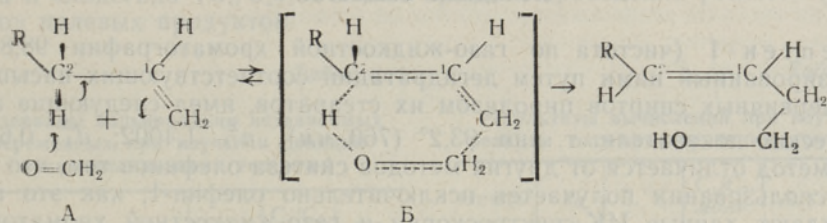


ЛЕА ПЕТЕРСЕН, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭТС

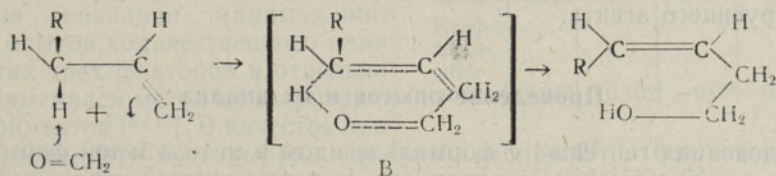
РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

СООБЩЕНИЕ 2

Известно [1-5], что основными продуктами термической конденсации олефинов с альдегидами, так наз. реакции Принса, являются ненасыщенные спирты с двойной связью в положении γ . Обычно [1-5] реакции конденсации проводились с формальдегидом в виде параформа, в качестве растворителя-катализатора применялись уксусная кислота или уксусный ангидрид. В результате реакций образовались ацетаты указанных спиртов. Реакции проводились в интервале температур 130—200°С в автоклаве в течение 3—60 ч. Выходы ацетатов колебались от 8 до 45%, причем большие выходы наблюдались при проведении реакции с олефинами изобутиленового типа $\text{CH}_2=\text{CR}_2$, а моно- и дизамещенные олефины типа $\text{CH}_2=\text{CHR}$ и $\text{CHR}=\text{CHR}'$ были менее активны. Предполагают [2], что из гептена-1 образуется преимущественно *транс*-октен-3-ол-1 по следующей схеме:

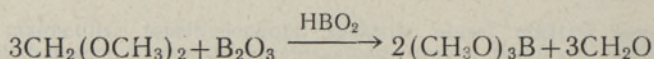


Присоединение формальдегида к олефину с зигзагообразной углеродной цепью может происходить в двух точках цепи в зависимости от энергетического уровня реагирующей молекулы, при этом образуются переходные соединения Б или В, из которых получают соответственно *цис*- или *транс*-изомеры спирта. Образуется преимущественно *транс*-изомер, что указывает на более высокий энергетический барьер в реакции образования *цис*-изомера.

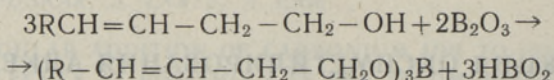


В нашем предыдущем сообщении [6] изложены результаты изучения реакции оксиметилирования α -алкенов C_8 и C_9 в присутствии борного

ангидрида. Здесь рассматривается реакция оксиметилирования гептена-1 с использованием в качестве источника формальдегида его ацетала — диметилформаль. Образование альдегида из ацетала под влиянием борного ангидрида можно изобразить по следующей схеме:



Можно было предположить, что борный ангидрид способствует получению ненасыщенных спиртов и превращает их в момент образования в бораты по схеме



препятствуя таким образом дальнейшей конверсии олефина.

Преимущество введения борного ангидрида в реакционную смесь заключалось еще и в том, что полученные бораты сравнительно легко отделяются от компонентов реакционной смеси, кипящих при более низкой температуре.

В данной работе изучалось также количественное влияние температуры, соотношения олефина и альдегида и продолжительности реакции на выход ненасыщенных спиртов для установления линейной модели реакции с целью дальнейшего планирования опытов для оптимизации процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Гептен-1 (чистота по газо-жидкостной хроматографии 98,8%), синтезированный нами путем дегидратации соответствующих насыщенных первичных спиртов пиролизом их стеаратов, имел следующие аналитические показатели: т. кип. 93,2° (760 мм), n_D^{20} 1,4002; d_4^{20} 0,6975. Этот метод отличается от других методов синтеза олефинов тем, что при его использовании получается исключительно олефин-1, как это подтверждают данные ИК-спектроскопии и газо-жидкостной хроматографии.

Формальдегид. Вместо применявшегося раньше параформальдегида в настоящей работе для образования формальдегида использовался диметилформаль — метилаль (т. кип. 42,3°; n_D^{20} 1,3534; d_4^{18} 0,888), который удобно готовить из формалина и метанола в присутствии концентрированной серной кислоты.

Борный ангидрид (с содержанием B_2O_3 96%) в порошке применялся для замены уксусного ангидрида — источника протона и этерифицирующего агента.

Проведение опытов и их анализ

Конденсация гептена-1 с формальдегидом в метилальной форме проводилась во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью 200 см³. Так как гептен-1 и метилаль хорошо смешиваются, то отпадает необходимость в добавочном растворителе. Для лучшего перемешивания в автоклав прибавляли стеклянные шарики диам. 15 мм. После

окончания реакции автоклав охлаждали и непрореагировавший гептен-1 и метилаль отгоняли при атмосферном давлении, а диоксаны — в вакууме. Оставшиеся бораты ненасыщенных спиртов омыляли насыщенным раствором поташа при 50—60°. Выделившиеся спирты извлекали из водного раствора этиловым эфиром, промывали водой, сушили над безводным поташом и перегоняли. Спиртовые фракции разных опытов соединили и после повторной перегонки получили фракцию 3-октен-1-ола, для которой были определены следующие показатели: т. кип. 78—82° (6 мм); n_D^{20} 1,4441; d_4^{20} 0,8431. По данным литературы [2, 7] для транс-3-октен-1-ола т. кип. 101—102° (30 мм) и 86° (12 мм); n_D^{20} 1,4432; d_{16}^{20} 0,849, d_4^{25} 0,8435. Для $C_8H_{16}O$ вычислены: С 74,94%; Н 12,58%; мол. вес 128; MR_D 40,27. Найдены: С 74,99 и 74,89%; Н 12,39 и 12,47%; мол. вес 126,3 и 129,9 (криоскопически из бензола); MR_D 40,3.

Для спиртовой фракции были определены гидроксильное число по методу Терентьева (13,0%) и бромное число по методу Кауфмана (92,5 ед.). Теоретическое содержание гидроксильной группы в октеноле $C_8H_{15}-OH$ равно 13,27%, бромное число 124,4.

Соединения более глубокого превращения подобному анализу в рамках данного исследования не подвергались.

Принимая во внимание результаты наших предыдущих опытов [6] на октене-1 и нонене-1, а также данные литературы [1, 4], первые опыты по оксиметилированию гептена-1 проводились при температуре 150°, соотношениях олефина и альдегида 0,5; 1,0; 1,5 и продолжительности реакции 12 ч. Выходы ненасыщенных спиртов в этих опытах колебались от 4,5 до 14,3% (от теоретического). Эти предварительные опыты, проведенные при одинаковой температуре и продолжительности реакции, но с исходными веществами различной концентрации, побудили нас изучить одновременное влияние температуры (T), концентрации олефина и альдегида (C_1/C_2), а также времени проведения реакции (τ) на выход целевых продуктов.

Таблица 1

Интервалы варьирования независимых переменных при изучении реакции оксиметилирования гептена-1

| | $T, ^\circ C$ | $C_1/C_2,$ моль | $\tau, ч$ |
|-----------------------|---------------|--------------------|-----------|
| Основной уровень | 150 | 1,0 | 10 |
| Интервал варьирования | 30 | 0,5 | 5 |
| Верхний уровень | 180 | 1,5 | 15 |
| Нижний уровень | 120 | 0,5 | 5 |

Таблица 2

Результаты вычислений при изучении реакции оксиметилирования гептена-1

| Опыты | x_0 | $T, ^\circ C$ | $C_1/C_2,$ моль | $\tau, ч$ | $y, \%$ |
|---------------------|-------|---------------|--------------------|-----------|---------|
| 1 | | 180 | 1,5 | 15 | 3,97 |
| 2 | | 120 | 1,5 | 5 | 4,73 |
| 3 | | 120 | 0,5 | 15 | 19,18 |
| 4 | | 180 | 0,5 | 5 | 7,66 |
| $\sum y_i$ | 35,4 | -12,28 | -18,14 | +10,76 | |
| Эффекты | | -6,14 | -9,07 | +5,38 | |
| Коэффициенты модели | 8,885 | -0,102 | -9,07 | +0,538 | |

Для одновременного определения на основании минимального числа опытов количественного влияния этих трех факторов в отдельности применялся метод планирования экспериментов [8—10]. В качестве плана эксперимента был выбран дробный реплик 2^{3-1} , соответствующий матрице

| | | |
|---|---|---|
| + | + | + |
| - | + | - |
| + | - | + |
| - | - | - |

Основные уровни и интервалы варьирования, выбранные на основании предварительных опытов, приведены в табл. 1.

Условия проведения отдельных опытов и полученные выходы ненасыщенных спиртов (y) вместе с результатами вычисления эффектов влияния отдельных факторов и коэффициентов линейной модели приведены в табл. 2.

Эффекты вычисляются по формуле $\frac{\sum y_j}{N/2}$, где N — количество опытов.

Коэффициенты модели вычисляются по формуле $\frac{\sum y_j}{N \cdot \text{интервал варьирования}}$.

Соответствующая модель процесса имеет следующий вид:

$$y = 8,89 - 0,102(T - 150) - 9,07(C_1/C_2 - 1,0) + 0,534(\tau - 10)$$

или

$$y = 27,74 - 0,102T - 9,07C_1/C_2 + 0,534\tau.$$

Обсуждение результатов

В ходе работы выяснилось, что метилаль является удобным оксиметилирующим агентом. В присутствии борного ангидрида, который всегда содержит некоторое количество метаборной кислоты, он легко разлагается, выделяя формальдегид. По линейной формуле, описывающей процесс в области температур $120^\circ < T < 180^\circ$, при соотношении олефина и альдегида $0,5 < C_1/C_2 < 1,5$ и продолжительности проведения опытов $5 < \tau < 15$, можно заключить, что повышение температуры реакции на 10° приводит к уменьшению выхода ненасыщенных спиртов в среднем на 1%, увеличение соотношения олефина и альдегида на 0,1 — к снижению выхода их на 0,9%, а возрастание продолжительности реакции на 1 ч — к увеличению выхода на 0,54%. Таким образом, более высокие выходы конечных продуктов можно ожидать при низких температурах, меньшем отношении концентрации и более длительном протекании реакции. Очевидная неадекватность линейной модели в широкой области изучения указанных факторов, а также довольно большие ошибки в проведении опытов показывают, что на основании выполненных исследований еще нельзя надежно определять оптимальные условия реакции. Для этого необходимо установить квадратичную модель процесса, что и является целью дальнейшего исследования.

Выводы

1. Проведены реакции оксиметилирования нормального гептена-1 с формальдегидом в безводной среде в присутствии борного ангидрида при разных температурах, концентрациях олефина и продолжительности реакции.

2. В результате реакции оксиметилирования гептена-1 образуется ненасыщенный спирт 3-октен-1-ол.

3. Источником формальдегида служит метилаль, который в кислой среде при нагревании разлагается, выделяя формальдегид.

4. Изучено влияние температуры, соотношения олефина и альдегида и продолжительности реакции на выход ненасыщенных спиртов (120 — 180° ; $0,5 \div 1,5$ и $5 \div 15$ ч). Установлено влияние названных факторов в виде линейной формулы.

5. Найдено, что выход ненасыщенных спиртов в изученной области изменения этих факторов с повышением температуры опыта и концент-

рации исходных веществ уменьшается, а с увеличением времени протекания реакции повышается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arundale E., Mikeska L. A., Chem. Rev., **51**, 505 (1952).
2. Blomquist A. T., Passer M., Schollenberger C. S., Wolinsky Joseph, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4973 (1957).
3. Yang N. C., Yang Ding-djung H., Ross Camilla B., J. Am. Chem. Soc., **81**, 133 (1959).
4. Иванова Л. А., Сергеев П. Т., Тр. НИИСС, вып. 1 (1958), вып. 2 (1960).
5. Watanabe Shoyi, Suga Kyoichi, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1495 (1963); C. A., **60**, 10528b (1964).
6. Кудрявцев И., Лээтс К., Петерсен Л., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 635 (1965).
7. Normant H., Compt. rend., **226**, 733 (1948).
8. Vox G. E. P., Biometrics, **10**, 16 (1964).
9. Налимов В. В., Планирование экспериментов для исследования химических процессов, М., 1961.
10. Бордюк В. П., Чирков И. Н., Тр. Моск. энерг. ин-та, вып. 51 (1963).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/XI 1968

LEA PETERSEN, I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

ALKEENIDE OKSIMETUÜLIMINE. 2

Esitatakse hepteeni-1 ja formaldehüüdi kondensatsiooni tulemused. Tekkinud alkoholid eraldati boorhappe estritena. Oksimetüüliiva agendina kasutati formaldehüüdi poolatsetaali dimetüülformaali. Uuriti temperatuuri (T), katse kestuse (τ) ja alkeeni ning aldehüüdi moolsuhte (C_1/C_2) mõju alkoholide saagisele vahemikus $120^\circ < T < 180^\circ$, $0,5 < C_1/C_2 < 1,5$ ja $5 < \tau < 15$. Nende faktorite mõju alkoholide saagisele on esitatud lineaarse valemi kujul.

LEA PETERSEN, I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

OXYMETHYLATION OF ALKENES. 2

In the paper the results of the condensation of 1-heptene with formaldehyde are given. The obtained alcohols are separated from the reaction mixture as boric acid esters. As an oxymethylating agent, semi-acetal of formaldehyde — dimethylformal was used. The influence of the temperature (T), the duration of the reaction (τ) and the alkene/aldehyde mole ratio (C_1/C_2) on the yield of alcohols was investigated within the range of T 120—180°; C_1/C_2 from 0.5 to 1.5, and T from 5 to 15 hours. The influence of these factors is presented as a linear formula.