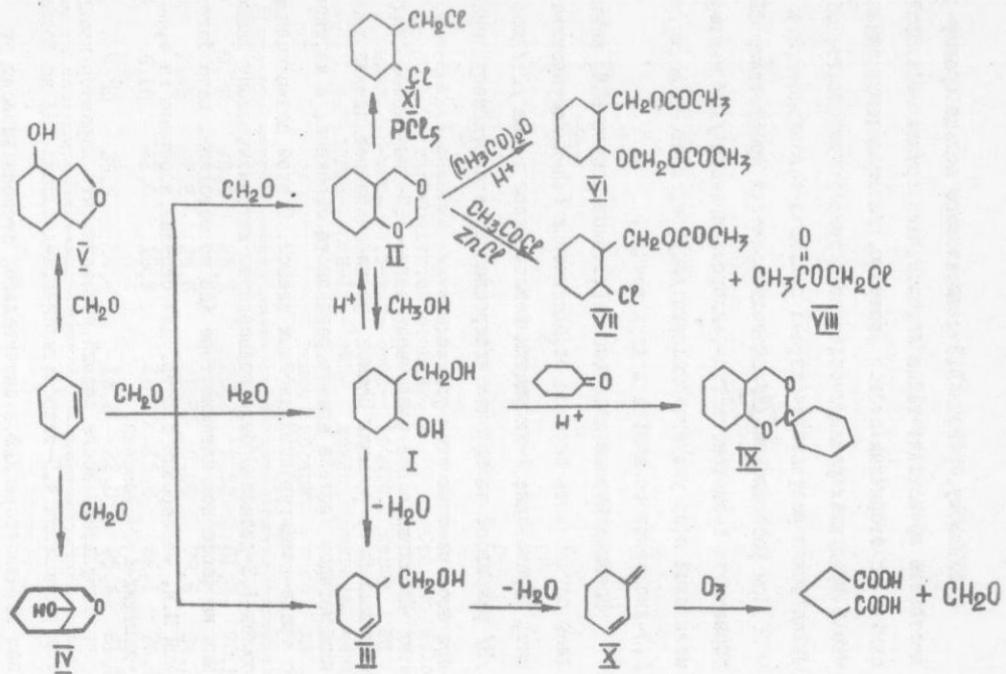
Согласно патентным данным, при расщеплении алкил-I,3-диоксанов с ангидридами и галоидангидридами органических кислот образуются эфиры различного строения, причем разрыв диоксанового кольца может идти по двум направлениям:



Взаимодействие 4,5-тетраметилен-I,3-диоксана /II/ с уксусным ангидридом в присутствии КУ-2 приводит к диацетату 2-окса-3,4-тетраметилен-I,5-пентадиола /VI/, строение которого установлено превращением в /V/, идентичный полученному при конденсации циклогексена с формальдегидом:



Scheme 4



Повидимому, разрыв I,3-диоксанового кольца преимущественно происходит таким образом, что группа  $-\text{OSCH}_2\text{OCOCH}_3$  связана с вторичным атомом углерода. Не исключено, однако, что в продуктах реакции содержится примесь диацетата, образующегося в результате разрыва кольца в положении 2,3.

При расщеплении /I/ ацтилхлоридом в присутствии КУ-2 образуются I-ацетоксиметил-2-хлорциклогексан /VII/ и хлорметиловый эфир уксусной кислоты /VIII/, т.е. имеет место разрыв I,3-диоксанового кольца в двух точках.

Взаимодействие замещенных I,3-диоксанов с  $\text{PCl}_5$  позволяет осуществить переход от олефинов к I,3-дихлорпропионовым; образование I-хлорметил-2-хлорциклогексана /XI/ из /I/ указывает на то, что углеродная цепь олефинов удлиняется при этом на один атом углерода.

Каталитическое разложение алкил-I,3-диоксанов, синтезированных по реакции Принса, можно считать одним из удобных методов синтеза диенов различного строения, в частности, с транс-конфигурацией двойных связей. С этой целью полиметилен-I,3-диоксаны были подвергнуты каталитическому разложению на фосфатном катализаторе КДВ по методике, разработанной Н.И. Фарберовым с сотр. для синтеза изопрена из 4,4'-диметил-I,3-диоксана.

Результаты исследований показали, что характер продуктов разложения 4,5-тетраметилен-I,3-диоксана /I/ на фосфатном катализаторе КДВ в значительной степени зависит от об'емной скорости подачи диоксана. Увеличение скорости выше 0,5 час<sup>-1</sup> приводит к снижению выхода 2-метиленциклогексена

/Х/; наоборот, при меньших скоростях больше образуется вторичных продуктов, например, циклогексена, т.е. имеет место реакция, обратная основной /рис. I/. В то же время при данной об"емной скорости большое влияние на выход диена /Х/ и конверсию I,3-диоксана /П/ оказывает температура, при повышении которой увеличивается выход циклогексена и других вторичных продуктов; при снижении температуры степень превращения I,3-диоксана уменьшается, /табл. 4/.

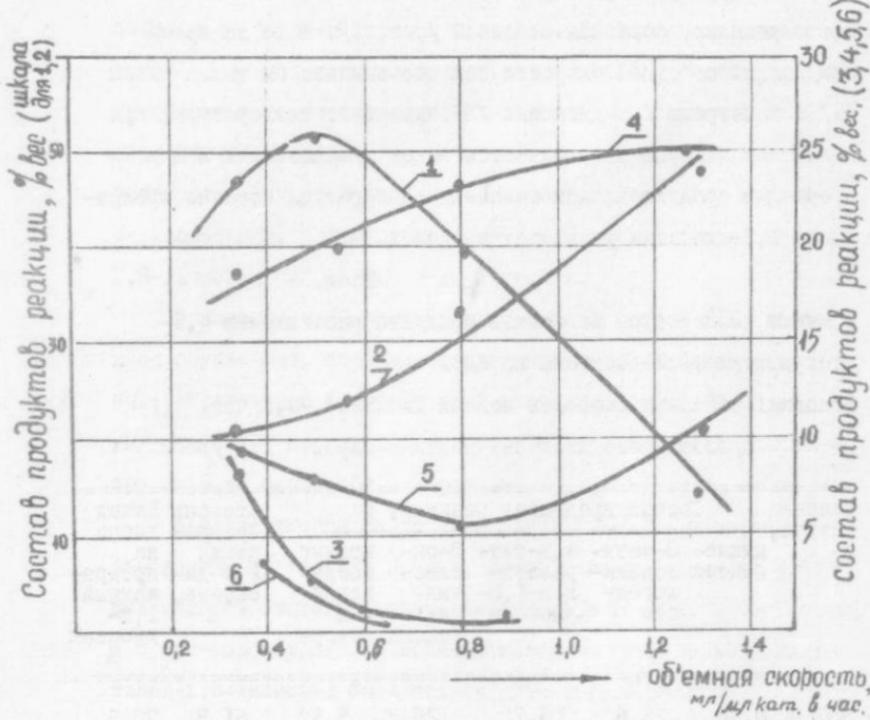
Табл. 4

Влияние температуры на состав продукта расщепления 4,5-тетраметилен-1,3-диоксана на КДВ.

Условия: об"емная скорость подачи диоксана  $-0,5 \text{ час.}^{-1}$ ,  
разбавление диоксана водяным паром  $- 1:5$  /вес/

Темпе- ратура, $^{\circ}\text{C}$	Состав продуктов реакции, %					Степень превра- щения на I,3-ди- оксана, %	Выход диена на I,3-ди- оксан %,
	цикло- гексен	3-мети- ленцик- логексен	4,5-тет- рамети- лен-1,3- диоксан	3-ок- тен	прочие соедине- ния		
320	0,98	28,6	38,7	26,2	5,52	61,3	70,5
350	2,45	42,2	24,6	21,95	8,80	75,6	84,2
375	6,10	41,0	18,9	18,20	15,8	81,1	76,3
400	9,30	35,6	14,4	16,2	22,0	85,6	61,8

На основании экспериментальных данных найдены следующие условия разложения 4,5-тетраметилен-1,3-диоксана на катализаторе КДВ: температура  $- 350 \pm 5^{\circ}$ , об"емная скорость



1. 3-метиленциклогексен
2. 4,5-тетраметилен-1,3-диоксан
3. циклогексен
4. 3-оксиметилциклогексен
5. прочие соединения
6. газы и кокс.

подачи I,3-диоксана — 0,5 мл/мл кат. час. Выход 3-метиленциклогексена /Х/ в этих условиях составляет 84% на разложенный I,3-диоксан /П/.

С целью увеличения выхода 3-метиленциклогексена /Х/ в расчете на исходный циклоолефин на том же катализаторе КДВ был подвергнут парофазной дегидратации побочный продукт реакции Принса — 2-оксиметилциклогексанол-І /табл. 5/.

Табл. 5

Дегидратация 2-оксиметилциклогексанола-І на КДВ.

Катализатор	Условия опыта	Конверсия	Выход, % от теоретич.
	температура, °C	об. скопость, час <sup>-1</sup>	смесь ненасыщенных спиртов диен
КДВ	350	0,7	100 15,3 81,7

Строение 3-метиленциклогексена /Х/ подтверждено спектральными методами анализа /ИК- и УФ-спектры/ и озонолизом с идентификацией образующихся фрагментов. Диены с транс-конфигурацией двойных связей могут найти применение в производстве транс-полимеров, являющихся высокоплавкими твердыми веществами, обладающими хорошими диэлектрическими свойствами и малой влагоемкостью.

Образующиеся как побочные продукты реакции Принса I,3-гликоли могут быть использованы для синтеза I,3-диоксанов с определенными свойствами. Конденсацией 2-оксиметилциклогексена с кетонами /циклогексаноном, цикlopентаноном/ в

присутствии КУ-2 получены неописанные в литературе 2,2-тетраметилен-, и 2,2-пентаметилен-4,5-тетраметилен-1,3-диоксаны /IX/. Согласно патентным данным, циклические кетали могут применяться как пластификаторы фенол-формальдегидных смол, целлюлозы, в органическом синтезе - для защиты OH-групп.

#### Конденсация I-метилциклогексена с формальдегидом

При взаимодействии I-метилциклогексена с формальдегидом образуется сложная смесь продуктов, что является, повидимому, характерным для подобного типа углеводородов. Чтобы уменьшить образование побочных продуктов, конденсацию I-метилциклогексена с формальдегидом проводили таким образом, чтобы конверсия углеводорода составляла 50 - 55 %.

В диоксановой фракции обнаружена смесь двух соединений в соотношении 3 : 2, которая разделена с помощью препаративной ГХХ. Интенсивные полосы в области  $1200 - 900 \text{ см}^{-1}$  характеризуют наличие 1,3-диоксанового кольца в структуре соединений, а одинаковые значения молекулярного веса и элементарного состава позволяют предположить существование изомеров 1,3-диоксана.

Возможно, при взаимодействии I-метилциклогексена с формальдегидом наряду с нормальным продуктом присоединения - 4-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксаном /I/ вследствие переноса реакционного центра образуется его изомер - 5-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан /II/, т.е. один и тот же катион

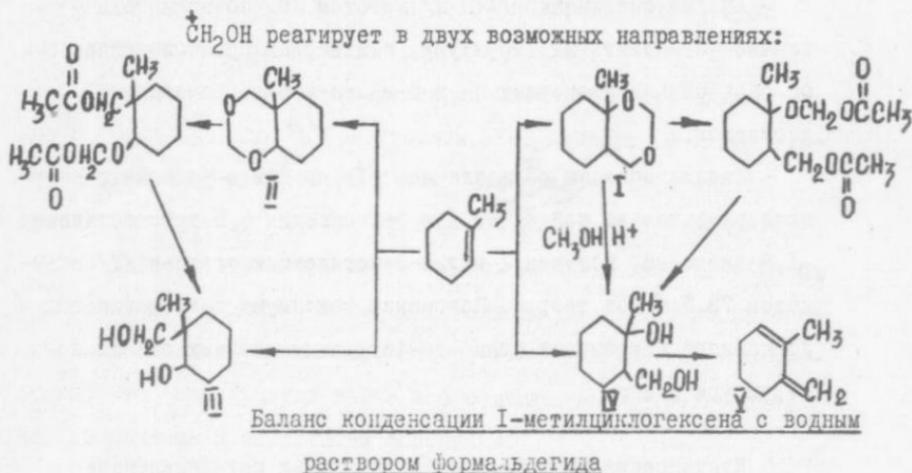


Табл. 6

Условия: температура  $70 \pm 5^\circ$ , количество КУ-2 - 20 г/моль олефина, продолжительность опыта - 5 час, мольное соотношение "олефин : альдегид" - I : 2,5, в реакцию взято 148 г I-метилциклогексена

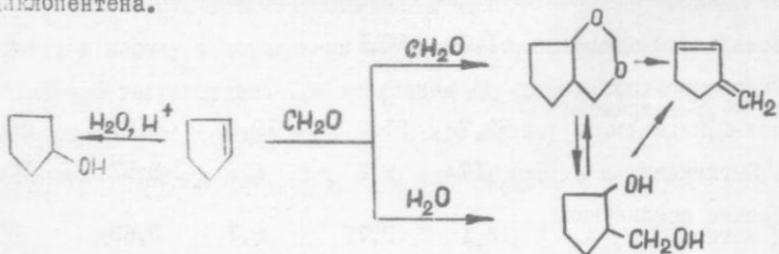
Продукты реакции:	Получено из органического слоя:		Получено из водного слоя:		Выход, % в расчете на олефин	
	г	%	г	%	взятый	прореагир.
Возвратный олефин	61,2	33,1	-	-	-	-
Смесь изомеров метил- $4,5$ -тетраметилен- $1,3$ -диоксана	58,7	31,7	10,3	5,57	28,6	49,7
I,3-гликоли	17	9,2	6,6	3,57	10,5	18,3
Прочие соединения и потери	18,1	9,75	6,7	3,63	-	-
Остаток	3,7	2,05	1,3	1,43	-	-
ИТОГО:	158,7	85,8	25,9	14,2	-	-

Анализ соединений /I и II/ методом ЯМР позволил однозначно установить их структуру, подтвердив предположение об образовании изомерных 4- и 5-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксанов.

Каталитическим расщеплением /I/ на КДВ в условиях, экспериментально найденных для расщепления 4,5-тетраметилен-1,3-диоксана, получен 2-метил-3-метиленциклогексен /V/ с выходом 73,5 % /от теор./. Положение максимума поглощения в УФ-спектре доказывает транс-конфигурацию двойных связей в структуре диена.

Конденсация цикlopентена и изомерных метилцикlopентенов с формальдегидом

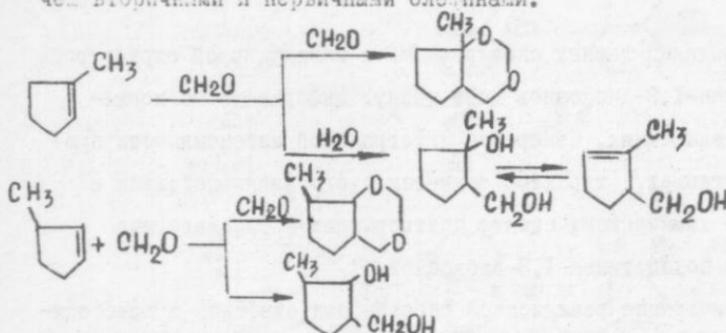
Успешное проведение конденсации циклогексена и 1-метилциклогексена с формальдегидом в присутствии КУ-2 обусловило дальнейшие исследования в области синтеза полиметилен-1,3-диоксанов. При взаимодействии цикlopентена с водным раствором формальдегида образуется 4,5-триметилен-1,3-диоксан /55,4%/ и 2-оксиметилцикlopентанол-1 /19,4 %/. С помощью ГХХ в продуктах реакции обнаружен цикlopентанол — продукт гидратации цикlopентена.



В результате каталитического расщепления 4,5-триметилен-1,3-диоксана на КДВ получен 3-метиленцикlopентен;

положение максимума поглощения в УФ-спектре соответствует диену с транс-изомерной системой двойных связей.

Основным продуктом конденсации изомерных метилцикlopентенов с формальдегидом в присутствии КУ-2 является 4-метил-4,5-тритилен-1,3-диоксан /I/, содержание его в диоксановой фракции составляет 72,1%. Преимущественное образование /I/ обусловлено, повидимому, составом исходного метилцикlopентена, в котором содержание 1-метилцикlopентена по данным хроматографического анализа составляет 85,4%; в литературе имеются сведения, что формальдегид легче всего реагирует с третичными, чем вторичными и первичными олефинами.



Систематически исследовано влияние кинетических факторов /температуры, количества катализатора, продолжительности реакции, молярного соотношения исходных реагентов/ на состав продуктов конденсации изомерных метилцикlopентенов с формальдегидом; показано, что в условиях данной реакции катионит КУ-2 без заметной потери активности работает в течение 50 – 60 час, что подтверждает одно из преимуществ применения катионитов в качестве катализатора.

### Спектроскопические исследования полиметилен-1,3-диоксанов

Наряду с химическими свойствами полиметилен-1,3-диоксанов для целей структурного анализа использованы спектральные свойства соединений. Оказалось, что полиметилен-1,3-диоксаны не поглощают в ультрафиолетовой области  $210 - 360 \text{ мкм}$  и поэтому этой причине оказываются удобными растворителями при снятии УФ-спектров других соединений.

Интенсивные полосы поглощения в области  $1200 - 900 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах позволяют в большинстве случаев надёжно констатировать наличие <sup>13</sup>C,3-диоксанового кольца в структуре соединений.

Корреляция данных спектров ЯМР с молекулярной структурой полиметилен-1,3-диоксанов даёт ценную информацию об исследуемых соединениях. Измерение интегральной интенсивности протонных сигналов, характер спин-спинового взаимодействия и данные по химическому сдвигу подтверждают предполагаемые структуры полиметилен-1,3-диоксанов.

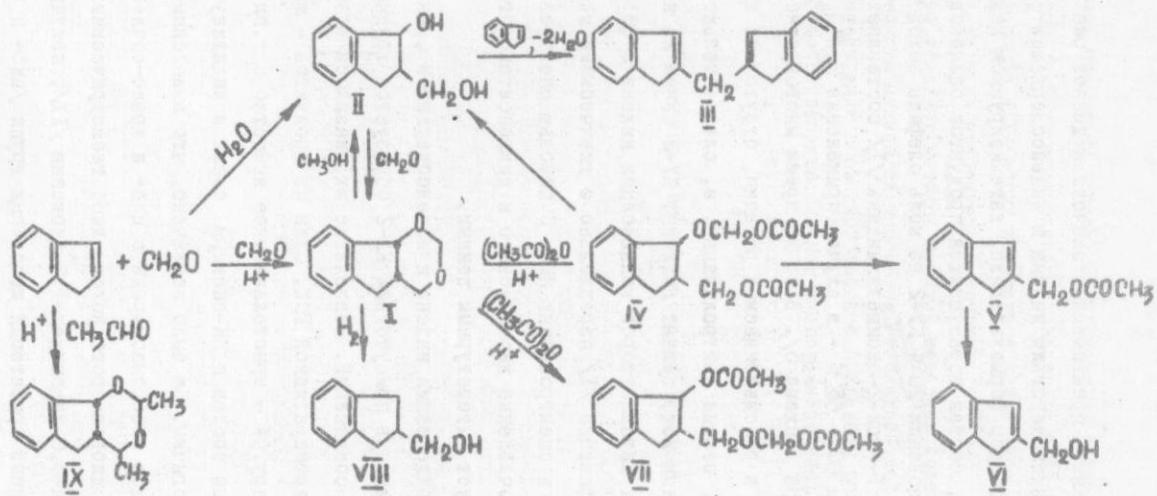
\*\*\*

Рассмотрение реакционной способности олефинов к присоединению альдегидов по двойной связи показывает, что циклические олефины почти всегда охотнее вступают в реакцию Принса, чем их аналоги с открытой цепью, однако наибольшую реакционную способность к присоединению формальдегида проявляют арилолефины.

### Конденсация индена с альдегидами

Появление в последние годы ряда сообщений, посвящённых исследованию конденсации индена и инденсодержащей фракции с формальдегидом в присутствии серной кислоты, обусловлено

схема 5



теоретическим и практическим значением данной реакции.

При взаимодействии индена и инденсодержащей фракции с водным раствором формальдегида, катализируемом как  $H_2SO_4$ , так и КУ-2, состав образующихся продуктов одинаковый. Так, при использовании 20 % КУ-2 на моль олефина выход метиленового эфира I-окси-2-оксиметилиндана /I/ составляет 72 % от теоретич. и 60 - 65 % - в случае применения  $H_2SO_4$  в качестве катализатора /схема 5/. В то же время многократное использование КУ-2 в рассматриваемой реакции, отсутствие коррозии аппаратуры, стадии нейтрализации, а, следовательно, и образования сточных вод, делают катализатор КУ-2 одним из наиболее эффективных катализаторов конденсации индена с формальдегидом. Для идентификации /I/ параллельно с химическими методами использовали ИК- и спектроскопию ЯМР. С помощью спектров ЯМР установлено цис-сочленение диоксанового и цикlopентанового колец, что соответствует литературным данным.

При конденсации индена и инденсодержащей фракции с ацетальдегидом в присутствии КУ-2 образуется трудноразделимая смесь двух соединений. Разделение их оказалось возможным только с помощью препаративной ГХХ. Один из продуктов - жидкость, тогда как другой - кристаллическое вещество с т.пл.  $49,5 - 50,5^{\circ}$ . Элементарный состав и ИК-спектры смеси и индивидуальных соединений аналогичны. Не было исключено, что выделенные соединения являются либо стереоизомерами с цис- и транс-сочленением 5-членного и диоксанового колец, либо геометрическими изомерами 2,4-диметил-5,6-инданилен-1,3-диоксана /IX/, получившимся за счёт различной ориентации метильных групп /цис- и транс-положение/. Более правдоподобным является, на наш взгляд, второе

предположение, поскольку наличие  $\text{CH}_3$ -группы не должно повлиять на стереоспецифичность присоединения альдегида к индену, однако метильные группы в /IX/ могут находиться как в цис-, так и транс-положении одна относительно другой.

Одним из основных методов анализа исходных веществ и продуктов реакции Принса служил метод газожидкостной хроматографии. В диссертации в сводной таблице приведены результаты исследований по разделению сложных многокомпонентных смесей.

Х            X

X

В табл. 7 приведены физико-химические свойства полученных соединений.

Табл. 7

## Физико-химические свойства полученных соединений

№ п/п	Название соединений:	т. кип., °С /давление мм рт.ст./	$n_{D}^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>2</sub>	Элементарный состав, %		
						найд.	вычисл.	найдено
I	1	4-метил-4-(1'-метилциклогексен-1'-ил-4')-1,3-диоксан	105-107/5	1,4860	I,0020	56,00	56,04	73,24
I	2	1-метил-8-изопропенил-2,4-диоксабицикло[4,4,0]декан	105-107/5	1,4838	I,0002	55,70	56,04	73,66
I	3	4-метил-4-(1'-окси-1'-метилциклогексил-4')-1,3-диоксан	105-107/5	1,4821	I,0507	58,10	58,03	67,20
I	4	1-метил-8-(1'-метил-2',4'-диоксациклогексил-2')-2,4-диоксабицикло[4,4,0]декан	160-170/5	1,5029	I,1005	67,89	67,45	65,59
I	5*	1-метил-8-[2',5'-дигидропиранил-4']-2,4-диоксасицикло[4,4,0]-декан	103-105/5	1,4944	I,1085	64,18	65,51	70,81
I	6*	4-(1'-окси-1'-метилциклогексил-4')-2,5-дигидро-(6H)-пиран	107-115/5	1,4822	I,0403	53,13	53,32	73,54
I	7	9-оксиметил- <i>n</i> -ментадиен	121-125/5	1,5014	I,0,5547	51,42	51,39	79,35
I	8	2-(1'-метилциклогексен-1'-ил-4')-3-бутилен-1,3	71-74/10	1,5015	0,8729	50,12	49,89	88,96
I	9	Супро-[2',2'-диметилнорборнан-3,1-(2',4'-диоксасициклогексан)]	II0-II5/5	1,4929	I,0452	54,38	54,30	73,59
I	10	8-оксиметилкамфор	II0-II5/5	1,4980	0,9812	49,66	49,55	79,08

— 30 —

II <sup>x</sup> Камфенилметилоксиметанол	II0-II15/5	I,5010	I,0507	55,10	54,85	73,81	10,28	73,67	10,27
12 3-оксиметилклогексен	94-96/15	I,4848	0,9687	38,10	33,16	75,17	10,54	75,00	10,71
13 4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	193-196	I,4633	I,0853	38,10	38,86	67,66	10,07	67,57	9,98
14 транс-9-окси-дис-3-оксабицикло-[3,3,1]-нонан	91-92/2	-	-	-	-	67,48	9,78	67,57	9,92
15 2-оксиметилклогексанол-1	II02-II04/2	I,4860	I,0792	34,90	35,56	64,90	10,81	64,57	10,84
16 6-окси-дис-3-оксабицикло-[4,3,0]-нонан	II15-II20/2	I,4948	I,0892	38,05	38,24	67,48	9,83	67,56	9,92
17 хлорметиловый эфир уксусной кислоты	72-74/10	I,4241	I,1198	28,0	22,34	33,20	5,31	33,4	4,64
18 <sup>x</sup> 1-ацитоксиметил-2-хлорциклогексан	85-87/2	I,4570	I,0820	48,10	48,38	56,73	8,53	56,50	7,85
19 <sup>x</sup> пищает 2-оксоД-3,4-тетраметилен-1,5-пентандиола	II05-II08/5	I,4572	I,0698	66,90	67,10	59,28	8,74	59,10	8,21
20 3-метиленциклотексен	II10-II12	I,4865	0,8501	31,61	31,58	9,11	10,44	89,30	10,6
21 4,5-гидроксиметилен-1,3-диоксан	II59-II60	I,4620	I,0514	33,50	33,76	65,27	9,28	65,50	9,38
22 2-оксиметилцикlopентанол-1	II04-II05/2	I,4855	I,0829	30,83	30,918	62,18	10,44	62,10	10,32
23 3-метиленциклопентен	78-79	I,4850	0,8514	26,75	26,93	89,71	9,87	90,0	10,10
24 <sup>x</sup> 2,6-диметил-4,5-тремилен-1,3-диоксан	50-51/I	I,4575	I,0112	42,93	42,15	69,52	9,98	69,36	10,02
25 <sup>x</sup> 1-хлорметил-2-хлорциклогексан	II03-II05/5	I,5010	I,1421	42,73	42,20	50,35	7,27	50,35	7,70

26*	4-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	I00-I03/80	I,4620	I,0338	37,90	38,3I	67,80	9,79	67,60	9,80
27*	I-метил-5-оксиметилциклогептен-1-I	I00-I03/80	I,4816	I,0100	3I,78	3I,04	74,69	I0,5I	75,0	I0,70
28*	I-метил-2-оксиметилциклогептенол-1-I	I45-I48/3	I,4848	I,I469	32,60	32,50	64,58	I0,93	64,70	I0,76
29	метиленовый эфир I-окси-2-оксиметилиндана	I25-I28/5	-	-	-	-	74,88	6,9I	74,97	6,86
30	бис-(инденил-2)-метан	280-285/5 т.пл. I02-I03	-	-	-	-	93,28	6,7I	93,40	6,60
31	I-окси-2-оксиметилиндан	I65-I68/3 т.пл.III- III2	-	-	-	-	73,0I	7,64	73,I4	7,37
32*	I-ацетоксиметиленокси-2-ацетоксииндан	I68-I72/2	I,5I50	I,I58I	72,28	7I,62	64,66	6,93	64,90	6,49
33	2-ацетоксиметилинден	I69-I70/3	I,5475	I,I09I	53,9I	53,00	77,I6	7,0I	76,57	6,44
34*	2,4-диметил-5,6-инданилен-1,3-диоксан /кристаллы/	т.пл. 49,5-50,5	-	-	-	-	76,60	7,87	76,48	7,84
35*	2,4-диметил-5,6-инданилен-1,3-диоксан /жидкость/	I0I-I04/2	I,5252	I,0706	58,68	58,I2	76,I2	8,04	76,48	7,84
36*	4-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	75-78/5	I,4720	I,04I7	42,29	42,95	69,28	I0,07	69,30	I0,25
37*	2,2-тетраметилен-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	52-55/I	I,4780	I,0I24	55,38	54,86	73,69	I0,48	73,46	I0,20
38*	2,2-пентаметилен-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	83-85/2	I,4770	I,0I23	59,33	59,5I	74,39	I0,19	74,28	I0,47
39*	2-изопропил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	40-43/9	I,47I8	I,0094	5I,60	52,28	7I,86	II,08	7I,78	I0,86
40*	5-метил-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан	75-76/5	I,47I7	I,0405	42,I5 42,95	69,48	I0,29	69,30	I0,25	
4I	2-метил-3-метиленциклогексен-1-I	I4I-I43	I,4855	0,8820	35,22 36,22	88,70	II,I6	88,88	II,II	

## ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована конденсация  $\alpha$ -пинена, камфена, дипентена, циклогексена, циклопентена, 1-метилциклогексена, изомерных метилциклопентенов и индена с альдегидами в присутствии катионообменной смолы КУ-2.
2. Циклопентен, 1-метилциклогексен и метилциклопентен изучены в реакции Принса впервые.
3. Установлено, что катионит КУ-2 является эффективным катализатором изомеризации  $\alpha$ -пинена в моно- и бициклические терпены.
4. Исследован качественный и количественный состав основных продуктов конденсации терпеноидных углеводородов с водным раствором формальдегида; обсуждены возможные пути образования отдельных соединений.
5. Разработана методика разделения продуктов конденсации  $\alpha$ -пинена, камфена и дипентена с формальдегидом с помощью препаративной газожидкостной хроматографии.
6. Изучено влияние кинетических факторов: температуры, продолжительности, количества катализатора, молярного соотношения, а также растворителя и кратности использования катионита на состав продуктов конденсации.
7. Показано, что при конденсации циклоолефинов с формальдегидом в присутствии КУ-2 в качестве основного продукта реакции образуются полиметилен-1,3-диоксаны.

8. Впервые исследованы некоторые превращения полиметилен-1,3-диоксанов: гидролиз, взаимодействие с ангидридами и галоидангидридами органических кислот, пятихлористым фосфором.

9. Показано, что парофазное расщепление полиметилен-1,3-диоксанов и дегидратация 1,3-гликолей на промышленном фосфатном катализаторе КДВ являются удобными и эффективными способами получения диенов с транс-конфигурацией двойных связей.

10. Для целей структурного анализа полиметилен-1,3-диоксанов использованы спектроскопические методы: УФ, ИК, ЯМР.

11. Установлено, что 1-метил-3-(1'-метил-2',4'-диоксациклогексил-1')-2,4-диоксабицикло [4,4,0] декан является эффективным пластификатором полиэфирных волокон.

12. В результате исследований получено 4I соединение, из которых I8 описываются впервые.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В.И.Исагулянц, Т.Г.Хаимова, В.Р.Меликян, С.В.Покровская  
Успехи химии, 37, 61 (1968)
2. В.И.Исагулянц, С.В.Хомко - Сборник "Мономеры и полупродукты нефтехимического синтеза", изд-во "Химия", вып. 72, 122 (1967)
3. В.И.Исагулянц, С.В.Хомко ИЖ, XLI, 665 (1968)

Материалы диссертации докладывались и обсуждались:

1. На конференциях молодых специалистов МИНХ и ГП им.Губкина по проблемам нефти и газа в 1966г., 1967 г.
2. На научной конференции по проблемам нефти и газа, посвященной 50-летию Октября (1967 г.)
3. На выездной сессии Ученого Совета Химико-технологического факультета МИНХ и ГП им.Губкина, г.Салават, 1967 г.  
Работа экспонировалась на Выставке Достижений Народного Хозяйства, 1967 г.