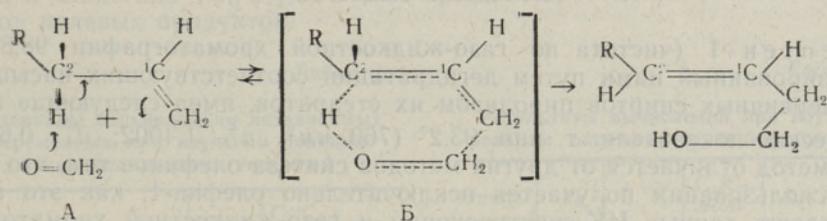


ЛЕА ПЕТЕРСЕН, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭТС

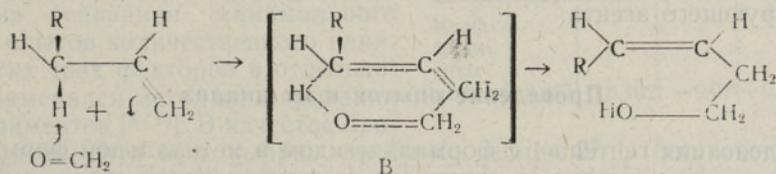
## РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

### 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  $\gamma$ . 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:

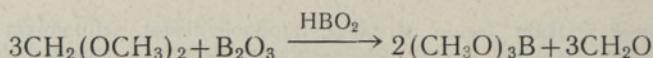


Присоединение формальдегида к олефину с зигзагообразной углеродной цепью может происходить в двух точках цепи в зависимости от энергетического уровня реагирующей молекулы, при этом образуются переходные соединения Б или В, из которых получают соответственно *цис*- или *транс*-изомеры спирта. Образуется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

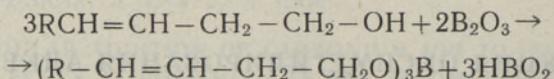


В нашем предыдущем сообщении [6] изложены результаты изучения реакции оксиметилирования  $\alpha$ -алкенов  $\text{C}_8$  и  $\text{C}_9$  в присутствии борного

ангидрида. Здесь рассматривается реакция оксиметилирования гептена-1 с использованием в качестве источника формальдегида его ацеталя — диметилформаль. Образование альдегида из ацеталя 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  $\text{B}_2\text{O}_3$  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 см<sup>3</sup>. 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 ( $\tau$ ) 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  $10^\circ$  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 ( $120$ — $180^\circ$ ;  $0,5 \div 1,5$  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); С. А., **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 ( $\tau$ ) 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 ( $\tau$ ) 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.