

A HATTAGU GYÜRÜS ÉTEREK SZINTÉZISE ÉS KATALITIKUS
ÁTALAKULÁSAINAK TANULMÁNYOZÁSA.

KOZMA BÉLA
doktori disszertációja

készült:

A SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM SZERVES KÉMIAI INTÉZETÉBEN
1963.



Diss. | B 306



TARTALOMJEGYZÉK.

Bevezetés	1 oldal.
I.A tetrahidropirán és származékai szinté- sise	1 "
A 2-monoszubsztituált tetrahidropiránszár- mazékok fizikai állandói - táblázat. . . .	14 "
II.A tetrahidropirán és származékai kataliti- kus átalakítása	23 "
III.Kísérleti rész	43 "
1./ A THP és származékai szintézise	43 "
2./ Katalizátorok készítése.	50 "
3./ Vizsgálatok Pt/C katalizátoron	52 "
4./ Vizsgálatok Al_2O_3 katalizátoron	55 "
5./ Vizsgálatok Cu-Al katalizátoron	59 "
IV.Összefoglalás	61 "
Irodalom	66 "

B E V E Z E T É S.

A gyűrűs éterek formailag is, de geometriájukból eredő energetikai okok miatt is érdekes modellek. Katalitikus átalakulásaik tanulmányozásával lehetőség nyílik az epoxidoktól a tetrahidropiránokig terjedő teljes sorozat vizsgálatára, melynek első célja a katalitikus átalakulások kivitelezési lehetőségeinek és az átalakulás irányának megállapítása.

A gyűrűs éterek - etilénoxid, trimetilénoxid, tetrahidrofuran, tetrahidropirán (THP) - sorozatán belül a TMO, THP és származékainak szintézisével és katalitikus átalakításával kapcsolatos vizsgálatok még meglehetősen hiányosak. Ezen témakörben a THP és néhány származékának előállítását, valamint ezen vegyületek gőzfázisú heterogén katalitikus átalakítását választottam munkám tárgyául.

I. A THP ÉS SZÁRMAZÉKAINAK SZINTÉZISE.

Az alapvázat képező THP-t először pentán-1,5 diolokból állították elő (1). Ipari méretekben: furfuralt katalitikusan redukáltak tetrahidro-furfuril-alkohollá, ezt gyűrűbővüléssel dehidratáció útján dihidropiránná (DHP) alakították melyet ugyan-

csak katalitikusan THP-á redukáltak. Vizsgálatainkhoz szükséges THP mennyiséget a kereskedelmi DHP egyszerű katalitikus hidrogénezésével állítottuk elő.

A THP származékok előállításához 1,5 vagy 2,6 stb. funkciós csoportot tartalmazó rendszerekre van szükség. Ez az aktív csoport: hidroxil, oxo, enol-hidroxil, vagy pedig szintézisre alkalmas könnyen polarizálható $\sigma\pi$ kettőskötésű rendszer. A lehetőségek közül a hidroxil csoportot tartalmazó rendszerek, tehát az 1,5 vagy 2,6 stb. diszjunkt diolok látszanak legalkalmasabbnak.

Az irodalom tanulmányozásakor látható, hogy a THP származékok előállítására vonatkozó első kísérletek közvetlenül a diolok intramolekuláris víz-lehasítási reakcióját használják fel. A diolok kénsav jelenlétében lejátszódó dehidratációjával FRANKE és munkatársai foglalkoztak behatóbban (1, 2, 3, 4). Ilyen módon le is írták néhány α -monoszubsztituált THP-származék előállítását. A megfelelő diolok szintézise azonban hosszadalmas, sőt, már meglévő (alkalmasan szubsztituált) egyértékű alkoholokból indulnak ki, melyek előállítása különösen meghosszabbítaná a szintézis munkát.

A 2-monoszubsztituált THP-származékok szintézisének fejlődése terén jelentős előrehaladást jelentett PAUL által kidolgozott és 1933-ban közzétett (5) teljesen újszerű 2,3-dihidropirán szintézismódszer. PAUL az olcsó és nagyon könnyen hozzáférhető furfurolból nyert tetrahidrofurfuril-alkoholból állította elő egy lépésben a 2,3-dihidropiránt (380°C -on, alumíniumoxid katalizátoron, folyamatos rendszerben).

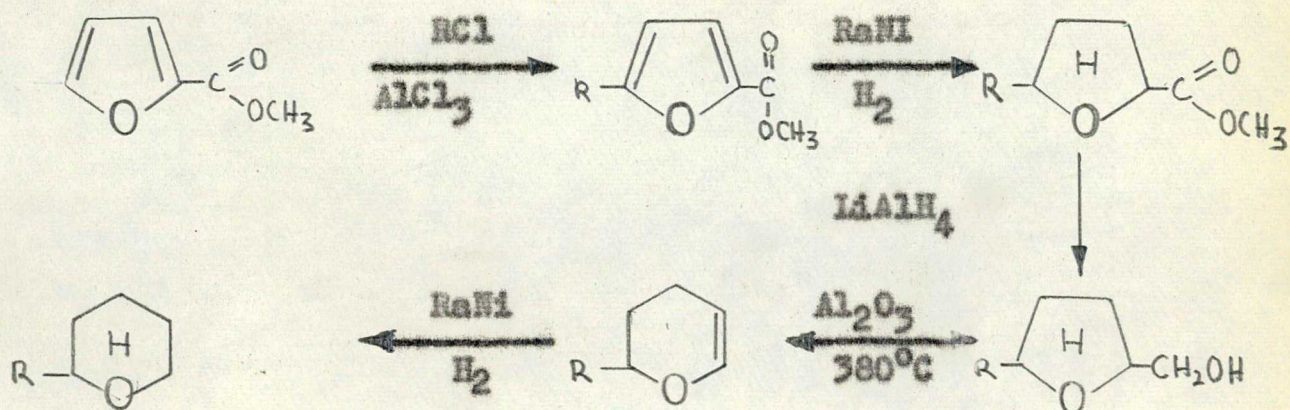
PAUL a 2,3-dihidropirán nagyipari szintézisének kidolgozása után tanulmányozta annak kémiai átalakulásait, s így előállította hidrogénbromid addíciója útján a 2-brómtetrahidropiránt (6, 7), melynek Grignard-reagenssel való reakciója a megfelelő 2-alkil, ill. aril-tetrahidropirán származékhoz vezetett (8, 9).

Ezen rövid bevezetés után irodalmi áttekintést kívánok adni a 2-monoszubsztituált tetrahidropiránok előállításáról.

A 2-metiltetrahidropiránt diolból történő intramolekuláris dehidratáció útján már FRANKÉ is előállította (3). A szintézis pontos leírását azonban csak PAUL adta meg 1938-ban (10), valamint meghatározta több fizikai állandóit. Furfuralból két lépésben előállítható 2-(α -furyl)-metilkarbinolból

indult ki. Dehidratáció útján 2-metil-5,6-dihidropiránhoz jutott, mely Pt katalizátoron hidrogénesve, 2-metiltetrahidropiránt eredményezett. A vegyületet PAUL 2-brómtetrahidropiránból is előállította (11). COLONGE és LASFARGUES hexén-5-ol-1-ből foszforsavval történő isomerizáció útján 72 %-os termeléssel állították elő (12).

COLONGE és GIRANTET (13) ez évben közölt munkájukban a következő módon jutottak el a 2-metiltetrahidropiránhoz: 2-furán-karbonsav-metilésztert FRIEDEL-CRAFTS típusú reakció útján 5-metil-2-karbomethoxi furánná alakították. RANEY-Ni-en majd litium-alumínium-hidriddel történő redukció után 2-oximetil-5-metil-furánt nyertek, amelyből intramolekuláris dehidratáció, majd RANEY-Ni-en való hidrogénezés segítségével, a már ismert úton keletkezett a 2-me-tetrahidropirán:



Ugyanezen úton más származékokat is szintetizáltak, amelyekről a megfelelő helyen tesztek említést.

A 2-etil-tetrahidropiránt 2-bróm-tetrahidropiránból etilmagnéziumbromiddal állították elő (8, 10, 11) 76 %-os termeléssel (9).

A 2-n-propiltetrahidropiránt szintén 2-bróm-tetrahidropiránból; n-propil-magnéziumbromidból (8, 10, 11) 86 %-os termeléssel (9) készítették el. FRANKE is előállította diolból dehidratálással (3).

A 2-i-propiltetrahidropiránt COLONGE és GIRANTET állította elő a már ismertetett módszerrel (13).

A 2-n-butiltetrahidropiránt PAUL (11), valamint BELSZKIJ és SUJKIN (10), 2-brómtetrahidropiránból Grignard-reakció útján FRANKE és LIEBERMANN (2, 3) diolból kénsavas dehidratációval, SMITH-NORTON és BALLARD (14) pedig akrolin és hexén-1 dién-típusú kondenzációja révén képződött dihidropirán-származék hidrogénezésével állították elő. A 2-t-butil-tetrahidropiránt COLONGE és GIRANTET szintetizálták (13).

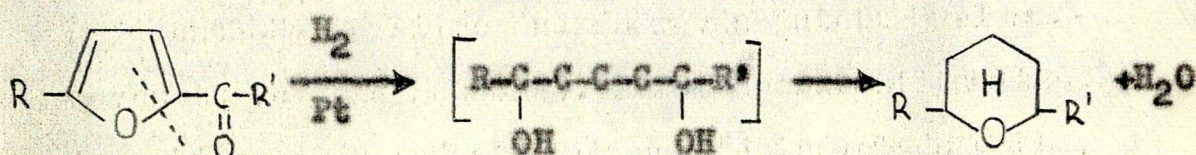
A n-amil-tetrahidropiránt FRANKE és munkatársai állították elő diolból, kénsavas dehidratáció útján, 62 %-os termeléssel (3, 15). A 2-t-amil-tet-

rahidropiránt szintén COLONGE és GIRANTET állította elő, a már ismert úton (13).

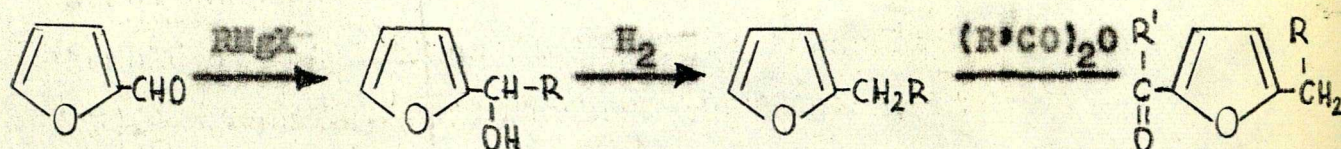
A 2-helyen fenilgyökkel szubsztituált tetrahidropiránt PAUL állította elő először 2-brómtetrahidropiránnak fenilmagnéziumbromiddal lejátszódó Grignard reakciója útján (8, 9, 11). SMITH és munkatársai pedig akrolein és stiren diénkondenzációja, majd ezt követő hidrogénezés révén jutottak el a nevezett vegyülethez (14). A 2-monoszubsztituált tetrahidropirán származékok szintézisével és főbb fizikai állandóival kapcsolatos irodalmi adatokat az 1. táblázatban foglaltam össze.

A 2,6-diszubsztituált tetrahidropirán származékok előállítására SUJKIN és BALABAN a 2-acil furán homológok katalitikus átalakítását használták fel (23). A 2-acil-5-alkil-furánok gőzfázisban, Pt katalizátoron alifás, karbociklusos és heterociklusos vegyületekké alakulnak: 1,5-diketon, ciklohexanon, fenolok és tetrahidropiránszármazékok képződnek. Pt/aszbest katalizátoron a 2-acil-5-alkil-furán hidrogenolizisének elsődleges terméke 1,5-diketon. Ez a gőzfázisú hidrogenolízis alkalmával - a megfelelő diolon keresztül - könnyen ciklizálódik viszkilépés mellett. A hőmérséklettől függően ciklohexanon, fenol-, vagy THP homológok keletkeznek. A tetrahid-

ropiránszármazékok 200-230°C-on ciklohexanonszármazékokkal együtt képződnek. Ennél a hőmérsékletnél a Pt/aszbeszt katalizátoron az 1,5-diketonok a megfelelő diolokká redukálódnak, a diolok pedig tetrahidropiránszármazékká ciklizálódnak:

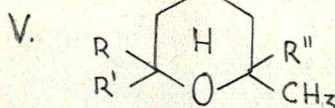
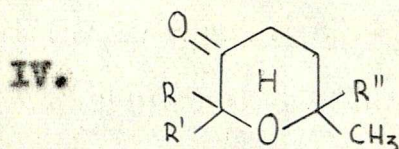


A szükséges 2-acil-5-alkil furánokat furfurelból nyerik:



VARACHAT és COLONGE által kidolgozott módszer segítségével megfelelően szubsztituált α -acetilén- δ -etilén alkoholokból merkurisulfát és melegítés hatására jó termeléssel keto-tetrahidropiránszármazék keletkezik, mely Wolff-Kishner módszerrel tetrahidropiránszármazékká redukálható. Ilyen módon csaknem tetszőleges szerinti 2-mono-2,6-di-, és 2,6,6-trialkil szubsztituált tetrahidropiránszármazék szintetizálható (24):

- I. $(R, R') C(OH) - C \equiv C - CH_2 - C(R'') = CH_2$
 II. $(R, R') C(OH) - CO - CH_2 - CH_2 - C(R'') = CH_2$
 III. $(R, R') C(OH) - CO - CH_2 - CH_2 - C(R'')(OH) - CH_3$



Ia, IVa, Va : $R = R' = R'' = H$

Ib, IIb, IVb, Vb : $R = R' = CH_3, R'' = H$

Ic, IIc, IIIC, Ve : $R = R' = R'' = CH_3$

VI. $(CH_3)_2 C(OH) - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

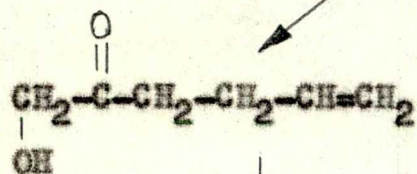
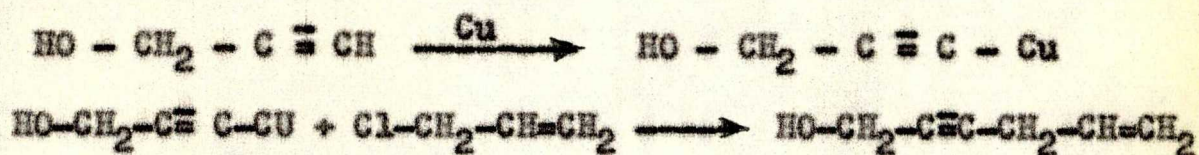
VII. $(CH_3)_2 C(OH) - C(CH_3)(OH) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

ezen eljárással az α -acetilén-5-etilén alkoholból (I), etilén keton (II), glikol keton (III) és keto-THP (IV) keverékét nyerjük.

A termékek aránya változik a merkuriszulfát mennyiségének változtatásával, u.i. ennek nagyobb feleslegére főleg a (IV) komponens keletkezik, mivel a (II) komponens áttranszformálódik (IV)-é. A kapott keto-THP (IV) Wolff-Kishner módszerrel redukálható THP-származékká (V).

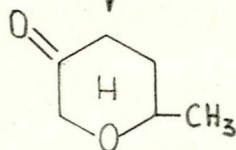
Kiindulási (I) típusu alkoholok α -alkinolak Cu származékának és allilhaloid reakciójával állítható elő (25). Így pl. 2-alkilszubsztituált THP

származékhog a következő módon juthatunk el:

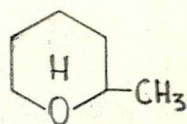


+H₂SO₄

+H₂O

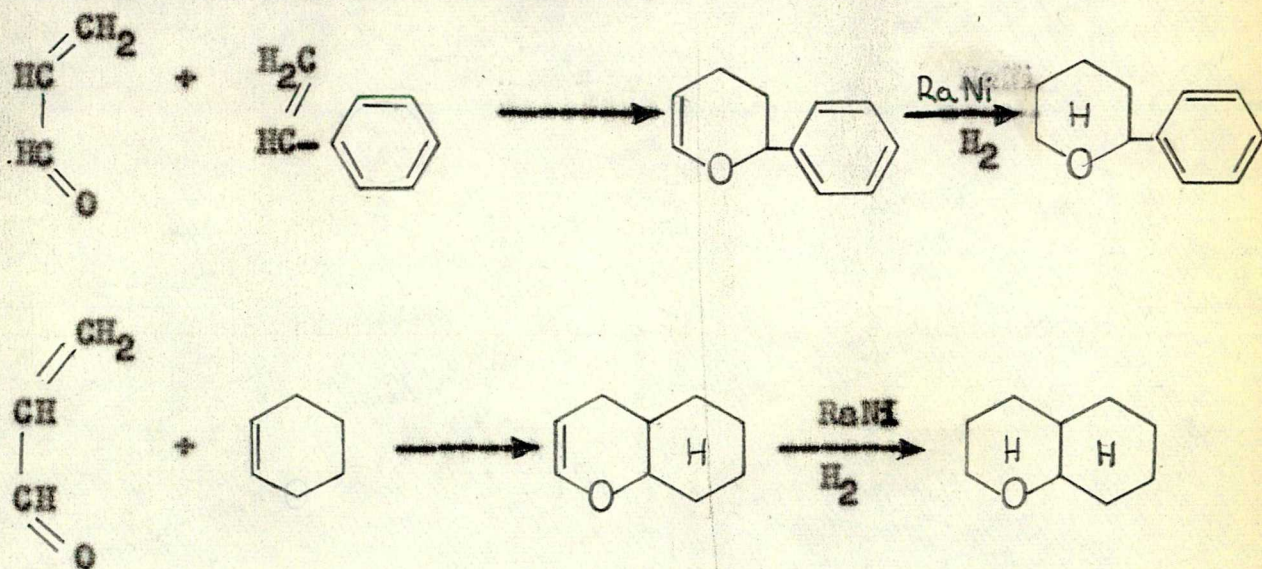


W.-K.



A könnyen polarizálható $\sigma\pi$ kettős kötésű rendszerek, pl. mono-, és diolefinok is szintézislehetőséget jelenthetnek. Megfelelő 1,3-diének diénolil olefinekkel dientípusú reakcióba lépnek. Az ilyen típusú szintézisek kivitelezése egyszerű: a komponenseket stöchiometrikus arányban (esetleg szerves oldószerben oldva) egyesítjük, s a reakció álta-

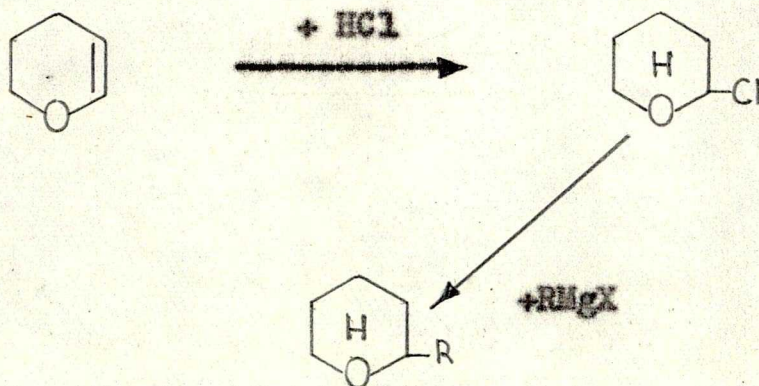
lában kvantitatív termeléssel végbemegy. A polimerizációs mellékreakciókat inhibitorokkal gátolhatjuk. A 2-szubstituált tetrahidropiránszármazékok előállításához diénkomponens gyanánt akroleint, filodién komponensként pedig pl. c-hexént, 1-hexént, stirént alkalmaztunk. A reakció terméke 2-szubstituált-DHP, mely katalitikus redukcióval a megfelelő THF-származékká alakítható:



Tapasztalatunk szerint a reakciópartnerek nehezen, és csak autoklávban (oldószer nélkül) hevítve reagálnak. Tekintettel a kiindulási telítetlen rendszerek magas hőmérsékleten bekövetkező jelentős polimerizációjára (még inhibitor jelenlétében is), és a sok mellékreakcióra az eljárás kevésbé alkalmazható (termelés 5-10%).

Az irodalmi adatok tanulmányozása útján megállapítható, hogy a nevezett vegyületek laboratóriumi előállítását a nagyipari méretekben rendelkezésre álló dihidropiránból kiindulva lehet a legegyszerűbben, leggyorsabban és leggazdaságosabban megvalósítani. Az 1,5-diolok dehidratálása útján ugyan könnyebben lehet eljutni a megfelelő gyűrűs óterhez, azonban a kiindulási anyag előállítása - mint már előzően megállapítást nyert - hosszadalmas. A szintézisek során PAUL alapgondolata szerint jártunk el. Mint ismeretes, PAUL dihidropiránból HBr addíció útján 2-brómtetrahidropiránt készített, s a könnyen polarizálható C-Br kötés Grignard-reagenssel reakcióba lépve a megfelelő 2-szubsztituált tetrahidropirán származékot eredményezte.

Mi ezen származékok szintézisét azzal a különbséggel hajtottuk végre, hogy az irodalomban már leírt 2-klór-tetrahidropiránból indultunk ki (19-16). A dihidropirán sósav addíciója sokkal könnyebben kivitelezhető, mint a hidrogénbromid addíció. A laboratóriumokban könnyebben lehet sósavgáshoz hozzájutni, mint a hidrogénbromidhoz, melynek brómtól való megtisztítása eléggé nehézkes. A tetrahidropirán-származékok előállítását az alábbi séma alapján hajtottuk végre:



ahol: R: metil, etil, n-propil, i-propil, n-butyl, t-butyl, c-hexil, fenil, benzil.

Ezen eljárás kiválasztása, ill. kidolgozása során a fentiekén kívül a következő megfontolások vezettek bennünket:

a gyűrűs éterek (általában az éterek) α helyzetű kloratomja könnyen polarizálható, ennek folytán nagyon reakcióképes. A tetrahidrofuran sorban az α helyzetű kloratom kémiai sajátosságaival mélyrehatóbban foglalkoztak (20, 21), Grignard-reagenssel való reakciójáról a közelmúltban jelent meg közlemény (22).

A 2-klortetrahidropirán instabil vegyület, állás közben bomlik. Desztillálással való tisztítása nagy veszteséggel jár. Ezért a szintézist úgyv. célszerű kivitelezni, hogy a számított mennyiségi

sósavgáz felvétele után a keletkező 2-klórtetrahid-
ropiránt előzetes tisztítás nélkül, közvetlenül
csepegtetjük be a már előre elkészített Grignard-
reagens absz. éteres oldatába.

1. Táblázat.

2-monoszubsztituált tetrahidropiránok előállítására és fizikai állandóira
vonatkozó irodalmi adatok.

No.	N ó v	Ter- me- lés %	Forráspont °C (mm)	d gr/cm ³	n _D (t°C)	Iro- da- lom	Év
1.	2-metil-THP	-	104-6 (770)	0,866 ¹³ ₁₅	1,42355 (13)	10	1938
2.	2-metil-THP	-	101-103 (758)	0,868 ¹¹	1,42175	11	1938
3.	2-metil-THP	-	101-102 (750)	0,8570 ²⁰ ₄	1,4187 (20)	29	1959
4.	2-metil-THP	72	103 (750)	0,852 ²⁰ ₄	1,418 (20)	12	1962
5.	2-metil-THP	-	101-2 (750)	0,851 ²⁵ ₄	1,4160 (25)	13	1962
6.	2-etil-THP	-	128-9 (770)	0,865 ¹⁵ ₂₀	1,42885 (15)	8	1934
7.	2-etil-THP	76	128-9 (770)	0,865 ¹⁵ ₁₅	1,42885 (15)	9	1935
8.	2-etil-THP	-	128-9 (773)	0,869 ¹⁰	1,42985	11	1938
9.	2-etil-THP	-	128-9 (752)	0,8566 ²⁰ ₄	1,4245 (20)	10	1959
10.	2-n-propil-THP	-	152-3 (760)	0,860 ¹⁵ ₁₅	1,43256 (15)	8	1934
11.	2-n-propil-THP	86	152-3 (760)	0,860 ¹⁵ ₁₅	1,43256 (15)	9	1935
12.	2-n-propil-THP	-	153-4 (768)	0,866 ⁹	1,43407	11	1938
13.	2-n-propil-THP	-	152-3 (745)	0,8552 ²⁰ ₄	1,4290 (20)	29	1959
14.	2-i-propil-THP	-	142,4 (750)	0,857 ²⁵ ₄	1,4308 (25)	13	1962

1. Táblázat.
folytatása.

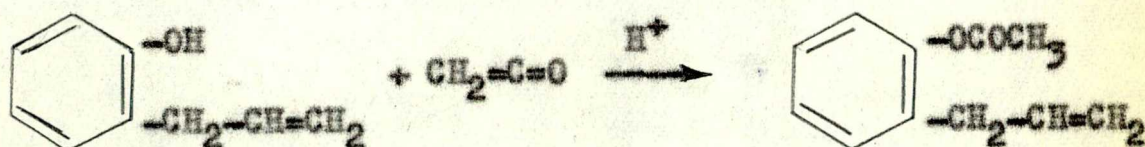
No.	N é v	Termelés %	Forráspont °C (mm)	d_{gr/cm^3}	n_D (t°C)	Irodalom	Év
15.	2-n-butyl-THP	-	175-7	-	-	2	1922
16.	2-n-butyl-THP	-	64 (14)	0,865 ¹⁰	1,43818	11	1938
17.	2-n-butyl-THP	-	63-5 (14)	-	1,4368 (20)	14	1951
18.	2-n-butyl-THP	-	176-7 (750)	0,8570 ²⁰ ₄	1,4350 (20)	29	1959
19.	2-t-butyl-THP	-	157- (750)	0,857 ²⁵ ₄	1,4350 (25)	13	1962
20.	2-n-amil-THP	62	84 (14)	-	-	3	1929
21.	2-n-amil-THP	-	73,7-74 (10)	-	-	15	1935
22.	2-n-amil-THP	-	198,5-200,5(757)	-	-	15	1935
23.	2-t-amil-THP	-	103 (71)	0,880 ²⁵ ₄	1,4515 (25)	13	1962
24.	2-fenil-THP	-	113 (11)	1,020 ¹⁵ ₂₀	1,53191 (15)	8	1934
25.	2-fenil-THP	74	113 (11)	1,02 ¹⁸ ₁₅	1,5319 (18)	9	1935
26.	2-fenil-THP	-	111-2 (10)	1,0229 ¹¹	1,53183	11	1938
27.	2-fenil-THP	-	105-6 (10)	1,0145 ²⁰	1,5273 (20)	14	1951

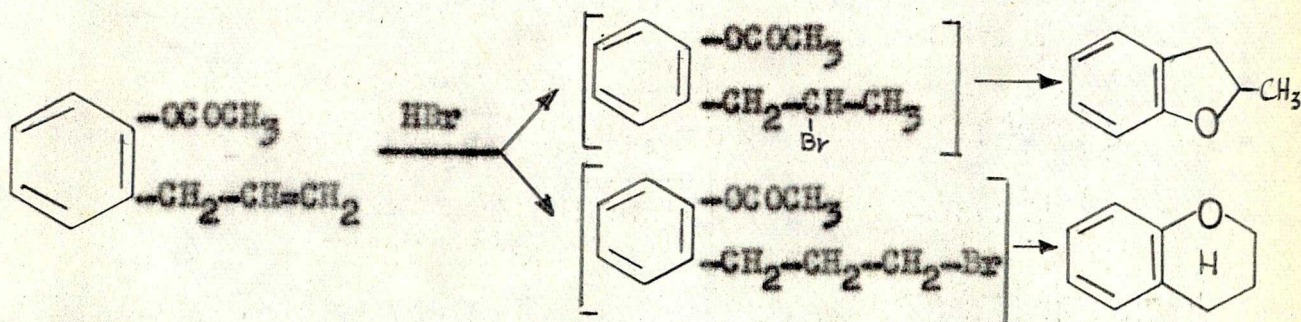
Gyűrűvel kondenzált THP származékok előállítására és
fizikai állandóira vonatkozó
adatok:

No.	N é v	Ter- me- lés%	Forrás- pont °C (mm)	d gr/cm ³	n _D (t°C)	Iro- da- lom	Év
1.	Kromán	87	210-4 (760)	1,0575 ²⁰ ₄	1,5462 (23)	27	1940
2.	Hexahidro- kromán	40	186-7 (760)	0,9533 ²⁰ ₄	1,4718 (22)	27	1940

A 2-monoszubsztituált THP származékokon kívül a benzolgyűrűvel kondenzált THP vás, a kromán, valamint ennek telített változata a hexahidrokromán olyan THP származékok, melyeknek gőzfázisú kontakt katalitikus átalakulását még egyáltalán nem vizsgálták. A kromán és hexahidrokromán, mint gyűrűs éter, a szintézis szempontjából is érdekes probléma, mellyel kapcsolatban már találhatók tanulmányok az irodalomban.

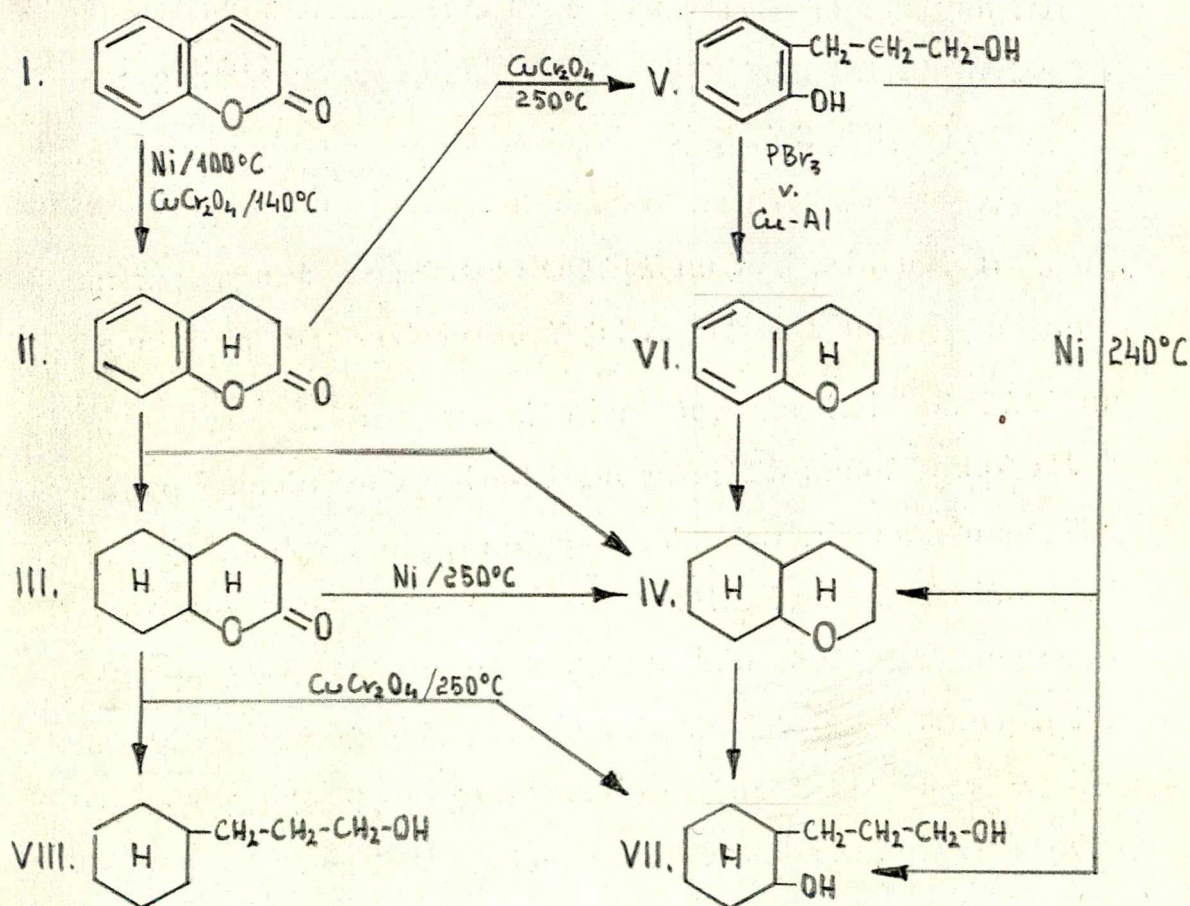
HURO és HOFFMANN (26) orto-allilfenilacetátból direkt gyűrűzárással krománt és kumaránt szintetizáltak. A reakció tehát kétirányú, mintegy 30 %-os termeléssel meggy kromán irányba. Az eljárás kiindulási anyagát képező o-allil-fenil-acetátot o-allil-fenolból keténnel való acetilezés útján állítják elő, majd a kapott acetátot HBr-os módszerrel gyűrűzárták:





As így nyert krománt katalitikus eljárás útján hexahidrokrománná redukáljuk.

CONNOR és PETER (27) a kumarin (I) katalitikus hidrogénezésével γ -(o-hidroxifenil)-propilalkoholt (V) állítottak elő, melyből foszfortribromidos gyűrűsítéssel készítették krománt (VI). Katalizátorként rézkromitot alkalmaztak és 250°C -on végezték a reakciót. A kumarinból első lépésben $140-160^\circ\text{C}$ -on dihidrokumarin (II), majd a hőmérsékletet 250°C -ra emelve a kromán szintézishez alkalmas diol (V) képződik. Az alacsonyabb hőmérsékleten a dihidrokumarinból (II) hexahidrokumarin (III) és γ -ciklohexil-propilalkohol (VIII) képződésig megy a reakció. A közbeeső hexahidrokumarint izolálva, az katalitikusan ($\text{Ni}/250^\circ\text{C}$) hexahidrokrománná (IV) redukálható. A hexahidrokromán, ugyanilyen körülmények között még a krománból és magából a diolból (V) is előállítható.

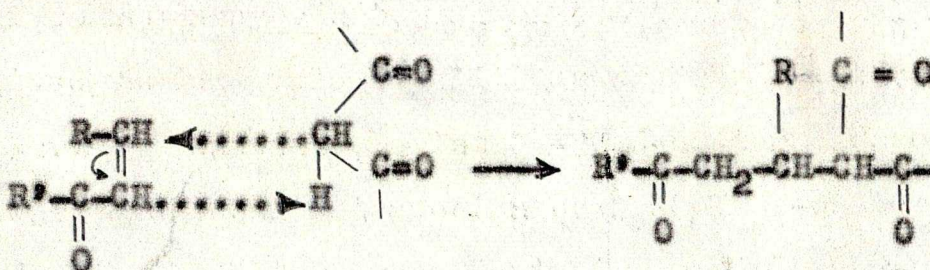


E módszer alapján célunk volt elkészíteni a γ -(o-hidroxifenil)-propilalkoholt, hogy abból izomerizációs vizsgálatok céljára krománt állítsunk elő az általunk alkalmazott Cu-Al katalizátoron végrehajtható katalitikus gyűrűzárással. Továbbá ezen

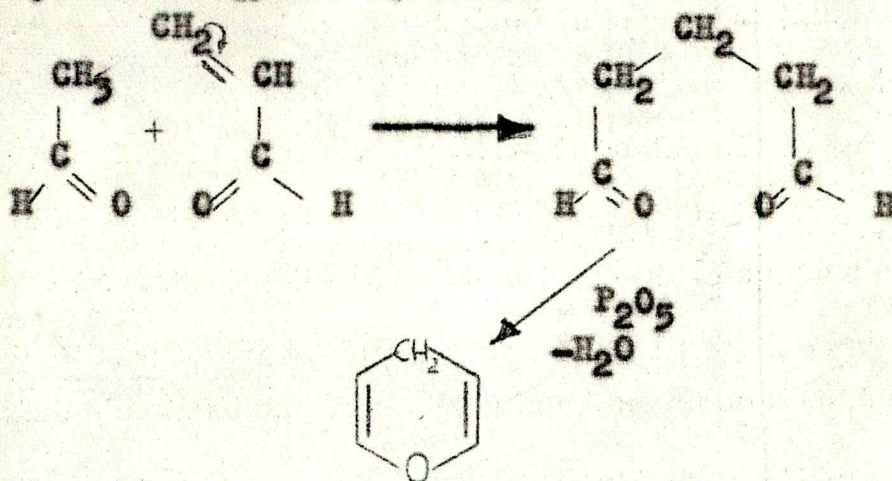
diolból RaNI katalizátoron a γ -(2-hidroxi-ciklohexil)-propilalkohol és a vele együtt keletkező hexahidrokromán nyerését, valamint a telített diol hexahidrokrománná való katalitikus gyűrűzárását vettük tervbe. A szerzők szerint 80-90 %-os termeléssel leírt diolkészítést azonban csak 28-30 %-os termeléssel sikerült reprodukálni, így a diol RaNI-en való átalakításától, annak kis mennyisége miatt, el kellett tekintoznünk. A hexahidrokrománt Michael-kondenzáció útján nyert (ciklohexanol-2)-3-propilalkoholból állítottuk elő katalitikus uton. (lásd: a későbbiek során). A γ -(o-hidroxifenil)-propilalkoholból a krománt Cu-Al katalizátoron gyűrűzárással készítettük elő 300-350°C-on, 80-85 %-os termeléssel. Az így kapott gyűrűs étert gáskromatográfiás analízise és fizikai állandói alapján azonosítottuk.

Mint ismeretes, a hattagu heterociklusos vésak szintézise terén elterjedtek az aldol és Michael-kondenzáció különböző variánsai. A hattagu gyűrűs éterek - pirán vés - felépítésére 1,5 helyzetben aktív funkciós csoportot tartalmazó rendszerekre van szükség. Ez az aktív csoport lehet hidroxil (mint a diolokból kiinduló gyűrűs éter előállításánál), oxo, vagy oxo-hidroxil tartalmu rendszer. Ez utóbbi kialakításánál jól felhasználhatjuk a Michael-kondenzációt, mely általános esetben α,β -olefin ketonból és alkali-

masan megválasztott aktiv metilénvegyülettel végre-
hajtható:

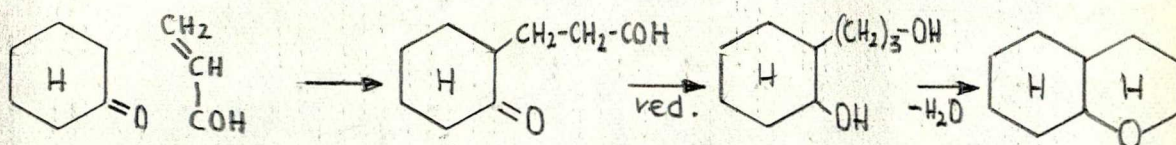


Igy hattagu gyűrűs éterek készítéséhez alkalmas
1,5 dioxovegyület nyerhető:



Ugyanezen elv alapján gyűrűvel kondenzált tetra-
hidropirán származékok hexahidro krománok szinte-
tisálhatók. Erre a célra alkalmas az akrolin, mint
α,β telítetlen oxovegyület, valamint a ciklohexa-
nón, mint lazított metilénsoportot tartalmazó
rendszer. Az akrolein és ciklohexanon Michael kon-
denzációjával nyert (ciklohexanon-2)-3-propion-alde-
hidból redukcióval (ciklohexanol-2)-3-propanol ké-

szíthető, mely katalitikusan hexahidrokrománná alakítható.

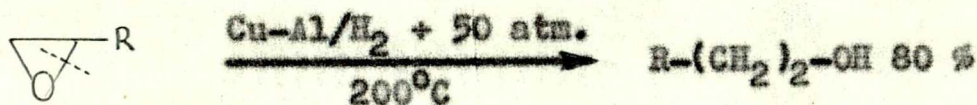


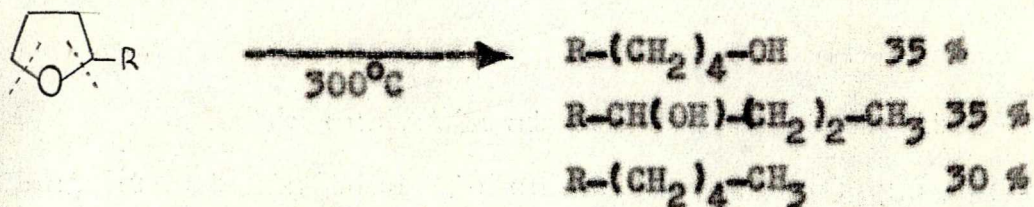
A tetrahidropirán és származékainak gőzfázisú kontakt katalitikus átalakulásai tanulmányozásához végeredményben elkészítettem a 2-monoszubsztituált THP származékok sorozatát, a krománt és hexahidrokrománt, mint gyűrűvel kondenzált THP származékot, ugyanakkor irodalmi áttekintést próbáltam adni a nevezett THP származékok szintézismódszeréről.

II. A THP ÉS SZÁRMAZÉKAINAK KATALITIKUS ÁTALAKULÁSAI.

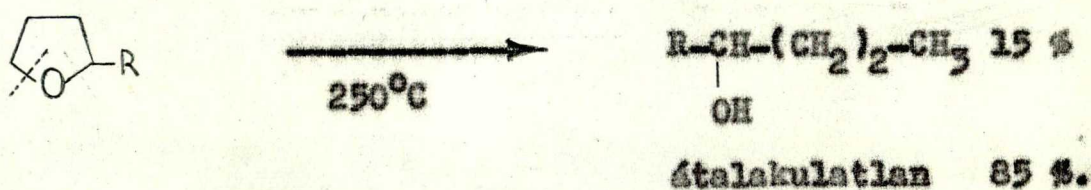
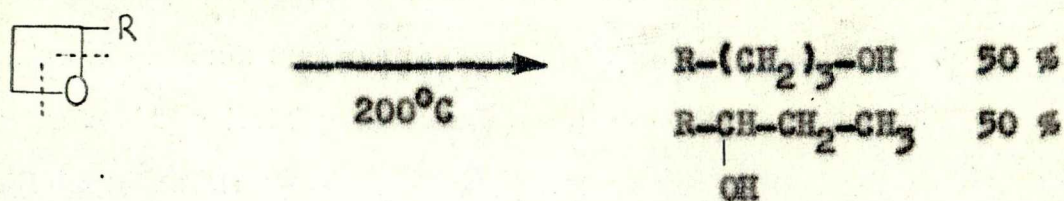
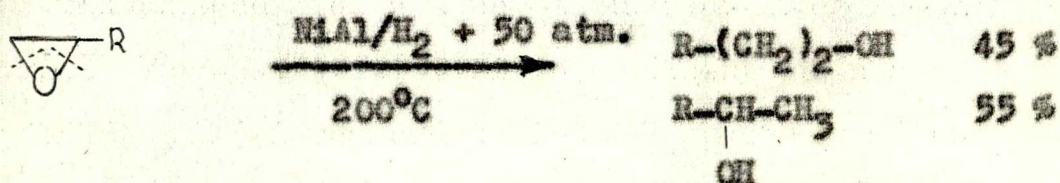
SUJKIN és munkatársai (44) a gyűrűs éterek kontakt katalizátorok jelenlétében bekövetkező összehasonlítható átalakulásait először Raney- típusu kontakt katalizátorok jelenlétében végzett hidrolízis útján tanulmányozták. Ezen vizsgálatok, a következő megállapításokat eredményezték:

Az asszimmetrikusan szubsztituált etilénoxidok és trimetilenoxidok a Raney-típusu Cu-Al és Ni-Al katalizátorokon történő hidrogenolízis során a gyűrű felnyílási reakció tekintetében azonos módon viselkedtek, szemben az öttagu gyűrűs éterekkel. Az 1,2 és 1,3-gyűrűs éterek Cu-Al katalizátor jelenlétében nagy hatásfokkal szelektíve hasadnak a szubsztituenssel szomszédos C-O kötés mentén, míg az 1,4 gyűrűs éterek kisebb mértékben hasadnak mindkét kötés mentén:





Ni-Al katalizátoron fordítva: a tetrahidreszilván egy irányban, az α -me-propilénoxid és az α -me-etilénoxid két irányban hasad.



A gyűrűs éterek katalitikus hidrogenolízise utáni további vizsgálatok során az 1,2 epoxidoknál figyelték meg először az oxovegyületekké történő izomerizációt (32). Mind a katalitikus hidrogenolízis, mind a katalitikus izomerizációs átalakulások során a ciklikus éterek sorozatában elhanyagolták a tetrahidropirán és származékai katalitikus átalakulásainak tanulmányozását. Ezen vegyületek gőzfázisú kontakt katalitikus átalakítását eddig még kevesen tanulmányozták és az irodalomban csak néhány munka jelent meg ezzel kapcsolatban.

Az utóbbi időkig úgy vélték, hogy a THP származékok, az u.n. δ -oxidok nem rendelkeznek izomerizációs képességgel, azaz a gyűrű nem nyílik fel alifás oxo-vegyületté.

SUJIKIN és BELSZKIJ vizsgálták a δ -oxidok (tetrahidrofurán és homologjai) katalitikus átalakulásait Pt/C katalizátoron (41), és megállapították, hogy ezen vegyületek gőzfázisban, Pt/C katalizátoron 250°C-nál gyűrűnyílással izomerizálódnak.

Az átalakulás fő terméke alifás keton. Kis mennyiségben (5-10%) aldehidek is keletkeznek, melyek azonban a kísérleti körülmények között nem stabilok, hanem másodlagos reakció következményeként dekarbonileződnek és alkán keletkezik.

Ezen megállapítások alapján várható volt, hogy a δ -oxidok is a gyűrű felnyílásával oxo-vegyületekké izomerizálódnak a γ -oxidok izomerizációjához hasonló feltételek mellett. Az ezzel kapcsolatosan elért eredményekről a későbbiekben kívánok beszámolni.

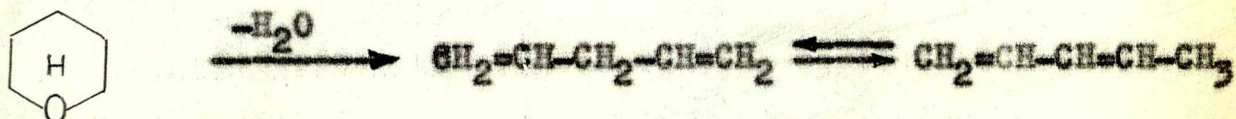
SUJIN és munkatársai vizsgálták a THP és származékai dehidratációs reakcióit, mint kontakt katalitikus átalakulást $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron /30,31/. A vizsgálatokat THP-al és metil-THP-al végezték. Ezt megelőzően megállapították, hogy né-mely öt szénatomot tartalmazó heterociklusos vegyületből α -pentadién nyerhető.

Tetrahidro-szilvából és 2-metil-tiofénből 600°C -on 30-35 Hgmm nyomáson 166^{-1} térsebességgel $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron α -pentadiént nyertek 20 %-os termeléssel.

Együttal megállapították a α -pentadién és piperilén tetrahidro-szilvából való termelésének függését a térsebességtől. Nagyobb térsebességnél ($0,2\ 6^{-1}$) főleg piperilént, míg kisebb térsebesség mellett ($0,16^{-1}$) főleg α -pentadiént nyertek. Más gyűrűs heterociklusos vegyületekből pl. a piperidinből ugyanezen kísérleti feltételek mellett csak nyomokban, a 2-metil pirrolidinből pedig még nyomokban

sem nyertek *c*-pentadiént. Ezek után a THP dehidratációját $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron, 600°C -on végezve megállapították a *c*-pentadien termelést átérsebség és hőmérséklet függvényében. A *c*-pentadien és piperilén termelés itt alacsonyabb, mint a TH-szilvén esetén. A *c*-pentadién mennyisége az alacsonyabb hőmérsékleti intervallumokban ér el maximumot, míg a piperilén termelés a hőmérséklettel nő és megfelelő magas hőmérsékleten konstanssá válik.

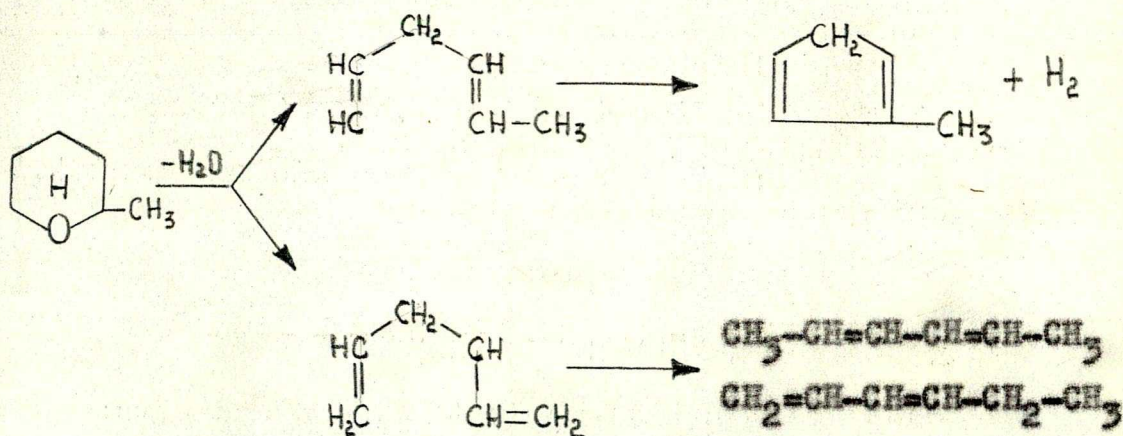
Feltételezhető, hogy a piperilént pentadien-1,4 isomerizáció eredményeként kapják:



Ezt a feltevést megerősíti az a tény, hogy a katalizátumban igen kevés pentadien-1,4 található, ami arról tanuskodik, hogy ennek isomerizációja piperilénné jelentős sebességgel megy végbe.

A THP $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron $400\text{--}600^\circ\text{C}$ -on csökkentett nyomáson, $0,1\text{--}1,5 \text{ ó}^{-1}$ térsebség mellett főleg piperilénné és kisebb mértékben *c*-pentadiénné dehidratálódik.

Metil-tetrahidropiránnal is végeztek dehidratációs reakciót azonos kísérleti körülmények mellett. Az átalakulás fő terméke itt hexadién-2,4, de ennek mennyisége kevesebb, mint a megfelelő izomer etil-tetrahidrofuran analóg átalakításánál. Ennek oka az, hogy a me-THP átalakulás fő terméke nem konjugált dién, mely csak azután, izomerizációval alakul át konjugált formába:



Az irodalmi előzményekből látható, hogy a THP származékok katalitikus átalakításai területén sokkal kevesebb az eredmény mint a többi gyűrűs éter pl. etilénoxid, trimetilénoxid és származékaik esetén.

Ezért munkám során célom volt:

1./ N.I.SUJAIN akadémikussal és munkatársaival együttműködve vizsgálni a 2-monoszubsztituált és

gyűrűvel kondenzált THP származékok átalakulásait Pt/C katalizátoron 300-350°C-on.

Erre a célra szintézismunkám során a következő 2-monoszubsztituált tetrahidropiránokat készítettem el:

2-metil-, -etil-, n-propil-, i-propil-, n-butil-, t-butil-, c-hexil-, fenil-, benzil- tetrahidropiránt és a krománt, (hexahidrokrománt) mint benzolgyűrűvel kondenzált THP-t és annak telített változatát a hexahidrokrománt.

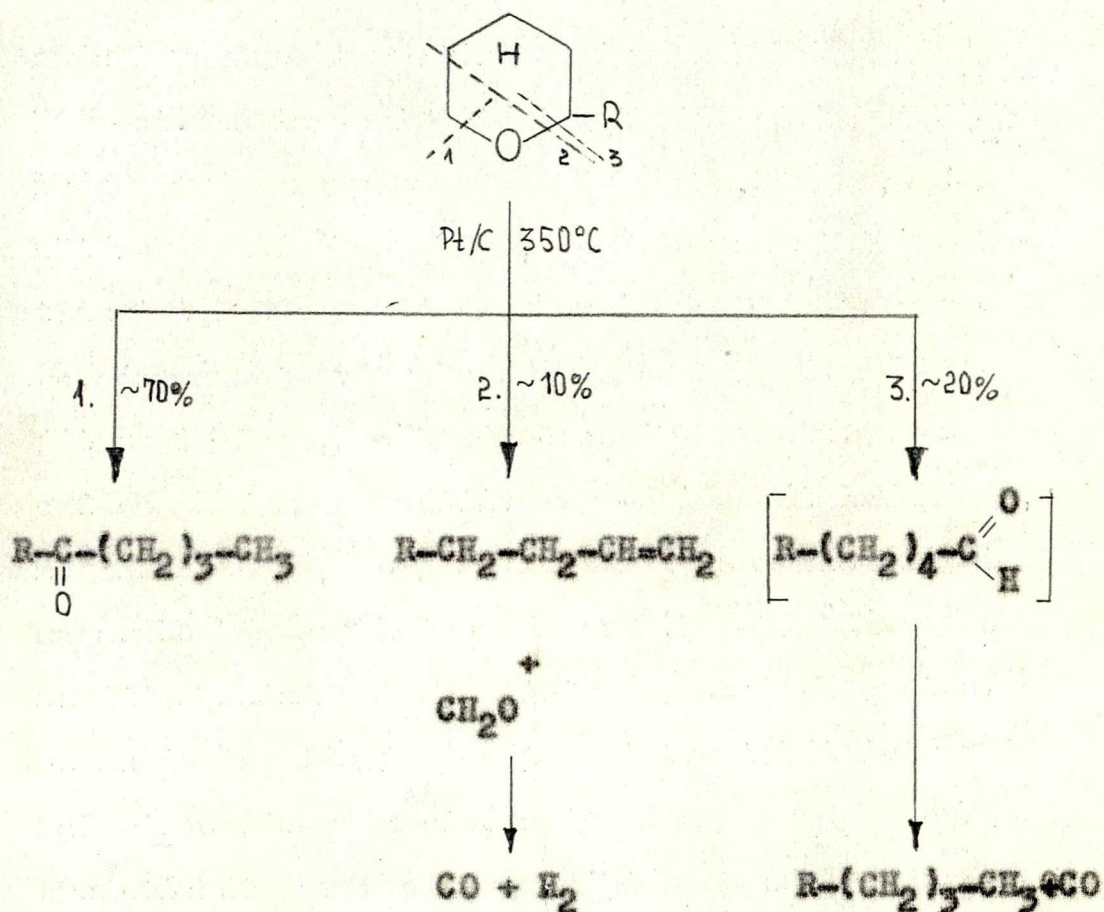
2./ megkezdni a 2-monoszubsztituált THP származékok gőzfázisú kontakt katalitikus átalakításait Cu-Al-on mint Raney-típusú vas-katalizátoron, valamint a fémoxidok közül Al_2O_3 katalizátoron.

3./ tanulmányozni a hőmérséklet, térszebeség és katalizátor hatását a legegyszerűbb THP származékok katalitikus átalakításánál.

A felsorolt 2-monoszubsztituált és gyűrűvel kondenzált THP származékok Pt/C katalizátoron történő gőzfázisú kontakt katalitikus átalakítása céljából végzett kísérletek azt bizonyítják, hogy hatagu gyűrűs éterek esetén is lehetséges izomerizációs átalakulás.

A 2-subsztituált THP származékok a gyűrű felnyílásával a megfelelő alifás keton és alkán képső-

dése közben izomerizálódnak. Minden vizsgált esetben a ketonokat 70-80 %-os termeléssel kapjuk, a szénhidrogének termelése pedig nem haladja meg a 30 %-ot. Az izomerizáció tehát mindkét lehetséges irányba végbemegy azaz a gyűrű az 1,2 és 1,6 C-O kötések mentén hasad fel, de főleg az alkil szubsztituciótól távolabbi oldalon (1-6 kötés) következik be, és számottevő sebességgel csak 300°C fölött játszódik le 0,1 ó⁻¹ térsebesség mellett. A δ -oxidokkal összehasonlítva a δ -oxidok átalakulását, megállapítható, hogy az utóbbiak izomerizációját magasabb hőmérsékleten végezve (300-350°C) nagyobb az átalakulás mértéke, mint a δ -oxidok esetén. Ez az átalakulás jellegét tekintve tehát intramolekuláris oxido-redukció, melynek eredményeképpen az eredeti két darab első oxidációs fokon levő szénatomból az egyik a második, a másik pedig a harmadik oxidációs fokú állapotot vesz fel:

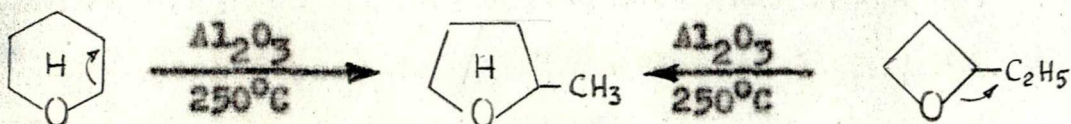


A gyűrűvel kondenzált THP származékok – a kromán és hexahidrokromán – Pt/C katalizátoron $350-400^{\circ}\text{C}$ -on alakulnak át számottevő mértékben. Az átalakulás jellege itt is izomerizáció de irányát tekintve a kromán esetén más mint a 2-szubstituált THP-ok izomerizációjá. A kromán gyűrű ugyanis csak az 1,2 C-O kötés mentén hasad a megfelelő aldehid képződé-

se közben, amely azonban keletkezésével egyidejűleg dekarbonileződik etilbenzollá. Az 1,2 kötés mentén bekövetkező izomerizáció mértéke 80-85 % az alkalmazott kísérleti körülmények (350°C $0,16^{-1}$) mellett. A hexahidrokromán a 2-szubsztituált THP-származékokkal amlóg módon izomerizálódik, azaz 3-(α -hexanon-2)-propán és etil- α -hexán keletkezik. Az átalakulás fő iránya tehát az 1,10 C-O kötés hasadása, valamint az 1,2 C-O kötés felnyílása, melynek eredményeképpen mint egy 90 %-os termeléssel ketont, 10 %-os termeléssel pedig alkánt kapunk.

Az Al_2O_3 katalizátoron a THP és a leggyakoribb THP származékok $200-600^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleti intervallumban $0,1-16^{-1}$ térsűrűség mellett alapjában véve dehidratálódnak diokfinek képződése közben. A dehidratációt azonban az alacsonyabb hőmérsékleteken $200-350^{\circ}\text{C}$ között izomerizáció is kíséri. A THP-t Al_2O_3 katalizátoron az említett alacsonyabb hőmérsékleti intervallumban átalakítva, a katalizátorban a THP-al izomer tetrahidro-szilván fedezhető fel. A THP tehát gyűrűszűkülés közben izomerizálódott, de csak kis mértékben, ami valószínűleg azzal magyarázható, hogy a dehidratáció, valamint a gyűrű hasadása, mint konkurens reakciók, nagyobb sebességgel mennek végbe. E megállapítás kiegészítő-

seképen megvizsgáltuk az *o*-etil-trimetilénoxid át-
alakulását Al_2O_3 katalizátoron azonos kísérleti
körülmények mellett. Azt tapasztaltuk, hogy a négy-
tagu gyűrűs éterek viszont gyűrűbővüléssel izome-
rizálódnak öttaguvá:



A tetrahidrosszilván gyűrűbővüléssel vagy
gyűrűszűküléssel járó izomerizációja nem tapasztal-
ható.

A 2-etil-tetrahidropirán izomerizációja
2-etil-tetrahidrofuránná még könnyebben végbemegy
mint a THF gyűrűszűkülése. Mind a THF, mind az etil-
trimetilenoxid izomerizációja tulajdonképpen nem tul-
erős C-O kötés vándorlása, mivel a katalizátumban
csak 2-me-tetrahidropirán található. Miután ez az
u.n. kötésmigrálás csak a szubsztituensekkel szom-
szédos C-O kötetet érinti valószínű, hogy a szubs-
tituens megkönnyíti, irányítja az izomerizációt.

A 2-me-THF izomerizációja Al_2O_3 -on 250°C -on
szintén 15 %-os, míg a THF azonos feltételek mellett
csak 7-8 %-ban izomerizálódik.

Mivel a tetrahidrosszilván izomerizációja
sem gyűrűbővüléssel, sem gyűrűszűküléssel nem ta-

pasztalható, arra lehetne következtetni, hogy ez a folyamat csak magasabb hőmérsékleten megy végbe. A kísérletek azt mutatják, hogy ez az átalakulás 300°C-on sem következik be.

Hasonló izomerizációt először JURJEV és munkatársai észleltek (40) amikor Al_2O_3 -on 2-metil-trimetilénszulfidot tiofénné alakították. Ez a folyamat csak igen szűk hőmérsékleti határok között 350°C körül ment végbe.

Al_2O_3 katalizátoron a THP származékok fő reakciója a dehidratáció. Általánosan megállapítható, hogy a 2-szubsztituált THP-származékok intramolekuláris dehidratációja főleg diolefin képződéssel jár, de egyuttal a hexadién nyílt szénláncú izomerei is keletkeznek. Az irodalmi adatokkal (30, 31) összehasonlítva, a diolefinek a hattagú gyűrűs éterekből jobb termeléssel nyerhetők, mint az alacsonyabb tag-számu gyűrűs éterek dehidratációjánál. A dehidratációs kísérletek során megvizsgáltuk a hőmérséklet, a térsebesség hatását a diolefinek termelésére. A dehidratációs folyamatok főleg 300-450°C között mennek végbe, de már fellép az átalakulási termékek polimerizációja, melyhez magasabb hőmérsékleten a kiindulási gyűrűs éter krakkolódási folyamata csatlakozik. A térsebesség fokozásával (0,5-1 ó^{-1}) lehetsé-

gessé válik a hőmérséklet emelése, anélkül, hogy csökkenne a dehidratációs folyamat mértéke, illetve a diolefinok termelése.

Elméleti megfontolások alapján célszerű a kísérleteket csökkentett nyomáson végezni, bár ez a krakkolódásnak is kedvez amit azonban a térsebesség növelése visszaszerít. A nyomás növelése valószínűleg a diolefinok polimerizációját fokozza. Optimális körülmények között (400°C , $0,1 \text{ g}^{-1}$) 50-60%-os termeléssel nyerhetők a diolefinok.

A THP származékok dehidratációja során a diolefinok mellett ciklikus szénhidrogének is keletkeznek. 1-2 % mennyiségben.

Elképzelhető, hogy a THP-ből és me-THP-ből képződő c-pentadien illetve me-ciklopentadien közvetlenül a gyűrűs éterből származik, nem pedig a dehidratáció során keletkező diolefinok ciklizációjával. Ennek oka az, hogy a THP és me-THP a szénatomok konfigurációját tekintve igen közel van a c-pentadien illetve me-c-pentadien konfigurációs állapothoz. Ez alátámasztható azzal a ténnyel is, hogy a 2-etiltrimetilénoxidból - melynél a szénatomok konfigurációja leginkább különbözik a c-pentadién konfigurációjától - azonos kísérleti körülmények mellett nem képződik c-pentadien.

A 2-metil-THP-ből mint hat szénatomszámú gyűrűs éterből, a me-c-pentadien mellett még jelentős

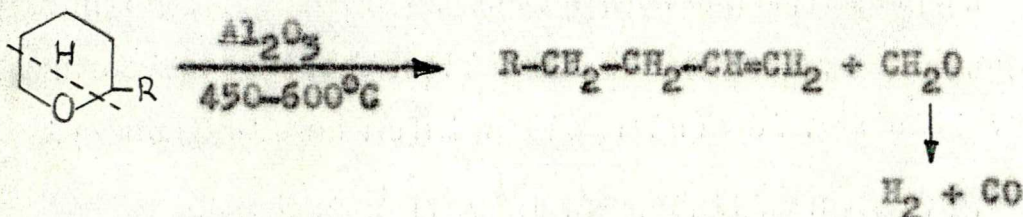
menyiségű (10-12 %) benzol is keletkezik.

Az átalakulások során a diolefinek mellett a kiindulási gyűrűs éterrel megegyező szénatomszámú monocolefinek is jelentkeznek a katalizátumban (5-7%). Ez alól kivétel a 2-fenil-THP dehidratációja, ahol fenilpentén az átalakulás fő terméke. (35-40%). Feltételezhető, hogy a monocolefinek közvetlenül a gyűrűs éterből keletkeznek, minthogy az oxid katalizátor hidrálnási képessége csekély így nem kell számolni a diolefinek hidratációjával.

Ez utóbbi feltevést megerősíti az a tény, hogy az alkalmazott dehidratációs katalizátoron (Al_2O_3) a THP-ok dehidratációs folyamatát - főleg magasabb hőmérsékleten - jelentős mértékű olyan gyűrűhasadás kíséri melynek terméke monocolefin és formaldehid.

Ilyen átalakulást először a trimetilénoxidok Pt/C katalizátoron 350°C -on végzett izomerizációjakor tapasztaltak, amikor a monocolefin és formaldehid képződésével járó gyűrűhasadás bizonyult a reakció fő irányának. A többi gyűrűs éter hasonló körülmények között végzett átalakításakor az izomerizáció a folyamat fő iránya és csak kis mértékben tapasztalható a gyűrűk krakkolódása.

A kísérletek szerint a dehidratációs katalizátorokon a hattagú gyűrűs éterek, valamint ezek 2-szubstituírt származékai képesek olyan hasadásra az 1,2 C-O és az 5-6 C-C kötés mentén, melynek eredménye formaldehid és a megfelelő olefinvegyület. A képződött formaldehid dekarbonileződik.



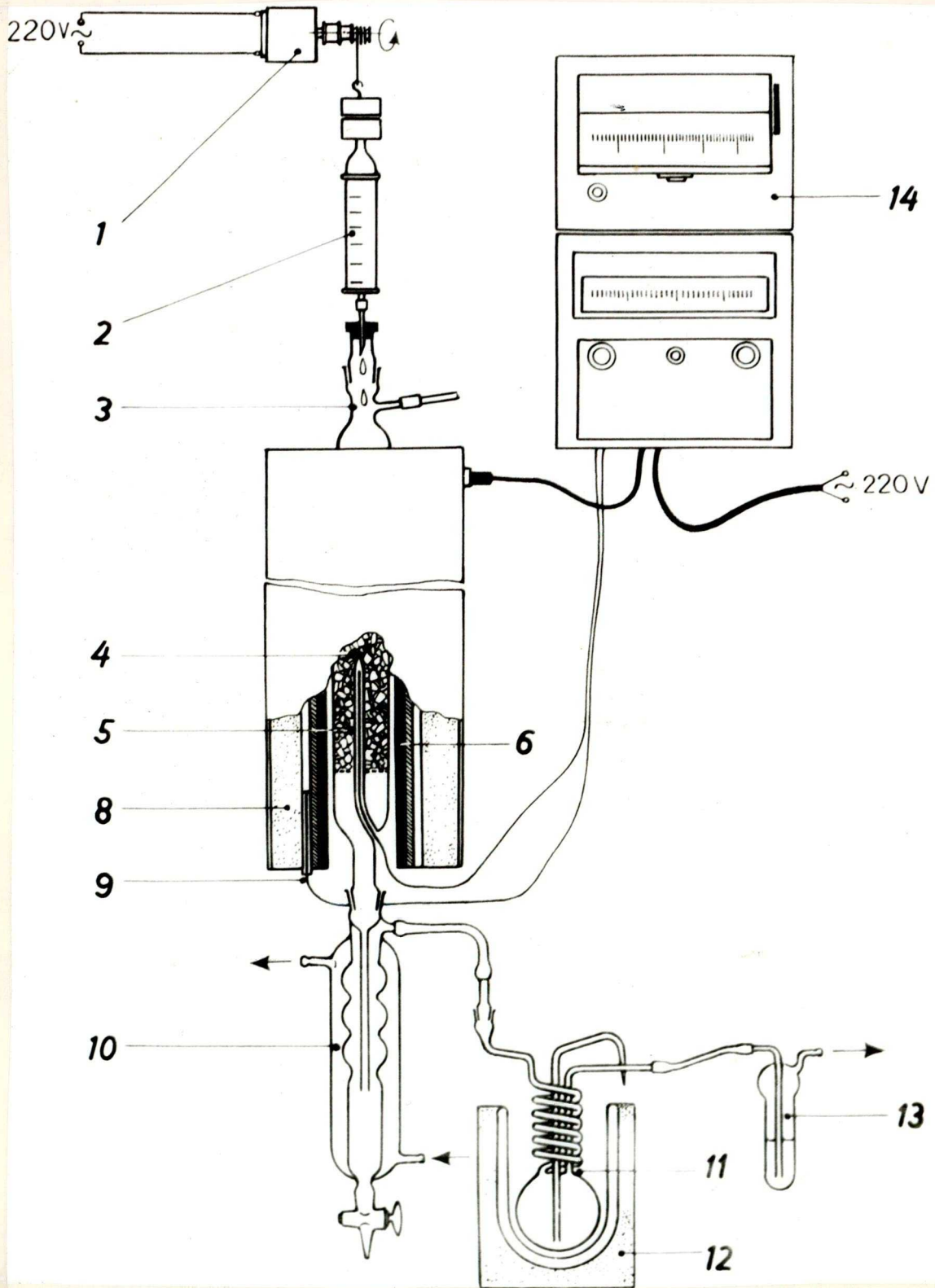
Ilyen irányú átalakulásra nemcsak a 2-alkil szubsztituált, hanem a 2-fenil és 2-c-hexil-THP is képes magasabb hőmérsékleten (500-550^o) dehidratációs katalizátoron. A gyűrűs éter bomlásának mértéke 450-600^oC-ig a hőmérséklet emelésével monoton nő. Mivel a tapasztalat szerint a dehidratáció és a gyűrűbomlás azonos kísérleti feltételek mellett konkurens folyamatok, a gyűrűs éterek dehidratációs folyamatainál, valamint a dehidratációs katalizátorok és kísérleti körülmények megválasztásánál mindig számolni kell a gyűrű teljes hasadásával mely magasabb hőmérsékleten a 40 %-ot is eléri.

A Ra típusú Cu-Al katalizátoron végzett kísérletek azt mutatják, hogy a 2-szubstituírt THP származékok átalakulásának fő iránya itt is az int-

ramolekuláris dehidratáció melynek eredményeként diolefinek képződnek. Míg az Al_2O_3 katalizátoron már 250°C -on is van reakció addig a Cu-Al-on még 300°C -on sincs átalakulás és csak 400°C felett történik jelentősebb mértékű változás. Ez asszal magyarázható, hogy a Cu-Al katalizátoron vizsgált THP származékok éppen $300\text{--}340^\circ\text{C}$ -on állíthatók elő ugyanezen katalizátoron a megfelelő diolok dehidratációs gyűrűzárásával. Így a kapott gyűrűs éterek csak képződési körülményeiknél magasabb hőmérsékleten képesek aktiválódni. A dehidratációs átalakulást nem kíséri izomerizáció folyamat, csak a monocolefinek képződésével járó gyűrűhasadás a dehidratációval konkurrens reakció. A 2-o-hexil-THP 450°C -on $0,16^{-1}$ térsebességgel végzett átalakításánál mono- és diolefinek mellett még nem tisztázott okok következtében igen jelentős mennyiségben feltehetően azulének képződnek. Ilyen átalakulást a többi 2-szubsztituált THP származék Cu-Al katalizátoron végzett vizsgálatánál nem tapasztaltunk.

Jelölések az 1. ábrán:

1. óramű
2. adagoló fecskendő
3. reaktorcső
4. katalizátor
5. termoelem /reaktorban/
6. vasköpeny és samott köpeny
/fűtőszállal/
8. hőszigetelő üveggypap
9. termoelem /fűtéshez/
10. hűtő-szedő
11. utóhűtő-spirálszedő
12. Dewar edény
13. buborék számláló
14. fényellenállásos hőmérsék-
let szabályozó



1. ábra.

As isomerizációs vizsgálatoknál alkalmazott katalizátorok:

A katalizátor fémek közül a periodusos rendszer I. és VIII. csoportjának elemeit célszerű felhasználni: Pt, Cu, Co, Mn, Cr, Ra-Ni, Pd, Au. A katalizátor hordozók közül az aktiv szénét alkalmazzák legáltalánosabban. A fémeket leginkább klorid oldataik formájában viessük fel a hordozóanyagra. Miután a hordozót impregnáltuk az oldattal, H_2 gázáramban aktiváljuk $200-300^\circ C$ -on. Ily módon készítjük a Pt/C, Pd/C katalizátorokat. Pt/C katalizátor esetén fő ható tényező a hordozóra felvitt Pt százaléka. Általában 5-10 %-os Pt oldatokat viessünk a hordozóra.

Ezen általánosabb eljárás mellett ötvözással készítettük el a Raney-típusú vas-katalizátorok közül a Cu-Al katalizátort. A Cu-Al ötvözetből számított mennyiségű alumíniumot oldunk ki hígított lug oldattal.

A kísérletek kivitelezése.

A folyamatokat Supremax-üvegből készített vertikálisan elhelyezett csőreaktorban (1. ábra) vizsgáltuk, $200-500^\circ C$ között. A reakcióter ténfogata 50-60 ml ($1,1^2 \cdot \pi \cdot 15 = 50$ ml). A hőmérsékletet higanyos hőmérővel ellenőrsztet vas-kons-

tantán termoelemmel mértük és fényellenállásos hőmérsékletregulálással (RADELIKISZ) szabályoztuk.

A termoelem érzékelő pontja a katalizátortér közepén végigfutó csőben volt elhelyezve. Az adagolást egyenletes betáplálást biztosító elektromos árammal működő óraművel meghajtott orvosi fecskendővel végeztük. Egy-egy kísérletnél alkalmas mennyiségű anyagot tápláltunk be a reakció térbe megfelelő térszebességgel (térszeb: folyadék ml/óra/katalizátor térfogata).

A katalizátum vizsgálata.

Az átalakulás eredményeként nyert katalizátumot az esetleges víztől elválasztottuk, szárítottuk, frakcionáltuk (szükség esetén kolonnán desztilláltuk.).

Minden kísérlet előtt a katalizátoron - melyet a szükséges hőmérsékletre felhevítettünk - hidrogént (Al_2O_3 katalizátor esetén levegőt) vezettünk át csekély túlnyomással 2-3 órán át (aktiválás). A katalizátumot a reaktorcsőhöz csatlakozó jeges vízzel hűtött szedőben, a könnyen illó komponenseket pedig ehhez kapcsolt acetonszilárd szénssavval hűtött spirál szedőben fogtuk fel.

Az átalakulás termékét a megfelelő feldolgozás után fizikai állandók (f_p , n_D) és mikroanalizi-

sük alapján azonosítottuk, továbbá kiterjedtebben alkalmaztuk az analízisben a gáskromatográfiás módszert. A gáskromatográfiás analízis abszolút hibája nem haladja meg a $\pm 3\%$ -ot.

SUJKIN és munkatársai megállapítása szerint (38) a gyűrűs éterek homolog sorára vonatkozóan lineáris összefüggést állapítottak meg a retenciós térfogat és a vegyületben levő szénatomok száma logaritmusai között. Ennek alapján ha ismert az ismeretlen anyag retenciós térfogatának logaritmusai, grafikusan megállapítható az ismeretlen vegyület szénatomszáma.

En a törvényszerűség csak a homolog soron belül érvényes. A δ -oxidok és származékaik analíziséhez termolit hordozóra vitt polietilénlikol (20 súly%) megosztóval töltött 1-3 méteres kolonnákat és hidrogén vivőgázt alkalmaztunk. A reakciótermékeit, a Szovjet Tudományos Akadémia Belinszkijről elnevezett Szerves Kémiai Intézetéből beszerzett anyagok, másrészt általunk szintetizált kontroll-vegyületek segítségével azonosítottuk a gáskromatográfiás analízis során.

III. K I S É R L E T I R É S Z.

1./ A THP és származékainak szintézise.

Dihidropirán: BDH által forgalomba hozott terméket használtunk. Fp.: $85-6^{\circ}\text{C}$; d_4^{20} : 0,918; n_D^{20} : 1,4400.

THP előállítása: autoklávba bemérünk 250 ml DHP-t, 20 g. Ra-Ni-t és rázás közben, szobahőmérsékleten számított mennyiségű hidrogénnel telítjük. A THP-t kvantitatív termeléssel nyerjük, desztillálással tisztítjuk.
Fp.: 88°C ; d_4^{20} : 0,884; n_D^{20} : 1,4221.

2-klortetrahidropirán előállítása: 1 l-es háromnyaku lombikot ellátunk keverővel, gázbevezető csővel és hőmérővel. A harmadik nyílást issz.kalciumkloridot tartalmazó csővel zártuk le. A lombikban bemértünk 252 g. (3 mol) DHP-t és a lombik tartalmát jég-jég keverékkel behűtöttük. Keverés közben ec.kénsavval és issz.kalciumkloriddal szárított, számított mennyiségű sósavgázt (105g) vezettünk be olyan ütemben, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 0°C fölé. A sósav bevezetéséhez szükséges idő kb. 2-3 óra.

A keletkezett terméket a fizikai állapot meghatározása céljából egyszer desztilláltuk.

Fp.: 54-55°C (26 mm); n_D^{24} : 1,4660.

2-alkil-, c-alkil-, aril tetrahidropiránok előállítása:

A megfelelő Grignard-reagenseket az Organic Syntheses-ben leírt módszerek figyelembevételével készítettük el 3 mol magnéziumból és 3 mol R-X-ből kiindulva. A következő halogenideket alkalmaztuk a Grignard-reagens elkészítésénél: metiljodid, etilbromid, n-propilbromid, i-propilbromid, n-butilbromid, t-butilklorid, c-hexilklorid, brómbenzol és bensilklorid.

A megfelelő Grignard-reagens absz. éteres, só-jég keverékkel hűtött oldatához intenzív keverés közben csepegtetjük be a dihidropiránból készített nyers 2-klór tetrahidropirán 1:1 arányu absz. éteres oldatát. Duplafalu csepegtetőtöltésért használtunk, hogy annak jeges vízzel való hűtésével elkerüljük a 2-klór-tetrahidropirán bomlását. Az adagolás ideje kb. 2 óra volt. A bevezetés után szobahőmérsék-

letre hagytuk felmelegedni az elegyet, és ott kevertük két órán át, majd 1 liter 5 %-os ecetsavat csepegtettünk az elegyhez szintén keverés közben. A keletkezett két fázist elválasztottuk. A vízes részt éterrel kétszer extraháltuk. A szerves fázisokat egyesítve, telített nátriumhidrokarbonát oldattal mostuk, majd iss. K_2CO_3 -on szárítottuk, és az éter ledesztillálása után frakcionálisan desztilláltuk.

Termelés általában 65-85 % a dihidropiránra számítva.

A keletkezett 2-monoszubsztituált tetrahidropirán származékok jellemzői a 2. táblázatban.

THP származékok előállítása dién szintézis után.

a./ 2-fenil-THP előállítása:

56 g (1 mól) akrolein, 104 g (1 mól) stiren és 1 g hidrokinon keverékét 1,5 órán át $155^{\circ}C$ -on tartjuk (bombaocsőben vagy autoklávban). A keletkezett terméket frakcionálisan desztilláltuk és fizikai állandói alapján azonosítottuk. Termelés: 5-8 %.

b./ hexahidrookromán előállítása:

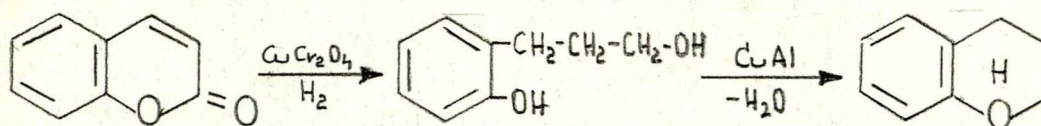
28 g (1/2 mól) akrolein, 41 g (1/2 mól) o-hexén és 1 g hidrokinon keverékét (autoklávban) 1,5 órán át autoklávban tartottuk. A ke-

2. Táblázat.
2-monoszubsztituált tetrahidropiránok jellemzői.

Sor- szám	R	Összeg képlet	Mole- kula- súly	Forráspont		d_4^{20} gr/cm ³	n_D^{20}	R_{HD}		C %		H %	
				C°	(H _g mm)			Talált	Számi- tott	Talált	Számi- tott	Talált	Számi- tott
1.	metil	$C_6H_{12}O$	100,16	102-3	(752)	0,856	1,4186	29,52	29,66	-	71,95	-	12,08
2.	etil	$C_7H_{14}O$	114,18	127-8	(751)	0,856	1,4245	34,07	34,08	73,28	73,62	12,22	12,35
3.	n-pro- pil	$C_8H_{16}O$	128,21	152-3	(746)	0,855	1,4294	38,69	38,86	74,71	74,97	12,31	12,58
4.	i-pro- pil	$C_8H_{16}O$	128,21	144-5	(752)	0,860	1,4315	38,63	38,86	74,82	74,97	12,25	12,58
5.	n-butil	$C_9H_{18}O$	142,23	176-7	(750)	0,857	1,4352	43,32	43,51	75,68	75,98	12,60	12,75
6.	t-butil	$C_9H_{18}O$	142,23	157-8	(752)	0,860	1,4361	43,25	43,51	75,92	75,98	12,62	12,75
7.	c-hexil	$C_{11}H_{20}O$	168,27	122-4	(30)	0,932	1,4729	50,62	50,60	78,32	78,51	11,76	11,98
8.	fenil	$C_{11}H_{14}O$	162,22	106-8	(10)	1,020	1,5300	49,13	49,06	81,29	81,43	8,53	8,69
9.	benzil	$C_{12}H_{16}O$	176,25	130-5	(10)	1,030	1,5408	53,76	53,71	82,12	81,76	8,81	9,15

pott terméket frakcionáltan desztilláltuk és fizikai állandói, valamint elemi analízise alapján azonosítottuk. Termelés: 6-8%. A hőmérsékletet 200°C-ra, az időtartamot 2,5 órára emelve a termelés 1,5-2%-al javult. A reakcióidő és hőmérséklet további fokozásával az inhibitor jelenléte ellenére jelentősen megnőtt a polimer melléktermékek mennyisége.

Kromán előállítása:



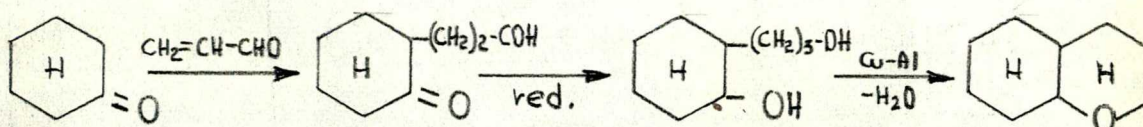
a./ 0,5 mól /73g/ kumarint 200 ml. abs. etanolban feloldunk és 15 g CuCr_2O_4 katalizátor jelenlétében 250°C hőmérsékleten (autoklávban) 1,5-2 órára át hidrogénestük. Ezután a hidrált anyagot a katalizátorról leszűrtük és kolonán csökkentett nyomás alatt desztilláltuk. Az egyes frakciókat, fizikai állandóik és elemi analízisük alapján azonosítottuk. A p-(o-hidroxifenil) propilalkoholt, 32 %-os termeléssel nyertük.

(Analízise alapján kevés dihidrokumarinnal szennyezett.) Fp.: 155-160 (4mm); n_D^{20} : 1,5530.

b./ A γ -(o-hidroxifenil)-propilalkoholból Cu-Al katalizátoron való gyűrűzárással nyertünk krománt. A diolt 0,1 ó⁻¹ térsűrűséggel engedték át 300°C-on 15 cm hosszú Cu-Al (1:1) katalizátor töltettel ellátott 2 cm átmérőjű vertikális oszloreaktorban (ld. katalitikus vizsgálatok). A katalizátumot hűtött szedőben fogtuk fel, desztilláltuk és fizikai állandói (27), valamint gázkromatográfiás vizsgálata alapján azonosítottuk.

Fp.: 203°C (760 mm); n_D^{20} : 1,5462.

Hexahidro-kromán előállítása:



a./ Keverővel, csepegtetőtűlőseérrel, hőmérővel ellátott háromnyaku lombikba bemértünk 3 mól (294 g) o-hexanont és 2 g fémnátriumot és 20 ml metanolt. A lombikot só-jég keverékkel -10°C-ra lehűtöttük. Ezután 1 mól (56 g) akroleint keverés közben csepegtettünk be kb. 1 ó alatt, úgy, hogy a reakcióelegy hőmérséklete nem emelkedett +5°C fölé. Az akrolein

bendagolása után lombik tartalmát hagytuk szobahőmérsékletre melegedni, dil. HCl-al semlegesítettük, frakcionálva desztilláltuk. A kapott (c-hexanon-2)-3-propionaldehidet újradesztillálással tisztítottuk. Termelés: 23 %; Fp.: $158-9^{\circ}\text{C}$ (35 mm); n_D^{25} : 1,4810.

b./ 25 g (c-hexanon-2)-3-propionaldehid 100 ml. abs. éteres oldatát keverés és jeges vízes hűtés közben 1 ó alatt hozzácssepegtettük 5 g. LiAlH_4 200 ml. abs. éteres szuszpenziójához. További 1 órán át kevertük, majd 1 órán át enyhe visszafolyás alatt tartottuk a reakcióelegyet. Ezután -10°C -os hűtés közben hozzáadagolunk 200 ml 10%-os sósavat. Az alsó vízes fázist éterrel extraháltuk, az egyesített szerves fázisokat 20%-os nátriumkarbonát oldattal mostuk (a karbonátos mosófolyadékot éterrel extraháljuk) és iss. CaCl_2 -on szárítottuk. Az étert ledesztillálva a kapott terméket frakcionálva desztilláltuk. A (ciklohexanol-2)-3-propanolt 79 %-os termeléssel nyertük. Fp.: 178 (35mm); n_D^{25} : 1,4872.

(Ezt a vegyületet O. CONNOR és L. PETER (27) a kumarin hidrogénezésével nyert γ -(o-hidroxibenzil) - propanolból Ra-Ni-en 240°C -on ka-



talitikus hidrogénezéssel állította elő.)

c./ A (ciklohexanol-2)-3-propanolból Cu-Al katalizátoron való gyűrűzárással készítettük el a hexahidrokrománt - azonos kísérleti körülmények között mint a kromán katalitikus előállításánál. A hexahidrokrománt fizikai állandói (27) és gáskromatográfiás vizsgálata alapján azonosítottuk. Fp.: 183°C (760 mm); n_D^{20} : 1,4730.

2./ Katalizátorok készítése: (37)

Pt/C katalizátor készítése:

A Pt fémot H_2PtCl_6 formában vesszük fel az aktivszén hordozóra. X%-os H_2PtCl_6 vizes oldatával alkalmas mennyiségű aktiv szenet itatunk át, majd formalinnal és 50 %-os KOH-al (vagy H_2 gázáramban) redukáljuk.

A H_2PtCl_6 elkészítése: granulált Pt fémot pro anal co. HCl-al kezelünk (vas és egyéb szennyezés kioldása) addig amíg a sósav már színtelen. A sósavas kezelést és a további műveleteket porcelán tálban vízfürdőn végessük.

A szennyezések eltávolítása után újra co. HCl-at adunk a fémhez és időnként hozzácsopog-

tetünk 0,4-0,6 ml pro anal cc. HNO_3 -at, addig amíg a Pt a királyvizben H_2PtCl_6 formában feloldódik. Kevés idegen anyag maradhat vissza. A salétromsav felesleget további sósavas kezeléssel, végül a sósav feleslegét pedig vízzel távolítjuk el vízfürdőn való főzés közben.

A $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t barnászörös prizmás kristályok formájában nyerjük, ha lassan pároljuk be vizes oldatát. A vizen kívül alkoholban, éterben sárgászörös színnel oldódik. (Szerves anyagok jelenlétében melegítés közben platínokloriddá vagy fém platinává redukálódik). A kapott H_2PtCl_6 -ot vizes oldata alakjában visszuk hordozóra.

Raney-típusú váz katalizátorok készítése:

Cu-Al katalizátor: megfelelő ötvözési eljárással készített Cu-Al ötvözet darabkákat porcelán edénybe viszünk és jéghűtés mellett annyi 10%-os nátriumhidroxidot csepegtetünk hozzá, hogy az aluminiumnak kb. felét kioldja.

Az összes lug hozzáadása után a katalizátort néhány órán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd vízzel lugmentesre mossuk.

A kész katalizátort víz alatt tartjuk. Az

általunk készített Cu-Al ötvözet 30% rézet tartalmazott. 35 % alumíniumot számított mennyiségű 16 %-os nátriumhidroxid oldattal oldottunk ki.

Hasonló módszerrel készíthetünk Ni-Al, Cu-Al vág-katalizátorokat is.

3./ Vizsgálatok Pt/C katalizátoron:

A kísérleteket a már ismertetett (39 old.) vertikális állású csőreaktorban elhelyezett 50 cm^3 térfogatú 10 % Pt-t tartalmazó Pt/C katalizátoron atmoszférikus nyomáson 0,1 ó-0,2 ó⁻¹ térsebességgel 250, 300, 350°C-on végeztük. A katalizátort 3 órán át 300°C-on hidrogénáramban aktiváltuk minden kísérlet előtt. Egy-egy tetrahidropirán származékából 20-40 ml mennyiséget engedtünk át a katalizátoron. A megfelelően hűtött szedőben felfogott katalizátumot 20 elméleti tányérszámú rektifikációs kolonnán frakcionáltuk. Az egyes frakciókat gáskromatográfiás módszerrel vizsgáltuk. A gáskromatográfiás analízishez használt 1 m-es kolonna töltete 0,20-0,4 mm részecskeméretű, 20 súly % polietilenglikollal átitatott termolit hordozó volt. Az analízishez 0,25 atm. nyomású, 22 ml/perc áramlási

sebességi hidrogén vizsgást alkalmaztam 120-180°C hőmérsékleti intervallumban.

A polietilénglikolon kívül még szilikon-szir dioktilftalát, apiezonszir megosztókat is felhasználtam. A tapasztalat szerint az izomerizációs reakciók termékeinek azonosítására a termolit hordószóra vitt polietilénglikol megosztó folyadék a leg szelektivebb. Az elválasztás pontossága 3 m-es kolonna felhasználásával fokozható. Az azonosítások részben beszerzett, részben pedig általunk előállított vegyületek segítségével történtek. A kromatogramok kvalitatív értékelését a retenciós idők és a kontroll anyagok felhasználásával, a kvantitatív analízist pedig planplaniméteres kimérések útján végeztük. Az azonosításoknál esetenként felhasználtuk a reakciótermékek elemi analízisét.

Az izomerizációs kísérletek eredményeit táblázatosan foglaltam össze:

Sor- szám	A kiindulási δ -oxid	Kísérleti körülmény		Az átalakulás termékei	Kon- ver- zió	izomerizáció %		Kra- koló- dás
		t °C	térseb. s ⁻¹			1,2 kő- tés	1,6 kő- tés	
1.	2-me-THP	250	0,1	metil-butyl-keton-pentán + CO pentén-1 formaldehid	42	18	72	8
		300	0,1		68			
		350	0,1		98			
		350	0,2		83			
2.	2-n-propil-THP	250	0,1	propil-butyl-keton-metil-hexán + CO heptén-1 formaldehid	49	17	72	11
		300	0,1		70			
		350	0,1		100			
3.	2-n-butyl-THP	200	0,1	dibutylketon oktán + CO oktén-1 formaldehid	71	19	75	6
		350	0,1		96			
4.	2-o-hexil-THP	300	0,1	c-hexil-butyl-keton-butyl-c- -hexán + CO 4-c-hexil-butén-1 formaldehid	64	16	75	5
		350	0,1		91			
5.	2-fenil-THP	300	0,1	fenil-butyl-keton metilbenzol + + CO 4-fenil-butén-1 formalde- hid	68	18	73	7
		350	0,1		93			
6.	2-benzil-THP	300	0,1	benzil-butyl-keton-anilbenzol+ + CO 5-fenil-pentén-1 formalde- hid	58	15	69	4
		350	0,1		81			
7.	kromán	350	0,1	etilbenzol, átalakulatlan	85	85	-	
8.	hexahidro-kromán	350	0,1	2-propil-c-hexanon etil-c-hexa- non	94	10	1-10 kő. 90	

4./ Vizsgálatok Al_2O_3 katalizátoron:

A kísérleteket 50 cm^3 granulált Al_2O_3 katalizátoron végeztünk, amelyet az általunk kidolgozott vertikális rendszerű - 1. ábra - reaktorban helyeztünk el, és minden kísérlet előtt 3 órán át 400°C -on levegőáramban aktiváltunk. A vizsgált anyag adagolása és a katalizátum felfogása a már leírt módon történt, azzal a módosítással, hogy a kapott könnyen illó termékeket, amelyek nehezebben kondenzálnak, a szokásos hűtők után kapcsolt cseppfolyós levegővel hűtött szedőedényben fogtuk fel. A katalizátumot a vizsből elválasztva granulált kaliumhidroxidon szárítottuk és 20 elméleti tányérszámú kolonnán frakcionáltuk, megfelelő hűtést biztosítva a kapott párlatoknak. A frakciókat elemi analízisük és kettőskötés tartalmuk (brómszám) alapján vizsgáltuk. A gáskromatográfia kiértékelését a pontosabb eredmények elérése céljából közvetlenül a szárított katalizátumból végeztük, 3 m.-es termolitra felvitt trikrezilfoszfát (20%) megosztót tartalmazó kolonnán. Vivőgásként $0,15 \text{ atm.}$ nyomásu, 14 ml/perc áramlási sebességű hidrogént alkalmaztunk $80\text{--}140^\circ\text{C}$ hőmérsékleti intervallumban. Az azonosítás kontrollvegyületek és retenciósidők segítségével történt. A kvantitatív kiértékelést

részben a frakcionálás eredményeként nyert mennyiségek, másrészt pedig a kromatogramok értékelése alapján végeztük.

A katalitikus átalakításokat 200-600°C hőmérsékleti intervallumban $0,1-10^{-1}$ térssebességgel végeztük atmoszférikus nyomáson.

Az eredményt táblázatosan foglaltam össze:

Sor- szám	Kiindulási δ-oxid	Az átalakulás termékei → %	Az átalakítás hőmérséklete C° Az átalakítás térfsebessége ó ⁻¹									
			200	300	350	400	450	500	500	500	550	600
			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	1	0,1	0,1
1.	THP	2-metil-THP pentadién-1,3 pentadién-1,4 o-pentadién n-pentán butén-1	5,3 - - - - -	8,4 8,2 2,2 4,3 - -	3,6 17,9 4,6 4,3 - -	- 28,2 5,1 5,2 - -	- 27,9 4,8 6,1 - -	- 27,3 4,2 3,0 1,4 1,6	- 27,1 4,7 2,6 1,5 -	- 28,4 4,6 2,8 1,1 -	- 21,0 1,1 2,4 1,9 2,1	- 23,5 1,2 2,0 1,2 1,4
2.	2-me-THP	2-etil-THP hexadién-2,4 hexadién-1,3 me-o-pentadién benzol pentén-1 pentán	8,6 - - - - - -	11,9 9,1 3,8 - - - -	9,5 11,6 3,1 - - - -	2,2 18,1 5,9 0,9 2,9 - -	- 29,4 7,6 1,2 3,8 6,3 2,1	- 26,3 7,9 0,7 6,6 8,1 8,1 1,8	- 26,9 6,8 0,5 8,1 7,9 1,4	- 28,8 8,3 0,7 13,8 7,6 1,6	- 18,2 4,4 1,7 10,0 9,3 2,2	- 18,7 2,9 1,5 11,7 11,2 1,7
3.	2-n-THP	2-butil-THP oktadién-2,4 oktadién-1,3 oktadién-3,5 propil-o-pentadién oktén-1 oktán	6,2 - - - - - -	6,8 8,3 7,8 3,3 - - -	5,4 14,2 11,4 4,6 1,3 - -	2,2 23,4 16,6 5,0 1,2 3,8 2,3	- 32,6 11,3 4,8 1,4 3,5 4,4	- 27,7 9,2 3,1 1,1 7,4 2,9	- 29,6 9,6 3,8 1,1 5,2 2,3	- 30,3 10,9 5,0 1,8 4,7 2,0	- 26,1 6,1 3,3 0,6 8,8 3,7	- 27,4 4,0 3,9 0,9 9,8 3,6
4.	2-fenil-THP	2-fenil-THP 5-fenil-pentadién-1,3	- -	1,1 -	1,4 -	1,7 16,2	- 15,4	- 11,4	- 12,0	- 14,6	- 15,1	- 14,1

Sor- szám	Kiindulási δ -oxid	Az átalakulás termékei → %	Az átalakítás hőmérséklete C° Az átalakítás térszámossága δ^{-1}									
			200	300	350	400	450	500	500	500	550	600
			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	1	0,1	0,1
4.	2-fenil-THP	5-fenil-pentadién-2,4 amilbensol 4-fenil-butén-1 butilbensol 4-fenil-pentén-1	-	-	-	18,8	19,0	18,8	19,3	19,8	19,1	17,4
			-	-	-	-	3,4	2,8	1,2	2,1	-	-
			-	-	-	-	-	6,3	-	-	8,3	9,6
			-	-	-	-	-	-	-	-	2,8	3,0
			-	-	-	-	28,7	42,3	31,6	17,2	29,4	26,1
5.	2-o-hexil-THP	2-o-hexil-THF 5-o-hexil-pentadién-1,3 5-o-hexil-pentadién-1,4 5-o-hexil-pentadién-2,4 amil-o-hexán 4-o-hexil-butén-1 butil-o-hexán	-	-	0,9	2,0	-	-	-	-	-	-
			-	-	7,7	8,3	8,8	8,1	6,2	4,2	7,9	6,4
			-	-	3,2	6,1	7,0	7,6	3,3	3,4	4,0	4,8
			-	-	9,4	16,5	20,4	19,8	13,6	10,7	16,8	15,3
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	5,4	-	-	7,8	10,4
			-	-	-	-	-	2,0	-	-	2,7	2,3
6.	2-etil-TMO	2-metil-THF	12,1	9,8	1,7	-	-	-	-	-	-	-
7.	2-metil-THF	2-metil-THF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.	2-etil-THF	2-metil-THF	12,7	14,3	6,4	-	-	-	-	-	-	-

5./ Vizsgálatok Cu-Al katalizátoron.

Az Al_2O_3 katalizátoron végzett vizsgálatoknál alkalmazott kísérleti feltételek mellett végeztük az átalakításokat, Cu-Al (50 % Cu) katalizátoron is. Az egyes kísérletek előtt a csőreaktorban (1. ábra) levő 50 cm^3 katalizátort 2 órán át 300°C -on hidrogén gőzáramban aktiváltuk. A vizsgált anyag katalizátumának első ml.-ét elöntöttük (a vaskatalizátoron jelentős mennyiségű hidrogén adszorbeálódhat, amely az átalakulás termékeivel reakcióba lépve az analízist zavaró szírművekké válhatnak). A katalizátum feldolgozása és analízise az előzőekben ismertetett módon, főleg gáskromatográfiás eljárás segítségével történt.

Az átalakulások eredményét táblázatosan összefoglalom:

Sor- szám	Kiindulási δ -oxid	átal. t °C	tér- seb. 6-1	Katalizátum összetétele						kon- ver- zió %
					fp.	n_D^t	C %	H%	kö- tékp. mól	
1.	THP	450	0,1	pentadién-1,4 pentadién-1,3 THP	- 45 93	- 1,4360 ²³ 1,4175	- 87,95 70,15	- 11,9 10,24	- - -	96,4
2.	2- -THP	450	0,1	kevés monoolefin oktadién-1,4	45-103 122-4 (122)	1,3860 ²⁴ 1,4285 ²⁰ (1,4322 ¹⁵)	74,43 85,81 (85,40)	10,32 12,74 (12,72)	130 275	90,1
3.	2-fenil-THP	450	0,1	alifás diolefinek α -fenil- β -butén α -fenil- α -butén	115 170-185 (176) 185-190 (186)	1,5000 ²⁴ 1,5156 ²⁴ 1,5109 ²⁴ 1,5400 ²⁴ (1,5414 ¹⁶)	89,87 89,38 (90,90) - -	8,62 9,28 (9,09) - -	270 118 - - -	75,0
4.	2-o-hexil-THP	450	0,1	alifás diolefinek	60 60-110 110-150	1,4535 ²¹ 1,4895 1,5070	87,92 89,13 89,40	10,52 10,31 10,40	- 192 213	95,5

ÖSSZEFOGLALÁS.

Munkám tárgya a hattagu gyűrűs éterek, azaz a tetrahidropirán (THP) és néhány származékának szintézise, valamint ezek gősfázisu heterogén katalitikus módszerrel történő átalakításainak tanulmányozása.

1./ Szintézismunkám során elkészítettem a 2-monosszubsztituált tetrahidropirán származékok sorozatát, a krománt és hexahidrokrománt, mint hattagu gyűrűvel kondenzált THP származékokat, valamint magát a tetrahidropiránt.

Egyidejűleg irodalmi áttekintést próbáltam adni a hattagu gyűrűs éterszármazékok előállításával foglalkozó eddigi szintézismódszerekről.

2./ Katalitikus vizsgálataink során tanulmányoztam a felsorolt THP származékok, valamint a THP átalakulásait Pt/C, Raney-típusu Cu-Al és Al_2O_3 katalizátorokon a hőmérséklet, térszebesség függvényében.

Az elvégzett kísérletek eredményeként megállapítható, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között:

a./ Pt/C katalizátoron alkán és oxovegyület képződésével járó intramolekuláris oxidó-redukció a THP származékok átalakulásának eredmé-

nye. A 2-monoszubsztituált THP származékok izomerizációja mintegy 70 %-os termeléssel a megfelelő ketonokat és 20 %-os termeléssel a megfelelő alkánokat adja. Az izomerizációs átalakulást a gyűrű olyan hasadása is kíséri, melynek következtében formaldehid és monoolefin keletkezik. Ezen krakkolódási termékeket együttes mennyisége nem haladja meg a 12 %-ot. A gyűrűvel kondenzált THP-származékok közül a kromán izomerizációjának eredménye csak etilbenzol, míg a hexahidrokrománból a megfelelő keton és alkán képződik, a 2-szubsztituált THP származékok izomerizációjánál tapasztalt arányban.

b./ Al_2O_3 katalizátoron $200-600^\circ\text{C}$ hőmérsékleti intervallumban atmoszférikus nyomáson a THP és a 2-monoszubsztituált tetrahidropirán homológok átalakulásának fő iránya a diénképződéssel járó intramolekuláris dehidratáció. A dehidratációs folyamattal egyidejűleg $200-350^\circ\text{C}$ között a hattagu gyűrűs éter jelentős mértékben izomerizálódik gyűrűszűküléssel. $450-600^\circ\text{C}$ között a dehidratációt csaknem meghaladó mértékben formaldehid és monoolefin vegyületek képződése mellett hasadnak

a hattagu gyűrűs éterek.

c./ Cu-Al katalizátoron az átalakulás fő iránya szintén diénképződéssel járó intramolekuláris visszestés. Jelentősebb mértékű reakció azonban csak 400°C felett tapasztalható. Isomerizációs folyamat itt nem volt megfigyelhető, de különböző olefinek képződésével járó krakkolódás már fellép az alkalmazott kísérleti körülmények mellett. A 2-c-hexil THP esetén a többi 2-szubsztituált THP származékoktól eltérően az átalakulás egyik terméke valószínűleg asulén típusu vegyület.

3./ A THP származékok mint δ -oxidok katalitikus átalakulásait összehasonlítva a γ és β -oxidok katalitikus reakcióival, megállapítható, hogy a kémiai aktivitás a heterociklusos váz felépítésétől függ. A reakcióképesség a $\delta < \gamma < \beta$ -oxid sorrendben nő mivel a négytagu gyűrű bír legnagyobb feszültséggel illetve legnagyobb belső energiatartalommal.

A 2-alkil szubsztituált δ -oxidok az alkil-szubsztituens induktív effektusa folytán nagyobb reakcióképességet mutatnak mint maga a tetrahidropirán.

4./ Az átalakulási termékek vizsgálata főleg
gázkromatográfiás módszerrel történt.

Ezen a helyen mondok köszönetet Dr. Kovács
Ödön tanszékvezető docensnek, hogy az általa vezet-
tett intézetben készíthettem el disszertációm,
Bartók Mihály egyetemi adjunktusnak a témaadásért
és hasznos tanácsaiért, továbbá megköszönöm Dr.
Lakosné Láng Kornélia és Bartokné Bosóki Gizella
gyors és pontos mikroanalitikai munkáját.

I R O D A L O M.

- 1./ Franke, A., F. Lieben: Monatsh. 35, 1431 (1914).
- 2./ Franke, A., O. Liebermann: Monatsh. 43, 589
(1922).
- 3./ Franke, A.: Monatsh. 53/54, 577 (1929).
- 4./ Franke, A., A. Kronpa: Monatsh. 69, 167 (1936).
- 5./ Paul, R.: Bull. Soc. Chim. France 53, 1492
(1935).
- 6./ Paul, R.: Bull. Soc. Chim. France 1, 1397
(1934).
- 7./ Paul, R.: Compt. rend. 198, 375 (1934).
- 8./ Paul, R.: Compt. rend. 198, 1246 (1934).
- 9./ Paul, R.: Bull. Soc. Chim. France 2, 311 (1935).
- 10./ Paul, R.: Bull. Soc. Chim. France 5, 919 (1938).
- 11./ Paul, R.: Compt. rend. 206, 1028 (1938).
- 12./ Colonge, J., F. Castanques: Bull. Sd. Chim.
France 1962, 177.
- 13./ Colonge, J., A. Girantet: Compt. rend. 254, 498
(1962).
- 14./ Smith, C.W., D.G. Norton, S.A. Ballard: J. Am.
Chem. Soc. 73, 5274 (1951).
- 15./ Franke, A., A. Kroupe, C. Schmid: Monats. 66,
496 (1935).

- 16./ Lamant, M.: Bull.Soc. Chim. France 20, 920
(1933).
- 17./ Riabe, O., C. Gouin: Compt. rend. 243, 1424
(1956).
- 18./ Gonin, C.: Compt. rend. 245, 2302 (1957).
- 19./ Zelinski, R., J. Lonvar: J. Org. Chem. 23,
807 (1958).
- 20./ Reppe, W. Mitarbeitern: Annalen 596, 86 (1956).
- 21./ Gross, H.: Angew. Chem. 72, 268 (1960).
- 22./ Gross, H.: Chem. Rev. 95, 83 (1962).
- 23./ Sujkin, W.J., A.T. Balaban: Izv. 1962 3,
491.
- 24./ Colonge, J., A. Varagnat: Compt. rend. 247,
II. 1206 (1958).
- 25./ Colonge, J., R. Falcotet: Bull.soc.Chim. 1957
1166.
- 26./ Hurd, H., P. Hoffmann: J. Org. Chem, 5, 218
(1940).
- 27./ Connor, R., L. Peter: J.Am.Chem.Soc. 62, 283
(1940).
- 28./ Frank, L.: J.Am.Chem.Soc. 73, 724 (1955).
- 29./ Sujkin, N.I., J.F. Bel'skij: Dokl. 127, 91
(1959).
- 30./ Sujkin, N.I. V.V.An: Izv. 1960, 127.

- 31./ Sufkin, N.I.: Izv. 1960, II. 1508.
- 32./ Pulupov, V.A.: Izv. 1956, 213.
- 33./ Wilson, C.L.: J. Am. Chem. Soc. 70, 1311 (1948).
- 34./ Keine, C.H.: J. Am. Chem. Soc. 67, 498 (1945).
- 35./ Paul, R.: Bull. Soc. Chim. (5) 2, 318 (1935).
- 36./ Sufkin, N.I.: Izv. 1959, 10, 1858.
- 37./ Sufkin, N.I.: Izv. 1962, 142.
- 38./ Sufkin, N.I., B.L. Lebenyev: Izv. 1962, 10, 1868.
- 39./ Burket, C.: J. Am. Chem. Soc. 72, 4397-4405
(1950).
- 40./ Jurjev, K., P.A. Akiskin: Uchenye zaniiskii MGV.
151, 38 (1951).
- 41./ Sufkin N.I., I. F. Belskij: Dokl. 120, 548
(1958).

