EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1969, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 4

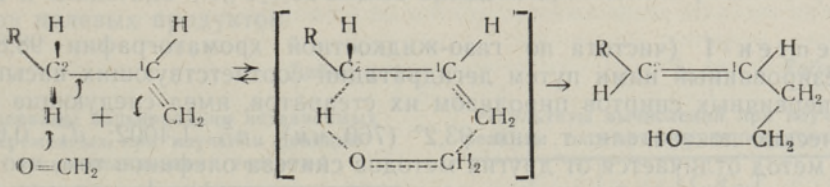
https://doi.org/10.3176/chem.geol.1969.4.04

ЛЕА ПЕТЕРСЕН, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭТС

РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

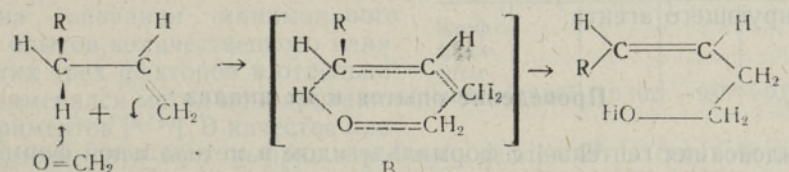
СООБЩЕНИЕ 2

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 бо́льшие выходы наблюдались при проведении реакции с олефинами изобутиленового типа $CH_2=CR_2$, а моно- и дизамещенные олефины типа $CH_2=CHR$ и $CHR=CHR'$ были менее активны. Предполагают [2], что из гептена-1 образуется преимущественно *транс*-октен-3-ол-1 по следующей схеме:



А Б

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 получаются соответственно *цис-* или *транс*-изомеры спирта. Образуется преимущественно *транс*-изомер, что указывает на более высокий энергетический барьер в реакции образования *цис*-изомера.



В

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 ацеталя — диметилформаля. Образование альдегида из ацеталя под влиянием борного ангидрида можно изобразить по следующей схеме:

$$3CH_2(OCH_3)_2 + B_2O_3 \xrightarrow{HBO_2} 2(CH_3O)_3B + 3CH_2O$$

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

$$3RCH=CH-CH_2-CH_2-OH + 2B_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (R-CH=CH-CH_2-CH_2O)_3B + 3HBO_2$$

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 приготовлять 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 *см*³. 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, °C	C_1/C_2, *моль*	τ, *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, °C	C_1/C_2, *моль*	τ, *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
Σy_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 $120° < T < 180°$, 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 ÷ 1,5 и 5 ÷ 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., Scholienberger 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. Watanable 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. Box 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. KUDRJAVTSEV, K. LÄÄTS

ALKEENIDE OKSIMETÜÜLIMINE. 2

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

LEA PETERSEN, I. KUDRYAVTSEV, K. LÄÄTS

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.