

УДК 547.841

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,3-ДИОКСАНОВ

Й. Аньок, М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин

Работа посвящена детальному рассмотрению химических свойств 1,3-диоксанов. Особое внимание уделяется термическим и каталитическим превращениям 1,3-диоксанов, а также получению на основе последних различных 1,3-бифункциональных производных алифатического ряда. Подробно рассмотрены реакции гидролиза, алкоголиза диоксанов, взаимодействие последних с производными карбоновых кислот, а также с некоторыми неорганическими соединениями, содержащими подвижные атомы галогена, и т. д. В работе подробно и на многочисленных примерах рассмотрены и обсуждены механизмы различных реакций 1,3-диоксанов. Библиография — 155 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	72
II. Гидролиз 1,3-диоксанов	73
III. Алкоголиз 1,3-диоксанов	76
IV. Взаимодействие 1,3-диоксанов с неорганическими соединениями, содержащими подвижные атомы галогена	77
V. Гидрогенолиз 1,3-диоксанов	77
VI. Реакции 1,3-диоксанов с производными карбоновых кислот	78
VII. Термические и контактно-каталитические превращения 1,3-диоксанов	79
VIII. Каталитическая изомеризация 1,3-диоксанов	82
IX. Полимеризация и окисление 1,3-диоксанов	89

I ВВЕДЕНИЕ

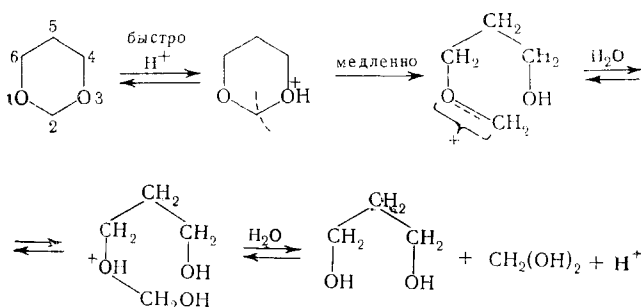
Широкое применение реакции Принса¹ позволяет использовать олефины², получаемые в нефтехимической промышленности, для одностадийного синтеза ряда ценных продуктов — 1,3-диоксанов, диолов, непредельных спиртов и т. д., которые могут быть непосредственно использованы как растворители, антидетонаторные добавки, либо как полупродукты для синтеза лекарственных препаратов, пластмасс и т. д. После опубликования обзора² в области синтеза 1,3-диоксанов были достигнуты значительные успехи, что в большей мере связано с использованием твердых электрофильных катализаторов, таких, как минеральные кислоты на носителях (природные и синтетические алюмосиликаты) и ионообменные смолы. Именно использование твердых катализаторов и установок проточного типа позволило значительно упростить технологию и повысить рентабельность производства 1,3-диоксанов. Большое количество новых литературных данных по превращению 1,3-диоксанов несомненно заслуживает специального обсуждения.

Необходимо отметить, что большинство работ и патентов, опубликованных за последнее время, посвящено термическому и каталитическому крекингу диоксанов, а также превращению диоксанов в 1,3-бифункциональные алифатические соединения. Этому вопросу уделяется особое внимание в настоящем обзоре.

II. ГИДРОЛИЗ 1,3-ДИОКСАНОВ

При каталитическом крекинге диоксанов в паровой фазе в присутствии паров воды протекают химические процессы, приводящие к таким продуктам, образование которых можно объяснить гидролизом диоксанов и вторичными реакциями, имеющими место в этом случае.

Аналогично гидролизу ацеталей^{3, 4} — гидролиз 1,3-диоксанов⁵⁻¹³ представляет собой мономолекулярную реакцию второго порядка, так как скорость реакции определяется скоростью образования карбокатиона¹² и протекает по следующей схеме:

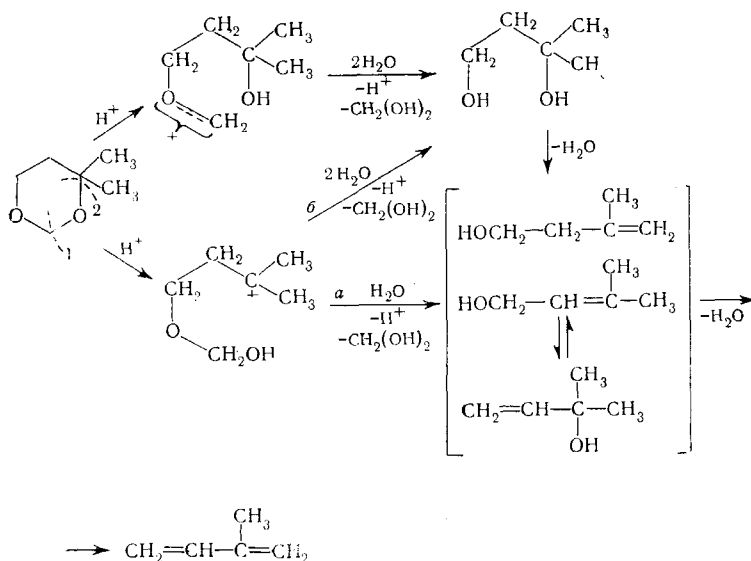


В первой стадии реакции происходит присоединение протона с последующим медленным разрывом С—О-связи 1,2 или 2,3 и образованием карбокатиона, взаимодействие которого с двумя молекулами воды дает молекулу оксосоединения и диола.

Как видно из приведенной выше схемы, гидролиз 1,3-диоксанов под действием кислотных катализаторов приводит главным образом к образованию соответствующих 1,3-диолов, их производных^{2, 5-21} и оксосоединений. Выход диолов колеблется в широких пределах, поскольку эта реакция обратима, а также потому, что в условиях гидролиза происходит частичная дегидратация диолов. Равновесие может быть сдвинуто в сторону диолов добавлением в реакционную смесь олефинов^{2, 14}, при этом получающийся в результате гидролиза формальдегид, взаимодействуя с олефином, образует исходный диоксан. Выход 1,3-диола значительно возрастает.

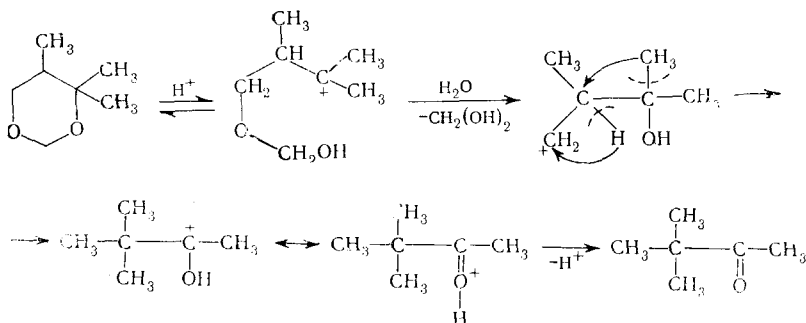
В зависимости от структуры 1,3-диоксанов, в определенных условиях гидролиз непосредственно приводит к образованию сопряженных 1,3-диенов^{22, 26}. Особенно легко этот процесс протекает в случае 4,4-диалкил-1,3-диоксанов, гидролиз которых, помимо обычного разрыва С—О-связей 1,2 или 2,3, сопровождается также разрывом С—О-связи 3,4.

Стабилизация образующегося третичного карбокатиона^{18, 27}, приводящая, в конечном счете, к сопряженному диену, по-видимому, может достигаться двумя путями: а — потерей протона и образованием ненасыщенных спиртов и б — присоединением двух молекул воды и образованием третичного диола.



При алкоголизе 4,4-диметил-1,3-диоксана с выходом 30% был получен соответствующий третичный эфир^{20, 28, 29}, образование которого можно объяснить взаимодействием соответствующего карбокатиона со спиртом.

Многие авторы изучали гидролиз полиалкилзамещенных диоксанов. Так, при взаимодействии 4,4,5-триметил-1,3-диоксана с 20%-ным раствором горячей соляной кислоты был выделен пинаколиин с выходом 50%^{26, 30}, механизм образования которого авторы не обсуждают. По-видимому, реакцию можно представить двукратной перегруппировкой типа 1,2 с переходом гидриданиона в первом этапе и карбаниона — во втором:

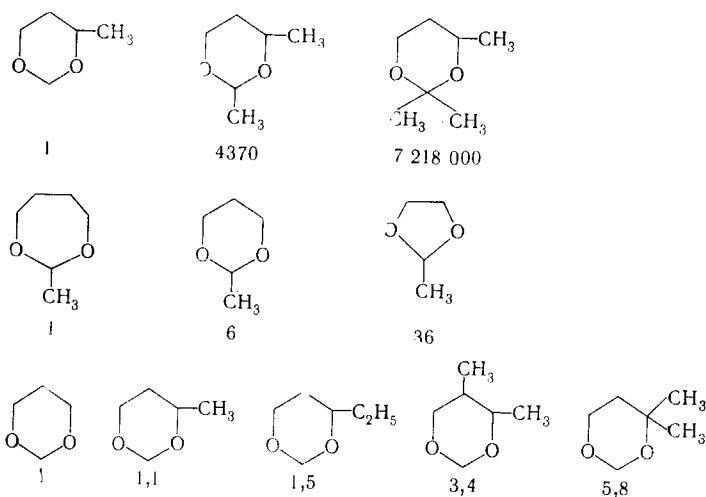


При действии разбавленных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄) на 4,4,5-триметил-1,3-диоксан с выходом 50%^{22, 25, 26} образуется 2,3-диметилбутadiен-1,3. Гидролиз 1,3-диоксанов, полученных из полигидроксисоединений, приводит к образованию 1,3-диоксоланов, находящихся в равновесии с исходными диоксанами³¹. Гидролизом 4-(β-оксиэтил)-4-фенил-1,3-диоксана и дегидроциклизацией образующегося неопределяемого диола получается фенилдигидропиран³².

Хорошими катализаторами гидролиза 1,3-диоксанов оказались ионообменные смолы (Амберлит IR-120, Дауэкс 50-WX-4)^{15, 33}. Так с помощью последних удалось провести частичный гидролиз ацетата пентаэритрита¹⁵. В патентной литературе описан случай, когда для гидролиза 1,4-диметил-1,3-диоксана был использован эфират трехфтористого бора, и в результате гидролиза и дегидратации получен изопрен²⁴.

Шкрабал⁵ и Лейтнер^{6,7} изучали кинетику гидролиза циклических ацеталей в присутствии соляной кислоты при комнатной температуре. Для получения сравнительных данных ими был исследован гидролиз пяти-, шести- и семичленных циклических ацеталей. Данные табл. 1, составленной нами на основании работ Лейтнера и Гершкович¹⁴, позволяют сравнить стабильность различных циклических ацеталей и кеталей в условиях кислотного гидролиза и сделать некоторые выводы:

ТАБЛИЦА 1



* Числа под соединениями обозначают относительную скорость гидролиза в данном ряду.

Как видно из табл. 1, с увеличением количества алкильных радикалов в положении 2 диоксанового цикла резко возрастает скорость гидролиза 1,3-диоксанов, что позволяет нам проследить закономерность в ряду формаль-ацеталь-кеталь (первый ряд).

Авторы показали также, что с уменьшением размера кольца скорость гидролиза циклических ацеталей увеличивается (второй ряд). Значительно меньшее влияние оказывают на скорость гидролиза алкильные радикалы в положении 4 цикла (третий ряд). Влияние арильных радикалов, находящихся в положении 2 кольца 1,3-диоксанов, было изучено Цедером⁸. Им было показано, что скорость гидролиза 2-замещенных 1,3-диоксанов растет в ряду 2-метил- < 2,2-дифенил- < 2-фенил- < 2-метил-2-фенил- < 2,2-диметил- < 2-β-стирил-.

Таким образом, электронодонорные заместители в положении 2 увеличивают скорость гидролиза 1,3-диоксанов, облегчая образование иона карбония.

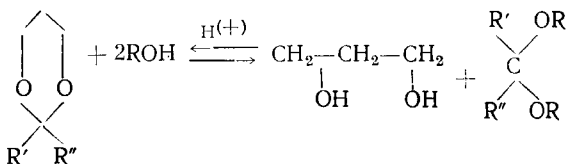
Бендер и Сильвер¹⁰ изучали влияние на скорость гидролиза диоксанов заместителей в фенильном ядре, находящемся в положении 2 кольца диоксана. Было показано, что гидроксильные группы, находящиеся в орто- и пара-положениях фенильного заместителя, ускоряют гидролиз диоксанов. Возможно, что в случае 2-(2-оксифенил)-1,3-диоксана имеет место непосредственное интермолекулярное воздействие гидроксильной группы на кольцо диоксана, что ускоряет гидролиз последнего. Однако в случае 2-(4-оксифенил)-1,3-диоксана, где подобного рода внутримолекулярное взаимодействие невозможно, скорость гидролиза также велика. Очевидно, эти факты можно объяснить в общем случае сильным электронодонорным эффектом образующегося в условиях опыта фенолят-иона¹⁰.

В работах Лорена с сотр.⁹, а также Афталыона с сотр.^{11, 12, 13} на основании большого экспериментального материала обсуждаются вопросы кинетики и механизма гидролиза 1,3-диоксанов. Из полученных экспериментальных данных авторы вычислили ряд термодинамических констант — энтальпию, энергию активации и т. д. Реакция гидролиза эндотермическая, энергия активации которой приблизительно равна 26 кал/моль⁻¹.

1,3-Диоксаны с электроноакцепторными заместителями в положении 2, полученные из диолов и хлорала, весьма устойчивы к гидролизу, поскольку электроноакцепторные группы препятствуют образованию иона карбония¹⁷. В некоторых случаях гидролиз диоксанов может быть катализирован следами углекислого газа⁷. Так, 2-тетраметил-5,5-диметил-1,3-диоксан в водной среде, содержащей лишь следы углекислого газа, дает 2,2-диметилпропандиол и циклопентанон. Однако в случае кеталей циклогексанона и ацетона подобное течение реакции не наблюдалось. Разницу в поведении диоксанов авторы объясняют внутренним напряжением³³. Переход атома углерода из тетравалентного состояния (кеталь) в тригональное (циклический кетон) энергетически выгоднее в случае циклопентанона, чем в случае циклогексанона. Очевидно, подобными же причинами можно объяснить и гидролиз ацеталей 2,2-диметил-1,3-пропандиола при кипячении их в растворе 1,4-диоксана и в отсутствие следов минеральных кислот¹⁵.

III. АЛКОГОЛИЗ 1,3-ДИОКСАНОВ

При взаимодействии 1,3-диоксанов со спиртами в присутствии кислотных и электрофильных катализаторов с хорошим выходом получают 1,3-диолы^{2, 27, 29, 35-41}.

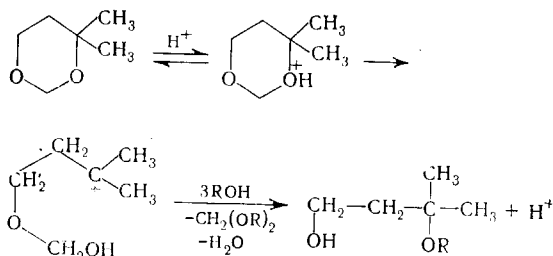


где R', R'' = H, алкил; R = алкил.

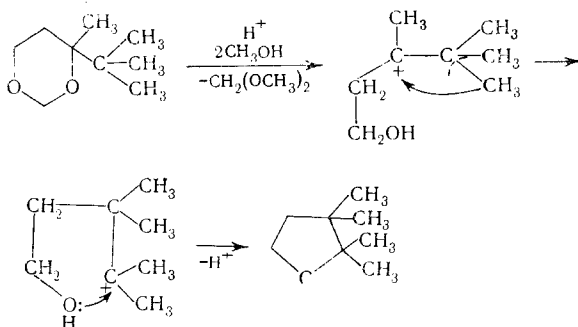
Ацетали, образующиеся наряду с диолами, могут быть отогнаны из реакционной смеси, что полностью сдвигает равновесие в сторону образования диолов. Механизм этой реакции аналогичен механизму гидролиза 1,3-диоксанов в присутствии кислот.

Алкоголиз диоксанов, содержащих четвертичный атом углерода в определенных условиях может привести к образованию диенов^{29, 42, 43}. В этом случае наряду с диенами образуются также эфиры третичных спиртов^{20, 28, 29}.

По-видимому, механизм реакции включает образование иона карбония^{18, 27}.



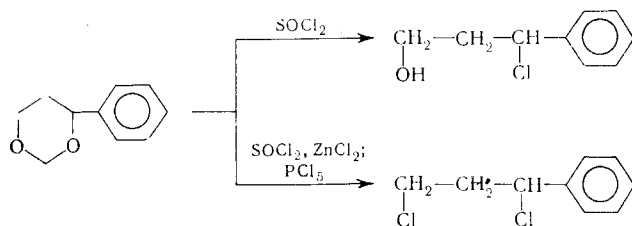
В работе Короткова с сотр.²⁷ сообщается об образовании при алко-голизе производных 1,3-диоксана тетрагидрофурановых соединений. Ре-акция протекает с разрывом С—О-связи, соседней с третичным атомом углерода и последующей ретропинаколиновой перегруппировкой, веду-щей к образованию тетрагидрофуранового кольца:



IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИОКСАНОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОДВИЖНЫЕ АТОМЫ ГАЛОИДА

Взаимодействие 1,3-диоксанов с галогенсодержащими неорганически-ми соединениями мало изучено. В 1912 г. впервые было изучено взаимо-действие 1,3-диоксана с бромом, при этом образовывалось тяжелое мас-ло, медленно разлагающееся водой⁴⁴. При хлорировании 1,3-диоксанов в отсутствие влаги были получены полихлорзамещенные диоксаны², тог-да как в водном растворе реакция протекала с образованием 1,3-дио-лов с хорошим выходом. При хлорировании 4,4-диалкил-1,3-диоксанов в рас-творе карбоната натрия образуются 1,3-дио-лы, причем одна из гидро-кислых групп в этом случае находится при третичном атоме углеро-да⁴⁶. Гидролизом 1,3-диоксанов соединения такого строения получить не удается, так как в условиях реакции промежуточно получающиеся диолы легко дегидратируются в непредельные спирты и диены.

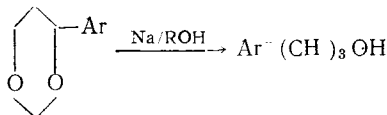
В большом избытке хлористого тионила, а также в присутствии кон-центрированной соляной кислоты из 4-фенил-1,3-диоксана образуется 3-фенил-3-хлорпропанол⁴⁶, а в четыреххлористом угле-роде с 50%-ным выходом — 1-фенил-1,3-дихлорпропан. Замена хлористого тионила на пя-тихлористый фосфор приводит к увеличению выхода до 95%⁴⁶.



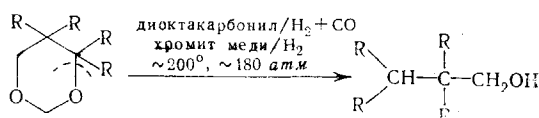
V. ГИДРОГЕНОЛИЗ 1,3-ДИОКСАНОВ

В зависимости от избранных условий и катализатора, а также струк-туры исходных соединений — гидрогенолиз 1,3-диоксанов приводит к об-разованию спиртов, соответствующих диолов и их моноэфиров. Эта ре-акция была широко изучена многими исследователями в различных усло-виях в присутствии большого числа катализаторов. Так, гидрогенолиз 1,3-диоксанов был исследован в присутствии мегаллического натрия в

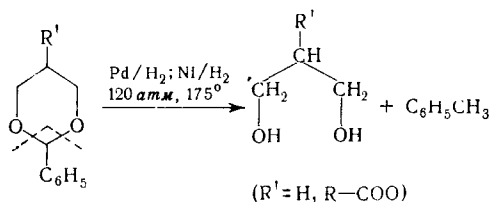
спирте^{32, 47-53}, никеля Ренея^{54, 55}, никелевого⁵⁶, палладиевого⁵⁷⁻⁶⁰ и платинового катализаторов⁶¹, а также хромита меди^{2, 40, 53, 62-65} и дикобальтокарбонила⁶⁶. В присутствии металлического натрия и диизобутилкарбинола были исследованы превращения 4-арилзамещенных диоксанов, при этом с выходом более 80% были получены соответствующие первичные спирты^{32, 47-53}:



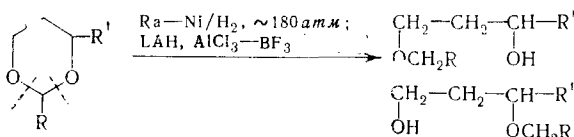
Было показано также, что гидрогенолиз *m*-диоксанов, содержащих моно-, полиалкильные, или арильные заместители в положениях 4 и 5 диоксанового кольца на хромите меди или в присутствии дикобальтокарбонила, приводит к образованию первичных спиртов изостроения^{2, 40, 53, 62-66}:



Использование же металлических катализаторов: никеля, палладия для гидрогенолиза диоксанов дает возможность получить с хорошим выходом 1,3-диоли⁵⁶⁻⁶⁰, тогда как в аналогичных условиях на платине диоксановое кольцо остается неизменным⁶¹.

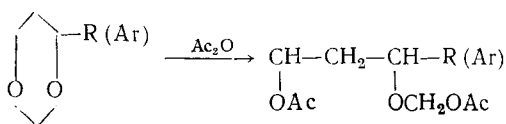


Гидрогенолиз 1,3-диоксанов в присутствии скелетного никель-алюминиевого катализатора в условиях повышенного давления приводит к образованию моноэфиров 1,3-диолей^{54, 55}. Аналогичные результаты получены и при использовании литийалюминийгидрида и хлористого алюминия, или эфирата трехфтористого бора⁶⁷⁻⁷⁰.



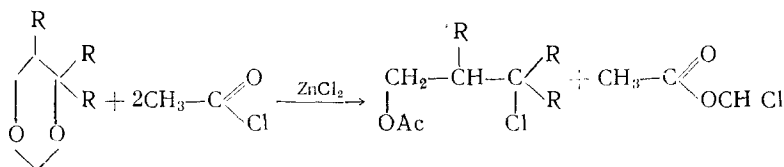
VI. РЕАКЦИИ 1,3-ДИОКСАНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Опубликовано много сообщений о взаимодействии 1,3-диоксанов с ангидридом уксусной кислоты. Как правило, в результате этой реакции с выходом, достигающим 80%, образуются сложноефирные производные 1,3-диола^{40, 71-77}.



Нессе с сотр.⁷¹ показал, что при взаимодействии ангидрида уксусной кислоты с 1,3-диоксанами, полученными из полигидроксисоединений, ацетоксиметоксильная группа после раскрытия диоксанового кольца присоединяется к вторичному атому углерода. Результаты, полученные другими авторами^{40, 72-77}, показывают, что раскрытие диоксанового кольца происходит только в одном направлении, тогда как по данным Шорыгиной^{46, 78} этерификация 4-фенил-1,3-диоксана может протекать с разрывом кольца ацетала по двум связям.

Хлорангидриды карбоновых кислот в присутствии электрофильных катализаторов размыкают диоксановое кольцо, образуя β-хлорацетоксипропанолы^{79, 80}:



Следует отметить прикладное значение этих реакций, поскольку получаемые соединения могут быть использованы в качестве пластификаторов, растворителей и т. д.^{79, 80}.

VII. ТЕРМИЧЕСКИЕ И КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,3-ДИОКСАНОВ

В последнее время опубликован ряд научных сообщений и патентов по термическим и каталитическим превращениям 1,3-диоксанов. Эти превращения диоксанов интересны не только с теоретической точки зрения (механизм реакции, влияние структуры 1,3-диоксанов на механизм катализа), но представляют также большую практическую ценность. Оказалось, что при крекинге над твердыми дегидратирующими катализаторами кислотного типа 4- или 5-моно- или ди-алкилзамещенных 1,3-диоксанов, синтезируемых по Принсу из дешевого промышленного сырья (олефинов и формальдегида), можно получить с хорошими выходами весьма ценные сопряженные диены^{27, 39, 82-124}.

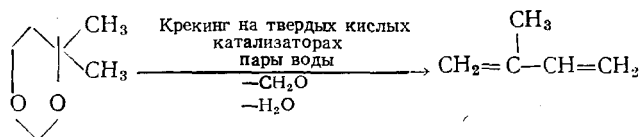
Практическая ценность этой реакции стала причиной повышенного интереса к превращениям 1,3-диоксанов и появлению многочисленных публикаций и патентов.

Первостепенное значение для исследования каталитического крекинга 1,3-диоксанов имело систематическое изучение условий проведения процесса, а также подбор катализаторов.

Впервые о пиролизе циклического ацетала — 2-пропил-1,3-диоксана сообщали Билгер и Хиббер⁸¹, которые показали, что в условиях пиролиза циклические ацетали устойчивее изомерных им сложных эфиров. Авторы предположили, что реакция протекает по радикальному механизму.

Хамамото и Митшутани¹²² исследовали в качестве катализаторов окислы и сульфаты металлов. Для получения диенов из 1,3-диоксанов многие авторы в качестве активной компоненты катализатора использовали фосфорную кислоту, ее кислые соли, органические и неорганические фосфаты на носителях и без них^{27, 39, 82-112, 114-124}. В качестве носителей использовались — графит⁸², кокс¹¹⁸, силикагель^{84, 90, 104, 114}, кремнезем — глинозем^{115, 116}, нейтральные силикаты^{101, 105, 108} каолин⁹⁸, цеолит¹¹⁴, кизельгур^{90, 97, 121}, пемза⁹⁰, двуокись титана^{102, 107-110}, кварц^{103, 108-112}, стеклянная рата^{105, 108-110}, окись алюминия^{84, 90, 114}, карбид кремния^{100, 106, 108-110}, диатомит⁹⁹, а также смешанные носители⁹⁷.

Весьма интересно сообщение о превращении 4,4-диметилдиоксана при пропускании его вместе с триэтилфосфатом через нагретую до 400° трубку с силикагелем¹²⁰. При превращении 4-алкил-, 4,4-диалкил- и 4,5-полиалкил-1,3-диоксанов образуются диены, выход которых, в зависимости от условий проведения реакции, достигает 90%^{27, 39, 82-124}.



В качестве «разбавителя» в этих процессах чаще всего используют пары воды, последняя играет важную роль при каталитическом разложении диоксанов в поддержании равновесия кислых фосфатов^{94, 115}. В качестве разбавителей применяют также азот и пары органических растворителей^{84, 102, 121}. Пиролиз 1,3-диоксанов был исследован в широком интервале температур от 150 до 450°. Лучшие результаты были получены при 200—350°. Имеются указания, что с повышением времени контакта возрастает удельный все побочных и вторичных реакций и процесс идет в сторону образования изобутилена, либо ведет к получению полимерных продуктов диенов и формальдегида^{94, 117}. Пиролиз 1,3-диоксанов исследовался при атмосферном или близком к атмосферному давлению, однако в ряде случаев при применении разбавителей парциальное давление диоксана, составляло 50—100 мм рт. ст.

Влияние природы катализатора и условий проведения крекинга диоксанов детально были исследованы на примере превращения 4,4-диметил-1,3-диоксана в изопрен^{94, 115, 116, 122, 123}. Было показано, что на ход реакции, помимо температуры, объемной скорости и т. п., большое влияние оказывает природа носителя, его состав и структура, а также количество активного компонента и условия приготовления катализатора (например, температура прокаливания).

При крекинге 4,4-диметил-1,3-диоксана кислотные носители проявляют каталитическую активность и в отсутствие активной фазы. Однако в этом случае процесс имеет малую селективность в отношении образования изопрена, и главным продуктом превращения оказывается изобутилен^{94, 115}. Алюмосиликат, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, сульфаты металлов также катализируют крекинг диметилдиоксана^{94, 113, 115, 122}, причем выход изопрена невелик.

Совсем другими свойствами обладает катализатор, полученный пропитыванием алюмосиликата кислыми фосфатами с последующим прокаливанием. В этом случае растут выход и избирательность.

Свойства катализатора существенно зависят от состава носителя. Так, увеличение содержания глинозема в носителе с 5 до 10% приводит к уменьшению избирательности и стабильности катализатора¹¹⁵. Это объясняется тем, что при увеличении основности носителя происходит изменение состава фосфатных полимеров, образующихся на поверхности катализатора при его прокаливании.

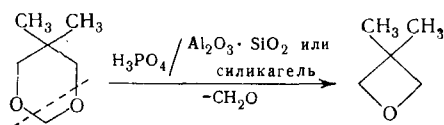
Другим фактором, определяющим активность и селективность катализатора является концентрация активной фазы на поверхности носителя и связанная с последним протонная кислотность катализатора¹¹⁶. При увеличении концентрации активной фазы вплоть до 4% наблюдается медленный линейный рост протонной кислотности; тогда как при дальнейшем повышении концентрации наклон кривой увеличивается. Напротив, активность и селективность катализатора по отношению к изопрену резко увеличиваются именно на участке, соответствующем на-

сыщению поверхности катализатора фосфатными полимерами, т. е. вплоть до концентрации активной фазы 4—5%, при дальнейшем возрастании концентрации активной фазы и связанной с ним кислотности катализатора рост активности и селективности замедляется и достигает постоянных значений¹¹⁶.

По мнению авторов¹¹⁶, превращения 1,3-диоксанов протекают как на бренstedовских, так и на льюисовских кислотных центрах. Однако роль тех и других активных центров различна¹¹⁵. Авторы связывают образование изопрена с действием бренstedовских кислотных центров, а превращение диоксана в изобутилен и кокс приписывается главным образом реакции на льюисовских кислотных центрах. На бренstedовских центрах обратимая адсорбция диоксанов идет за счет кислородных атомов, имеющих основной характер, в результате чего на поверхности образуются промежуточные ионные комплексы. При распаде этих комплексов образуются диены.

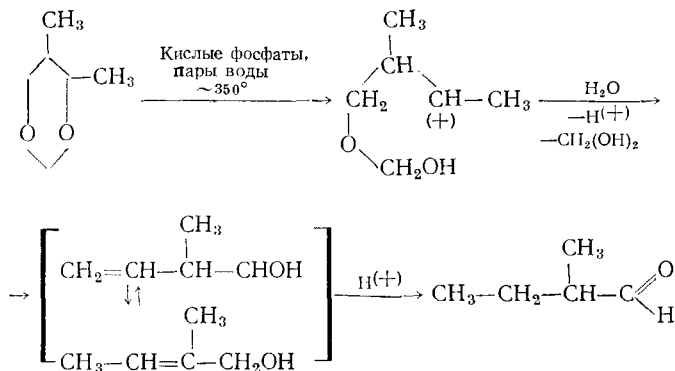
Независимо от реакции образования изопрена происходит также разрыв С—С-связи, в результате которого образуются кокс и изобутилен^{14, 115, 116}. Последний процесс катализируется как на бренstedовских, так и на льюисовских кислотных центрах, однако хемсорбция диоксанов на бренstedовских центрах препятствует этому направлению реакции¹¹⁶. Поэтому изменение количества бренstedовских кислотных центров оказывает большое влияние на избирательность, тогда как общее превращение мало зависит от этого фактора.

При крекинге алкил-1,3-диоксанов кроме диенов с хорошими выходами образуются также β-окиси^{89, 124, 125}. В определенных условиях с помощью этой реакции можно практически селективно получать β-окиси¹²⁴.



Влияние структуры исходного 1,3-диоксана на ход реакций, приводящей к образованию β-окисей, мало изучено. Однако есть основания предполагать, что важную роль играет симметрия молекулы диоксанов и особая устойчивость образующихся 3,3-диалкил-β-окисей в ряду алкилзамещенных β-окисей¹²⁴.

При крекинге 4-метил- и 4,5-диметил-1,3-диоксанов на кислых твердых катализаторах в зависимости от объемной скорости образуются аллилкарбинол^{91, 126} и изовалериановый альдегид¹²⁷ по следующему механизму:



VIII. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИОКСАНОВ

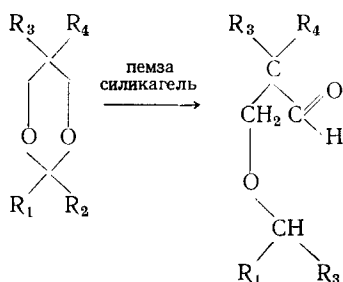
1. Гетерогенно-каталитическая изомеризация

В литературе имеется большой экспериментальный материал по гетерогенно-каталитической изомеризации 1,3-диоксанов^{125, 128-131}. Изомеризация 1,3-диоксанов протекает на слабокислых катализаторах по ионному механизму^{125, 128, 129}, а в термических условиях по радикальному механизму^{130, 131}.

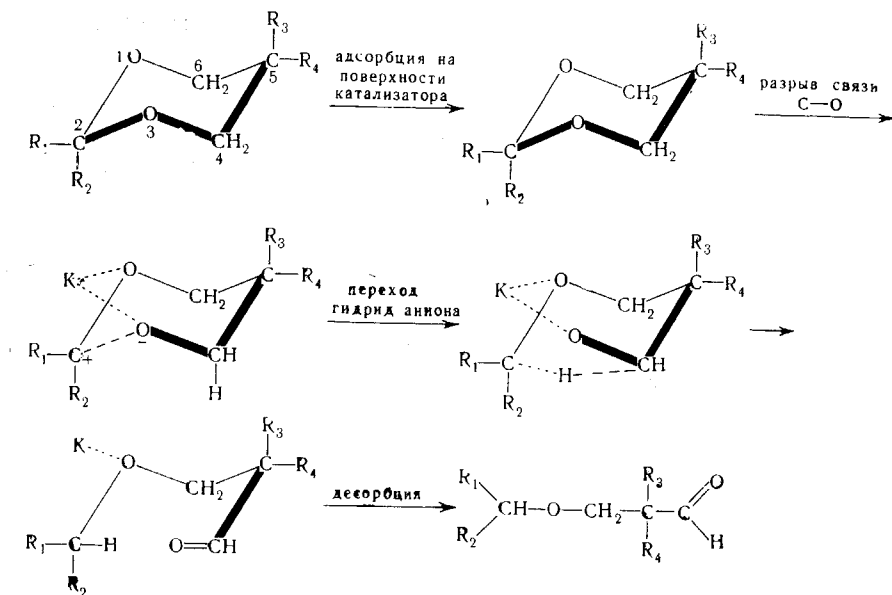
а. Изомеризация, протекающая по ионному механизму

Известно, что кислотные катализаторы проводят расщепление ацеталей с открытой цепью, в результате чего образуются виниловые эфиры и спирты¹⁵²⁻¹⁵⁹.

Рондестведт и Ментел^{125, 128, 129} отмечают, что 2,5,5-триалкилзамещенные 1,3-диоксаны претерпевают изомеризацию на пемзе и силикагеле в β -алкоксиальдегиды с хорошим выходом.



Авторы предположили, что диоксан адсорбируется на кислотных центрах катализатора в конформации кресла и образуемое ионное соединение стабилизируется с помощью перехода гидрид-иона. Механизм реакции, по-видимому, можно представить следующей схемой:



1. *Адсорбция.* Увеличение объема заместителей препятствует двухточечной адсорбции 1,3-диоксанов. Особенно важную роль играет размер заместителей R_1 , R_2 . Если заместитель R_1 в кольце диоксана, находящегося в конформации кресла, значительно больше заместителя R_2 , то R_1 занимает экваториальное положение, что препятствует двухточечной адсорбции диоксана на поверхности катализатора, вследствие отталкивания R_1 от поверхности. С переходом заместителя R_1 в аксиальную позицию отталкивание устраняется. Необходимая для такого перехода энергия (1—4 ккал/моль) зависит от различия в размерах R_1 и R_2 и может быть компенсирована разницей энергий отталкивания между заместителями R_1 — R_2 и поверхностью. Если R_1 — ароматический заместитель, притяжение π -электронов заместителя к кислотным центрам поверхности облегчает двухточечную адсорбцию. Электроноакцепторные заместители ароматического кольца, уменьшая электронную плотность кольца, препятствуют образованию комплекса на поверхности катализатора, тогда как электронодонорные, напротив, — облегчают адсорбцию. Заместители ацетального кольца, содержащие неэкранированные кислородные и азотные атомы основного характера, уменьшают вероятность ориентированной адсорбции и тем самым препятствуют изомеризации.

2. *Разрыв С—О-связи и стабилизация карбокатиона.* Во второй стадии реакции происходит гетеролитический разрыв С—О-связи 2,3 с образованием иона карбония с положительным зарядом на атоме C_2 . Способность к образованию катиона зависит от размера и природы заместителей у атома C_2 . Уменьшение способности циклических ацеталей к изомеризации в ряду кеталь > алкилацеталь > формаль связано с образованием и стабилизацией карбокатиона и служит подтверждением высказанных предположений (см. главы II, III).

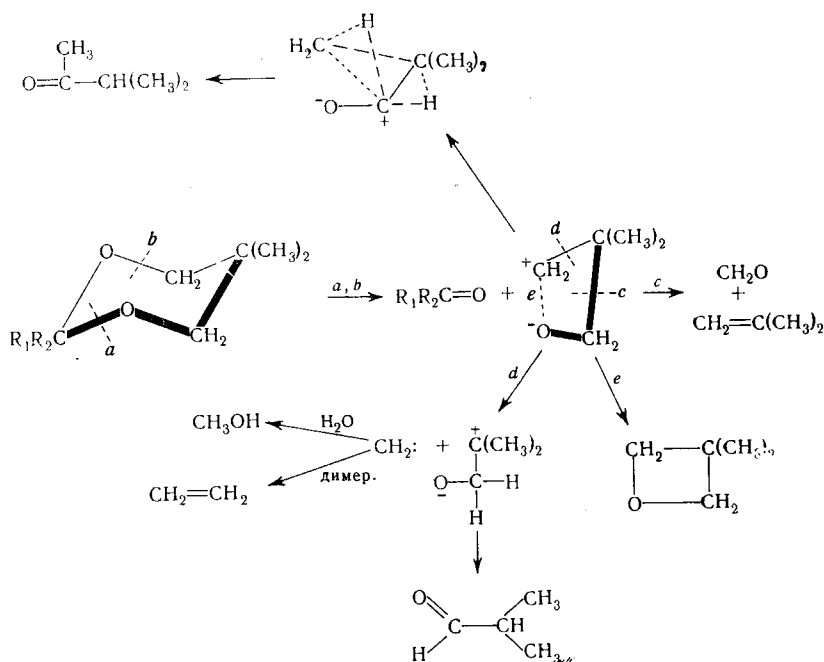
Легкость изомеризации 2-фенил-1,3-диоксанов зависит от природы заместителей в пара-положении бензольного кольца. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители соответственно способствуют и препятствуют изомеризации 2-фенил-1,3-диоксанов, которые в отсутствие таких заместителей весьма реакционноспособны.

Сходство первой стадии механизмов гидролиза и изомеризации на слабокислотных катализаторах (образование карбокатиона) позволяет объяснить причину отсутствия изомеризации 4,4-диалкил-1,3-диоксанов. Кроме очевидных стереохимических соображений, надо иметь в виду, что согласно литературным данным^{18, 27}, алкильные заместители, находящиеся в положении 4, облегчают разрыв С—О-связи 3,4, уменьшая возможность разрыва С—О-связи 2,3, что исключает возможность протекания изомеризации. Необходимо также отметить, что в литературе имеются данные по успешному проведению изомеризации только симметричных 1,3-диоксанов, для которых разрыв С—О-связей 1,2 и 2,3 равновероятен.

3. *Переход гидрид-аниона от C_4 к C_2 ,* протекающий одновременно с разрывом С—О-связи 2,3 можно объяснить исходя из следующих соображений. При стабилизации карбокатиона, образующегося во время разрыва С—О-связей, ацетали алифатического ряда образуют виниловые эфиры^{132–139}. При крекинге шестичленных циклических ацеталей на слабокислотных катализаторах образуются алкоксиальдегиды. В последнем случае катализатор обеспечивает переход гидридиона от C_4 к C_2 , чему способствует также геометрия промежуточного комплекса. Стыгивание 1,3-диоксанового кольца, находящегося в конформации кресла, атомами кислорода приводит к сближению атома C_2 и аксиального атома водорода при атоме C_4 , в результате которого гидрид-ион переходит от C_4 к C_2 с разрывом С—О-связи 2,3.

4. *Десорбция*. Скорость десорбции оказывает большое влияние на характер превращения. Большая скорость этой стадии способствует гладкому протеканию изомеризации, тогда как замедленная десорбция приводит к осмолению и дезактивации катализатора. Так, неподеленные электронные пары в случае 2-(*p*-диметиламино)-фенил-1,3-диоксана или наличие незкранированных атомов кислорода в заместителях диоксанового кольца препятствуют изомеризации этих соединений вследствие их сильной адсорбции. Изучение вторичных продуктов позволяет сделать вывод о механизме побочных реакций.

Подробное исследование продуктов превращения 5,5-диметил-1,3-диоксана показало, что кроме ожидаемых олефина и оксо-соединения в катализате присутствуют также вещества, образование которых можно объяснить следующей схемой:



d — главное направление реакции через дипольный ион, ведущий к образованию изобутиральдегида вместо формальдегида и изобутилена, ожидаемых согласно направлению *c*.

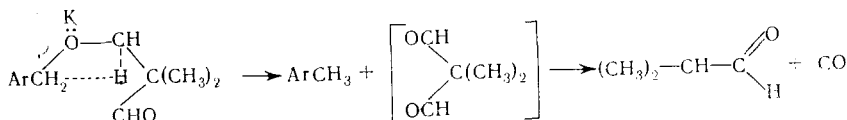
Кроме соединений типа $R_1R_2S=O$ (*a-b*) в продуктах реакции были найдены: формальдегид, изобутилен, изобутиральдегид, метилизопропилкетон, 2,2-диметилпропанальдегид, метиловый спирт, 3,3-диметил-окись триметилена, этилен, пропилен, а также углеводороды с более длинной углеродной цепью, чем в исходном диоксане и в редких случаях — виниловые эфиры. Направление *e* соответствует замыканию дипольного иона. Так, при превращении кетала циклогексанона с 10%-ным выходом образуется диметил- β -окись, тогда как в случае исходного кетала циклопентанона в катализаторе были обнаружены лишь следы диметил- β -окиси.

В аналогичных условиях семичленные диоксепаны превращаются главным образом в производные тетрагидрофурана, причем эта реакция, по-видимому, также включает промежуточное образование и замы-

кание диполярных ионов. Отщепление метиленового радикала по схеме *d* подтверждается наличием в катализаторе углеводородов состава C_6 .

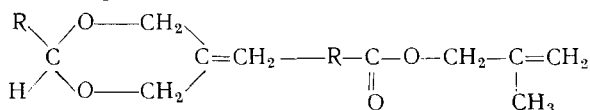
Среди побочных продуктов крекинга 2-арилзамещенных 1,3-диоксанов присутствует также толуол.

По-видимому, образование толуола сопровождается образованием диметилмалонового альдегида, который декарбонилируясь дает изобутиральдегид. Весьма вероятно также и образование бензальдегида.

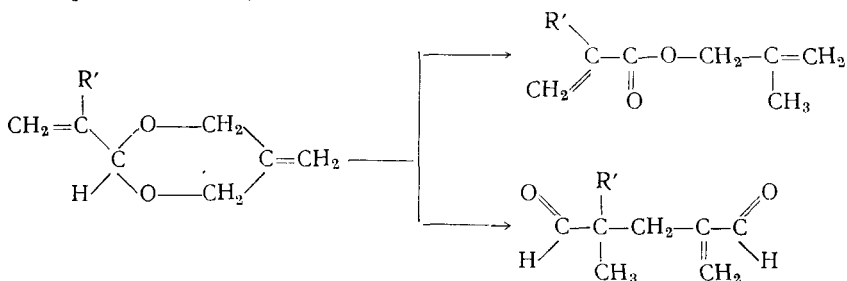


б. Термическая изомеризация 1,3-диоксанов

Интересный случай изомеризации 1,3-диоксанов на стеклянных шариках наблюдали Вейс, Изард и Бенза^{130, 131}, которые подвергли превращению 5-метилен-1,3-диоксаны. В этом случае основными конечными продуктами были металилэфиры. Изомеризация в металилэфиры возможна в случае только таких диоксанов, которые содержат во втором положении атом водорода:

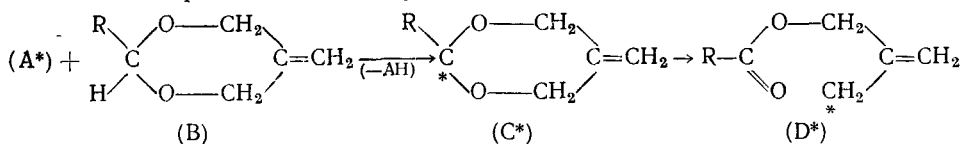


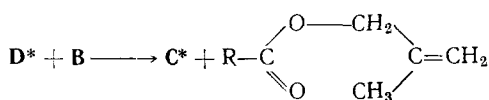
Природа заместителя при C_2 оказывает существенное влияние на характер превращения диоксанов, однако во всех случаях образуются металилэфиры. Если заместитель R представляет собой винильную группу, то параллельно образуется диальдегид.



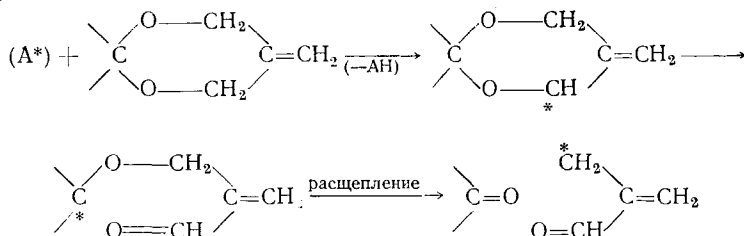
Наличие двух алкильных заместителей в положении 2 диоксанового кольца стабилизирует молекулу диоксана. Обсуждая механизм изомеризации 1,3-диоксанов, необходимо отметить, что для превращения ацеталей в сложные эфиры предложен радикальный механизм¹⁴⁰⁻¹⁴⁶. По мнению авторов¹³⁰, нет необходимости вносить свободный радикал в реакционную среду для инициирования реакции, ибо структура исходного диоксана и диацетала, содержащего двойные связи аллильного типа^{130, 131, 140, 141}, создает благоприятные условия для протекания радикальной реакции в описываемых термических условиях.

Реакция протекает по следующей схеме:

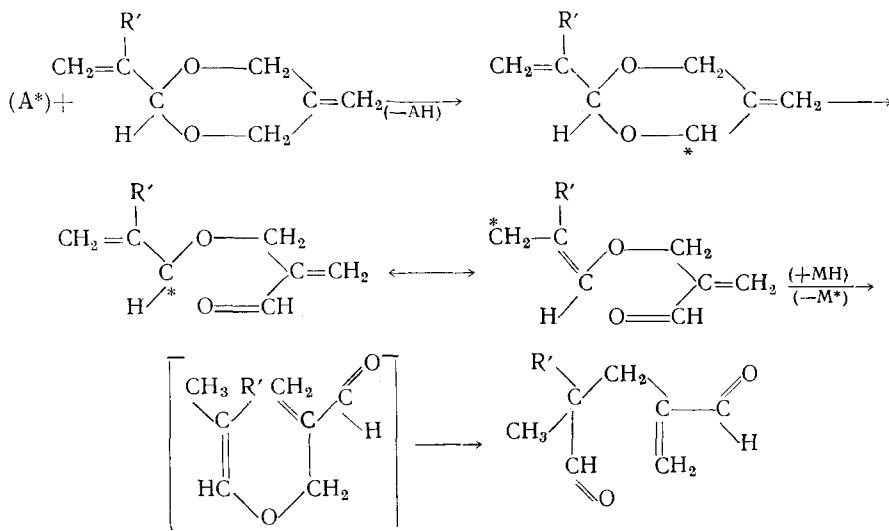




Молекула диоксана подвергается расщеплению, если первичным актом реакции является атака на четвертичный атом углерода:



Однако в случае исходного 2-винил-5-метилен-1,3-диоксана аналогичная атака на четвертый атом углерода приводит к образованию диальдегида:

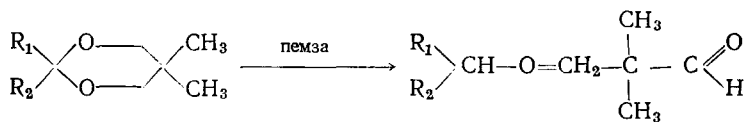


Возможность существования аллил-винилового эфира — гипотетического промежуточного соединения — представляет собой новую концепцию в области радикальных реакций. Следует отметить, что в случае ионных реакций аналогичные представления были высказаны ранее^{147, 148}. Интересно сопоставить результаты, полученные Ронденстведтом^{125, 128, 129} и Вейсом с соотр.¹³⁰. При сравнении способности к изомеризации 1,3-диоксанов в зависимости от строения исходного оксо-компонента диоксанов наблюдается увеличение способности к превращению 5,5-диметил-1,3-диоксанов в ряду: α , β -ненасыщенные альдегиды < алифатические альдегиды < ароматические альдегиды < кетоны. Тогда как при реакции 5-метиллен-1,3-диоксанов активность растет в обратном ряду: кетоны < алифатические альдегиды < ароматические альдегиды < α , β -ненасыщенные альдегиды¹³⁰ (см. табл. 2 и 3). Это объясняется различием структуры 1,3-диоксанов и механизма изомеризации.

Интересную возможность изомеризации 2-алкилзамещенных 1,3-диоксанов на платине, нанесенной на термолит (1), наблюдали авторы¹⁴⁹.

ТАБЛИЦА 2

Ионная гетерогенно-каталитическая изомеризация





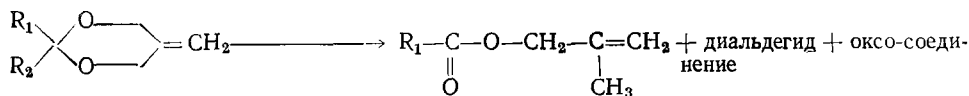

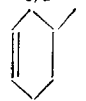
R ₁	R ₂	Неизмененный диоксан, %	Выход (мол. %) на превращенный диоксан		Температура изомеризации, °C
			$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ \text{CH} \text{OCH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \\ \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_1-\text{C}-R_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	
CH ₂ =CH—	H	100	0	0	480
H	H	37	60	—	400—440
(CH ₃) ₂ CH—	H	16	82	—	410
CH ₃ —	CH ₃ —	12	51	31	360
	H	0	>80	—	400
	H	0	75—80	5	400
—(CH ₂) ₅ —O		0	80	10	390

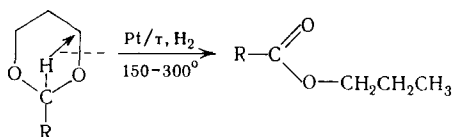
ТАБЛИЦА 3

Радикальная гетерогенно-каталитическая изомеризация по радикальному механизму при температуре 450° C



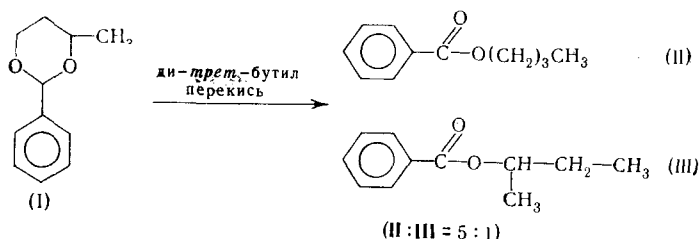
R ₁	R ₂	Неизмененный диоксан, %	Выход на превращенный диоксан, мол. %		
			металлил-эфир	диальдегид	$\begin{array}{c} R_1-\text{C}-R_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$
CH ₂ =C(CH ₃)—	H	8	39	13	47
CH ₂ =CH—	H	26,5	26	46	18
	H	41,5	79	—	17
(CH ₃) ₂ CH—	H	58	97,5	—	1
	H	67	88	—	1,5
H	H	74	62	—	—
CH ₃ —	CH ₃ —	78,5	—	—	—
—(CH ₂) ₅ —		100	—	—	0

Оказалось, что в токе водорода из диоксанов с хорошим выходом образуются сложные эфиры *n*-пропилового спирта:



2. Гомогенно-каталитическая изомеризация 1,3-диоксанов

При превращении 1,3-диоксанов в присутствии органических перекисей или при воздействии УФ лучей на эти ацетали образуются сложные эфиры ^{144, 146}. По мнению авторов, в первой стадии реакции происходит отщепление водорода от углеродного атома С₂ диоксанового кольца, после этого следует разрыв связи С—О и образование молекулы сложного эфира. Основным направлением превращения 2-фенил-4-метил-1,3-диоксана является образование *n*-бутилового эфира бензойной кислоты, тогда как изобутиловый эфир образуется в меньшей степени ¹⁴⁴:



Такое же распределение продуктов наблюдается и в случае превращения смешанных ацеталей с открытой цепью в присутствии перекиси ди-*трет.* бутила, причем направление реакции определяется способно-

ТАБЛИЦА 4

Гомогенно-каталитическая изомеризация

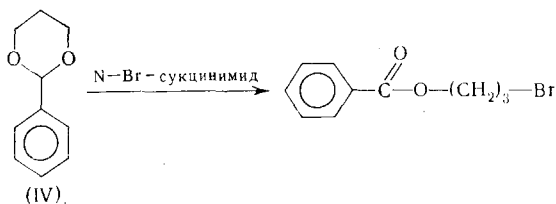
Диоксан	Катализатор	Условия реакции	Продукты реакции	Литература
IV	Ди- <i>трет.</i> -бутил перекись	132° 18 час		144
I	То же	135° 18 час	II III Соотношение I:II=5:1	144
	УФ лучи + ацетон + <i>трет.</i> -бутиловый спирт	20—40 час		146
	То же	То же		146

стью к стабилизации образующихся промежуточных радикалов путем гиперконъюгации¹⁴⁵. В табл. 4 приведены сравнительные данные, полученные при изомеризации 1,3-диоксанов.

IX. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ОКИСЛЕНИЕ 1,3-ДИОКСАНОВ

Полимеризация, сополимеризация, а также реакция окисления 1,3-диоксанов изучены весьма мало. Стрепихеев и Волохина¹⁵⁰ исследовали возможность полимеризации 1,3-диоксанов в присутствии сульфокислоты камфоры и получили отрицательные результаты. Однако 5-, и 7- и 8-членные циклические ацетали в аналогичных условиях в значительной степени полимеризуются; причем с увеличением температуры стабильность ацетального кольца повышается и склонность к полимеризации уменьшается. Авторы также нашли, что способность к полимеризации в ряду циклических ацеталей убывает с уменьшением числа членов в кольце $8 > 7 > 5 > 6$, 5- и 7-членные циклы по своей способности к полимеризации различаются мало. Энтальпия циклизации ацеталей¹⁵¹ в зависимости от размера цикла также убывает в ряду $8 > 5 > 7 > 6$. Эти данные позволяют оценить сравнительную склонность к полимеризации циклических ацеталей.

В патентной литературе имеются сообщения о полимеризации и сополимеризации 1,3-диоксанов^{79, 152, 153}. Окислением 2-алкилен-1,3-диоксанов в присутствии кислорода и ионов Co^{2+} были получены перекиси, α , β -ненасыщенные эфиры и их полимеры¹⁵⁴. Реакцией N-бромсукцинимидом и 2-фенил-1,3-диоксана получен с хорошим выходом ($\sim 95\%$) эфир бензойной кислоты¹⁵⁵:



ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Prins, Chem. Weekbl., **14**, 267, 932 (1917); J. Chem. Soc., **114**, 261 (1918); **118**, 42 (1920).
2. E. Arundale, L. A. Mikeska, Chem. Rev., **51**, 505 (1952).
3. P. D. Bartlett, в кн. H. Gilman, Organic Chemistry, an Advanced Treatise, vol. III, John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1953, стр. 115.
4. F. Aftalion, M. Hellin, F. Coussemant, Bull. soc. chim. France, **1965**, 1497.
5. A. Skrabal, M. Zlateva, Ztschr. phys. Chem., **119**, 305 (1926).
6. R. Leutner, Monatshefte, **60**, 317 (1932).
7. R. Leutner, Там же, **66**, 222 (1935).
8. O. Ceder, Arkiv Kemi, **6**, 523 (1954).
9. P. A. Laurent, A. G. da Silva Pinto, J. L. C. Pereira, Bull. soc. chim. France, **1960**, 926.
10. M. L. Bender, M. S. Silver, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3006 (1963).
11. M. Garnier, F. Aftalion, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Coussemant, Bull. soc. chim. France, **1965**, 1512.
12. F. Aftalion, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Coussemant, Там же, **1965**, 1950.
13. F. Aftalion, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Coussemant, Там же, **1965**, 1958.
14. L. A. Mikeska, Ам. пат. 2316894; C. A., **37**, 3452⁸ (1943).
15. W. E. Conrad, B. D. Gesner, L. A. Levasseur, R. F. Murphy, H. M. Conrad, J. Org. Chem., **26**, 3571 (1961).

16. E. Schipper, E. Chinery, J. Nichols, Там же, **26**, 4145 (1961).
17. Ch. S. Rondestvedt, Там же, стр. 26, 2247 (1961).
18. Ж. Гершкович, М. Дувалма, Р. Стойка, В. Вятка, ЖОХ, **32**, 3990 (1962).
19. K. Klager, G. B. Linden, Ам. пат. 3020319 (1962); С. А., **56**, 1480 (1962).
20. M. Hellin, M. Davidson, D. Lumbroso, F. Coussemant, Bull. soc. chim. France, **1963**, 800.
21. G. Fodor, Ö. Kovács, I. Tömösközy, J. Szilágyi, Там же, **1957**, 357.
22. L. A. Mikeska, E. A. Arundale, Ам. пат. 2350517 (1944); С. А., **38**, 4965 (1944).
23. H. O. Mottern, Ам. пат. 2335 691 (1943); С. А., **38**, 2965 (1944).
24. M. Asfazadourian, Франц. пат. 1191848 (1959); С. А., **56**, 1460d (1962).
25. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, ЖОХ, **1**, 974 (1965).
26. В. И. Исагулянц, М. Г. Сафаров, Нефтехимия, **5**, 545 (1965).
27. А. А. Коротков, Л. Ф. Рогулева, В. А. Цитохцев, ЖОХ, **30**, 2298 (1960).
28. Wm. E. Grigsby, Ам. пат. 2426015 (1947); С. А., **42**, 588 (1948).
29. М. И. Фарберов, Н. К. Шемякина, ЖОХ, **26**, 2749 (1956).
30. W. Friedrichsen, Герм. пат. 714488 (1941); С. А., **38**, 1754 (1944).
31. F. S. Al-Jeboury, N. Bagett, A. B. Faster, J. M. Webber, Chem. Commun., **11**, 222 (1965).
32. M. G. J. Beets, H. van Essen, Там же, **76**, 1009 (1957).
33. Ам. пат. 3000905 (1959); С. А., **56**, 1460 (1962).
34. H. C. Brown, R. S. Fletcher, R. B. Johannensen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 212 (1951).
35. W. H. Davies, I. M. Heilbron, W. E. Jones, J. Chem. Soc., **1934**, 1232.
36. L. A. Mikeska, E. Arundale, Ам. пат. 2421862 (1947); С. А., **41**, 5894 (1947).
37. Z. Eckstein, T. Urbanski, Bull. Acad. polon. sci., **3**, 433 (1955).
38. М. И. Фарберов, ДАН, **110**, 1005 (1956).
39. М. И. Фарберов, Я. И. Ротштейн, А. М. Кутьин, Н. К. Шемякина, ЖОХ, **27**, 2806 (1957).
40. Н. В. Соловьева, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, ЖОХ, **27**, 3015 (1957).
41. M. Hellin, M. Davidson, D. Lumbroso, P. Giuliani, F. Coussemant, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 2974.
42. L. A. Mikeska, E. Arundale, Ам. пат. 2337059 (1943); С. А., **38**, 3291 (1944).
43. G. R. Ackermann, Ам. пат. 3105857 (1963).
44. H. T. Clarke, J. Chem. Soc., **101**, 1803 (1912).
45. E. Arundale, L. A. Mikeska, Ам. пат. 2367324 (1945); С. А., **39**, 2765 (1945).
46. Н. В. Шорыгина, ЖОХ, **26**, 1460 (1956).
47. Голл. пат. 68125 (1951); С. А., **46**, 9601 (1952).
48. M. G. J. Beets, Rec. trav. chim., **70**, 20 (1951).
49. M. G. J. Beets, H. van Essen, Там же, стр. 25.
50. E. A. Drukker, M. G. Beets, Там же, стр. 29.
51. M. G. Beets, H. van Essen, Там же, **71**, 343 (1952).
52. E. A. Drukker, M. G. J. Beets, Там же, **72**, 989 (1953).
53. В. И. Исагулянц, ДАН АрмССР, **39**, 235 (1964).
54. I. G. Farbenindustrie A. G.: O. Z. 13887 (Air Corps Document — Wright Field S—102—1).
55. Пат. ФРГ 877601; С. А., **52**, 10154a (1958).
56. L. W. Covert, R. Connor, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1651 (1932).
57. M. Bergmann, N. M. Carter, Ztschr. physiol. Chem., **191**, 211 (1930).
58. B. F. Stimmel, C. G. King, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1724 (1934).
59. B. F. Daubert, Там же, **62**, 1713 (1940).
60. F. Fischer, M. Löttsch, J. prakt. Chem., **18**, 86 (1962).
61. P. E. Verkade, C. P. van Dijk, F. A. In't Veld, Rec. trav. chim., **60**, 112 (1941).
62. Wm. S. Emerson, R. L. Heider, R. J. Longley, мл., T. C. Chafer, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5314 (1950).
63. H. Nienburg, W. Friedrichsen, пат. ФРГ 844891 (1952); С. А., **47**, 5422 c (1953).
64. T. R. Steadman, Англ. пат. 688359 (1953); С. А., **48**, 4585 (1954).
65. A. Arundale, L. A. Mikeska, Ам. пат. 2721223 (1955); С. А., **50**, 7879 c (1956).
66. K. Hamada, K. Baba, N. Hagihara, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., **14**, 207 (1957).
67. E. Eliel, V. G. Badding, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6087 (1959).
68. E. Eliel, V. G. Badding, M. N. Rerick, Там же, **84**, 2371 (1962).
69. Abdul-Rahman Abdun-Nur, C. H. Issidorides, J. Org. Chem., **27**, 37 (1962).

70. B. E. Legetter, U. E. Diner, R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, **42**, 2113 (1964).
71. A. T. Ness, R. M. Hann, C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2215 (1943).
72. M. Senkus, Там же, **68**, 734 (1946).
73. M. Senkus, Ам. пат. 2416024 (1947); С. А., **41**, 3480 (1947).
74. J. J. Ritter, E. J. Kenney, Ам. пат. 2798088 (1957); С. А., **52**, 18319 (1958).
75. H. Moe, B. B. Corson, *J. Org. Chem.*, **24**, 1768 (1959).
76. A. Heslinga, *Rec. trav. chim.*, **78**, 473 (1959).
77. А. Н. Аникеева, Т. И. Орлова, С. Н. Данилов, *ЖОХ*, **32**, 3913 (1962).
78. Н. В. Шорыгина, Д. Ф. Коган, Автор. свид. СССР 96789 (16.I.1952).
79. G. T. Vaala, R. B. Carlin, Ам. пат. 2385661 (1945); С. А., **40**, 244 (1946).
80. E. Arundale, Ам. пат. 2607 800 (1952); С. А., **48**, 7052 (1954).
81. E. M. Bilger, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 823 (1936).
82. W. Friedrichsen, W. Fitzky, Ам. пат. 2218640 (1940); С. А., **35**, 1062⁷ (1941).
83. W. Friedrichsen, Ам. пат. 2241777 (1940); С. А., **35**, 5126⁵ (1941).
84. W. Friedrichsen, Ам. пат. 2361539; С. А., **39**, 2293⁴ (1945).
85. C. C. Price, F. L. Benton, C. J. Schmidle, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2860 (1949).
86. М. И. Фарберов, К. А. Мацкина, *ЖОХ*, **27**, 3001 (1957).
87. M. Hellin, H. Guerpillon, F. Coussemant, *Proc. 5th Wld. Petroleum Congr., Sect. IV*, N. Y., 1959, стр. 129; *Erdöl und Kohle*, **12**, 659 (1959); *Rev. Inst. franc. Petrole Ann. Combust. liquides*, **14**, 1512 (1959).
88. Англ. пат. 873875 (1959); С. А., **56**, 4616 (1962).
89. M. M. Wirth, Англ. пат. 882 885 (1959); С. А., **56**, 11572 (1962).
90. M. M. Wirth, Англ. пат. 882 923 (1959); С. А., **56**, 10353a (1962).
91. М. И. Фарберов, А. М. Кутьин, А. Ф. Фролов, Т. П. Вернова, *ЖПХ*, **32**, 2070 (1959).
92. А. М. Кутьин, М. И. Фарберов, Т. П. Вернова, Н. К. Шемякина, *ЖПХ*, **32**, 2782 (1959).
93. Англ. пат. 857135 (1960); С. А., **55**, 13312 (1961).
94. М. И. Фарберов, А. М. Кутьин, Г. И. Кишинский, Т. П. Вернова, *ЖОХ*, **30**, 875 (1960).
95. Франц. пат. 1261969 (1960); С. А., **56**, 14078 (1962).
96. Франц. пат. 79855 (1963); С. А., **59**, 8591 (1963).
97. J. M. Nowotny, K. J. Kosterhon, F. Pohl, K. Sennewald, H. Rehberg, H. Glaser, Пат. ФРГ, 1088 478 (1960); С. А., **55**, 27056c (1961).
98. J. M. Nowotny, K. J. Kosterhorn, F. Pohl, K. Sennewald, H. Rehberg, Пат ФРГ 1092 902 (1960); С. А., **55**, 27055i (1961).
99. H. M. Stanley, Англ. пат. 957 340 (1961); *J. Appl. Chem.*, **15**, 267 (1965).
100. M. Mellin, F. Coussemant, D. Lumbroso, J. P. Servaud, M. Alexandre, Англ. пат. 874569 (1961); С. А., **56**, 11770i (1962).
101. M. Mellin, F. Coussemant, D. Lumbroso, J. P. Servaud, Англ. пат. 876960 (1961); С. А., **56**, 13073b (1962).
102. M. Mellin, F. Coussemant, D. Lumbroso, J. P. Servaud, M. Alexandre, Англ. пат. 879 728 (1961); С. А., **56**, 11444g (1962).
103. M. Mellin, F. Cousseant, D. Lumbroso, J. P. Servaud, M. Alexandre, Англ. пат. 884809 (1961); С. А., **57**, 14933 (1962).
104. M. M. Wirth, Англ. пат. 888 630 (1962); С. А., **57**, 4541 (1962).
105. J. P. Servaud, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Coussemant, Франц. пат. 1294709 (1962); С. А., **57**, 16395c (1962).
106. J. P. Servaud, D. Lumbroso, M. Alexandre, M. Hellin, F. Coussemant, Франц. пат. 1294710 (1962); С. А., **57**, 16395d (1962).
107. J. P. Servaud, D. Lumbroso, M. Alexandre, M. Hellin, F. Coussemant, Франц. пат. 1294711 (1962); С. А., **57**, 16395a (1962).
108. J. P. Servaud, D. Lumbroso, M. Alexandre, M. Hellin, F. Coussemant, Франц. пат. 1294 712 (1962); Пат. ФРГ 1144715; С. А., **62**, 9005e (1965).
109. B. Choffe, M. Hellin, F. Coussemant, J. Boyer, Франц. пат. 1294716 (1962); С. А., **57**, 15309i (1962).
110. Англ. пат. 839 206 (1962); С. А., **57**, 1069c (1962).
111. J. P. Servaud, D. Lumbroso, M. Alexandre, M. Hellin, F. Coussemant, Франц. пат. 1297 106 (1962); С. А., **57**, 139476 (1962).
112. M. Leger, Бельг. пат. 611063 (1962), **57**, 14934c (1962).
113. Франц. пат. 1299123 (1962); С. А., **58**, 3316g (1963).
114. Бельг. пат. 614 271 (1962); С. А., **58**, 2368c (1963).
115. Ж. Гершкович, М. Дувалма, Е. Мерою, М. Смержевская, М. Байнберг, Е. Корлэтану, *ЖОХ*, **32**, 3987 (1962).
116. Ж. Гершкович, М. Дувалма, Е. Мерою, К. Сфинцеску, Е. Корлэтану, М. Байнберг, М. Смержевская, *ЖОХ*, **32**, 3992 (1962).

117. F. Coussemant, M. Hellin, *Erdöl und Kohle*, **15**, 274, 348 (1962).
118. M. Hellin, D. Lumbroso, F. Coussemant, M. Alexandre, Франц. пат. 1313730 (1963); С. А., **59**, 1483g (1963).
119. Т. Мицун, Юки госэй кагаку кекайси, **21**, 508 (1963); РЖХим., **1964**, ЗЖ71.
120. H. M. Stanley, Франц. пат. 1326 119 (1963); С. А., **59**, 11243c (1963).
121. И. Хамамото, А. Митшутани, Франц. пат. 1338680(1963); С. А., **60**, 4008 (1964).
122. И. Хамамото, А. Митшутани, Когно кагаку зашхи, **67**, 1226 (1964).
123. И. Хамамото, А. Митшутани, Там же, **67**, 1231 (1964).
124. Н. И. Шуйкин, М. Барток, Б. Козма, Изд. АН СССР, ОХН, **1967**, 157; М. Барток, канд. диссертация, М., 1965.
125. Ch. S. Rondstedt, мл., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3319 (1962).
126. М. И. Фарберов, А. М. Кутьин, Т. П. Вернова, Н. К. Шемякина, Науч. докл. высшей школы, хим. и хим. техн., **1958**, № 1, 148.
127. M. Hellin, D. Lumbroso, M. Davidson, F. Coussemant, Франц. пат. 1256630 (1960); С. А., **56**, 9969b (1962).
128. Ch. S. Rondstedt, G. J. Mantell, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6419 (1960).
129. Ch. S. Rondstedt, мл., G. J. Mantell, Там же, **84**, 3307 (1962).
130. F. Weiss, A. Isard, R. Bensa, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 1358.
131. F. Weiss, A. Isard, G. Bonard, Там же, **1965**, 2332.
132. L. Claisen, Ber., **31**, 1019 (1898).
133. F. Sigmund, Monatsh., **51**, 234 (1929).
134. F. Sigmund, Там же, **58**, 268 (1931).
135. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **57**, 545 (1935).
136. R. H. Hall, A. R. Philpotts, E. S. Stern, W. Thain, J. Chem. Soc., **1951**, 3341.
137. W. H. Carothers, Ам. пат. 2071252, 2110 449.
138. W. L. Howard, N. B. Lorette, J. Org. Chem., **25**, 521 (1960).
139. W. L. Howard, H. J. Brown, Там же, **26**, 1026 (1961).
140. H. Chafetz, Ам. пат. 3079429 (1961); С. А., **59**, 2654 (1963).
141. J. H. Davies, P. Kirby, Chem. a. Ind., **1964**, 194.
142. F. Weiss, A. Lantz, A. Isard, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 3215.
143. L. P. Kuhn, C. Wellman, J. Org. Chem., **22**, 774 (1957).
144. E. S. Huyser, Z. Garcia, Там же, **27**, 2716 (1962).
145. E. S. Huyser, D. T. Wang, Там же, **29**, 2720 (1964).
146. D. Elad, R. D. Youssefych, Tetrahedron Letters, **1963**, 2189.
147. K. C. Brannock, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3379 (1959).
148. R. F. Webb, A. J. Duke, J. A. Parsons, J. Chem. Soc., **1961**, 4092.
149. И. Апыок, М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин, Изд. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 2355.
150. А. А. Стрепихеев, А. В. Волохина, ДАН, **94**, 407 (1959).
151. С. М. Куратов, А. А. Стрепихеев, С. М. Штехер, А. В. Волохина, ДАН, **117**, 263(1957).
152. R. H. Wiley, Ам. пат. 2432601 (1947); С. А., **42**, 2994i (1948).
153. T. M. Patrick, Ам. пат. 2684373 (1954); С. А., **49**, 7602 (1965).
154. C. K. Ikeda, R. A. Braun, B. E. Sorenson, J. Org. Chem., **29**, 286 (1964).
155. J. D. Prugh, W. C. McCarthy, Tetrahedron Letters, **1966**, 1351.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва
Сегедский университет
им. Йожефа Атилы,
Венгрия