

CIKLOHEXÉN PRINS-REAKCIÓJA

FELFÖLDI KÁROLY

doktori disszertációja

Készült

József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai
Intézetében

1969

S z e g e d

Diss. B 141



TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés	1.oldal
Irodalmi áttekintés	3.oldal
Kísérleti eredményeink értékelése	13.oldal
Kísérleti rész.	32.oldal
Összefoglalás	43.oldal
Irodalom	47.oldal

B E V E Z E T É S

0. KRIEWITZ 1899-ben fedezte fel az olefinek és formaldehid kondenzációs reakcióját (1). Mivel a későbbiek során H.J. PRINS tanulmányozta részletesebben a reakciót arilolefinek és terpének körében jégecetes közegben kénsav katalízis mellett, róla nevezték el az ilyen típusú reakciókat (2). A folyamat tanulmányozása főleg az alacsony szénatomszámu nyíltláncú olefinek hasznosításával kapcsolatosan került előtérbe, tekintettel arra, hogy a formaldehid addíció folyamán nyert vegyületek átalakításával a műkaucsukiparban széleskörű felhasználást nyert diéneket lehet nyerni. Bár az újabb korszerű gőzfázisú katalitikus dehidrogénező folyamatok miatt ezek az eljárások kissé háttérbe szorultak, mégis az ezekkel kapcsolatos kutatások egy igen érdekes reakció megismerését és vizsgálatát tették lehetővé.

A reakcióval számos kutatócsoport foglalkozott. Először 1952-ben jelent meg egy átfogó közlemény a nevezett átalakulásról, a mechanizmusról és ipari alkalmazásáról (3). Azóta is számos dolgozat jelent meg erről a tématerületről, amelyekben a vizsgálati módszerek fejlődése adta lehetőséget

kihasználva, egyre pontosabb képet adtak a reakció-mechanizmusról, a keletkezett termékekről és ujabban a kinetikáról is (17).

Dolgozatomban nem kívántam teljes képet adni a témakör teljes területéről. Vizsgálataim csak a ciklohexén különböző körülmények közt végrehajtott Prins-reakciójára tértek ki. Irodalmi összefoglalását adtam ezen tématerületnek és az eddig megjelent közlemények és saját kísérleti eredményeim alapján vizsgálat alá vettem a jelenleg elfogadott mechanizmus elképzelést.

Ciklohexén és formaldehid közti reakciót eddig öt különböző körülmény közt vizsgálták:

- termikus addíció
- savkatalizálta addíció vizes közegben
- savkatalizálta addíció jégecetes közegben
- HCl jelenlétében végbemenő addíció vizes közegben
- acetilklorid jelenlétében végbemenő Lewis-sav katalizálta addíció vízmentes közegben.

I R O D A L M I Á T T E K I N T É S

A Prins-típusú reakciókkal számos kutató foglalkozott. Az alábbiakban rövid összefoglalást adunk az egyes reakciók körülményeiről, valamint táblázatos összefoglalást a kísérleti körülményekről és a szerzők által megjelölt termékekről.

Az I. táblázat a termikus addíciókat foglalja össze. Ezt a típusú reakciót csak az utóbbi tiz évben vizsgálták főleg a terpének körében. A folyamat kivitelezése: tulnyomórészt jégecet-ecetsavanhidrid elegyben végezték magasabb hőmérsékleten. A reakció terméke telítetlen alkohol / VIIa / vagy ennek acetátja / VIIb /. Az átalakulás mértéke nem éri el a nyíltláncu olefineknél tapasztalt értéket, maximálisan 20 %.

A II. táblázat NENITZESCU és munkatársa (10) által először tanulmányozott vizes közegben végrehajtott kénsav katalizálta formaldehid addíciót foglalja össze. A reakció főterméke 1,3-dioxadekalin / IX /. Az ilyen körülmények közt végrehajtott átalakulásnak a nyíltláncu olefineknél van nagy ipari jelentősége, főleg az izobutén

reakcióját tanulmányozták mélyrehatóan (11) az izoprén gyártás jelentősége miatt.

A III. táblázat tartalmazza a jégecetes közegben végbemenő savkatalizálta formaldehid addíciót. A reakciót először J. MATTI (19) írta le, megállapítva, hogy 1,3-diol-diacetát / VIIIc / a fő termék.

A két utolsó táblázat tartalmazza a viszonylag új típusú Prins-reakciókat. A IV. táblázat a HCl jelenlétében vizes közegben végrehajtott formaldehid addíciót foglalja össze, amelynek fő terméke a 2-klór-ciklohexilkarbinol / Xa /. Az V. táblázat a vízmentes közegben ZnCl_2 katalizálta acetilklorid jelenlétében végbemenő formaldehid addíciót foglalja össze. A reakció főterméke 2-klór-ciklohexilkarbinol-acetát / Xb /.

A táblázatokat áttekintve a következő megállapításokat lehet megtenni:

1. Tulnyomórészt nem vizsgálták a reakciótermékek százalékos összetételét.
2. Általában a legtöbb reakciót a mechanizmus tanulmányozása céljából végezték.
3. A termikus addíció melléktermékeit nem vizsgálták.

4. Nem végeztek kísérleteket arra, hogy a vizes közegű addíciónál az 1,3-dioxadekalin / IX / termelést fokozzák. Az irodalomban megadott kísérleti körülmények között elvégzett reakciók nem igazolják az ott megadott átalakulási százalékot.
5. A jégecetes körülmények közt végrehajtott addíció a legjobban tanulmányozott. Ezt a típusú átalakulást használták fel a reakciómechanizmusának tanulmányozására (22, 23, 25).
6. HCl jelenlétében végrehajtott addíciót csak egy kutatócsoport tanulmányozta részletesebben (27).
7. Nem tanulmányozták az acetilklorid jelenlétében végbemenő reakciót.

Az első közlemények adatai a vizsgálati módszerek pontatlanságai miatt nem felelnek meg teljesen a valóságnak. Ez vonatkozik mind az egyes feltételezett vegyületekre, mind pedig a néhol megadott magas termelési százalékra. A táblázatban csak ott tüntettük fel a vegyületek

III. T Á B L Á Z A T

	Olefin	Olefin:CH ₂ O mólarány	Hőmérséklet C°	Idő óra	Reakciótermékek (%)	Irodalom
1.		1:1,1	20	24		19
2.		-	-	-		20
3.		1:1,3	0	2	"Glikol diacetát"	10
4.		-	-	-		21
5.		1:1,4	70	2	(15)	22
6.		1:1,1	50	3	metanolizis után	22
7.		1:0,38	20	24	(19)	23
8.		1:1,1	20	24		16
9.		1:2,9	20	10		24
10.		1:1,4	70	2		25
11.		1:1	20	20		26
12.		1:4	20	24	metanolizis után	13

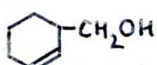
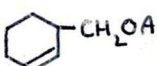
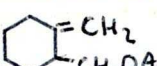
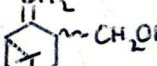
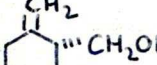
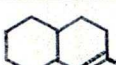
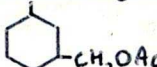
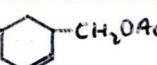
IV. T Á B L Á Z A T

	Olefin	Olefin:CH ₂ O:HCl mólarány	Hőmérséklet C°	Idő óra	Reakciótermékek (%)	Irodalom
1.		1:1:1	45	4	(23)	10
2.		1:1,7:2,8	40	3	(42) (17) (5) (6) (0,6)	27

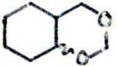
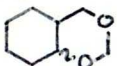
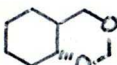
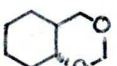
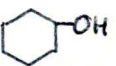
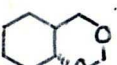
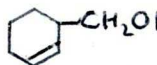
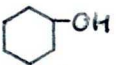
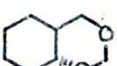
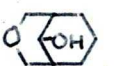
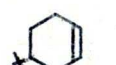
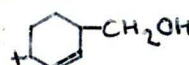
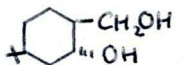
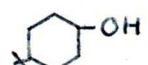
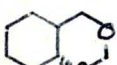
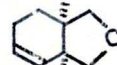
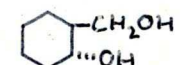
V. T Á B L Á Z A T

	Olefin	Olefin:CH ₂ O:AcCl mólarány	Hőmérséklet C°	Idő óra	Reakciótermékek (%)	Irodalom
1.		1:3:4	20	7	(29)	10
2.		1:1:1	30	2	(28)	28

I. T Á B L Á Z A T

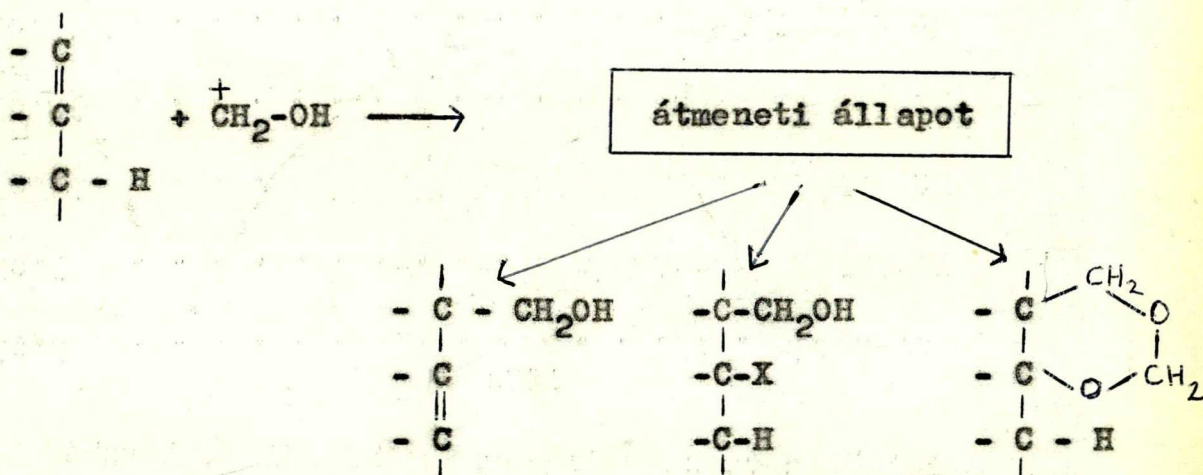
	Olefin	Olefin:CH ₂ O mólarány	Hőmérséklet C°	Idő óra	Közeg	Reakciótérmekek (%)	Irodalom
1.		1:1	200-225	-	-		7
2.		1:0,8	175-180	86	HOAc-Ac ₂ O	 (9)	4
3.		1:0,5	165	12	HOAc-Ac ₂ O	 (35)	4
4.		1:0,8	175-180	9	-	 (12)	4
5.		1:0,8	175-180	9	-	 (12)	8
6.		1:0,45	200-210	10	HOAc-Ac ₂ O	 (5)	9
7.		1:1,5	200	3	Ac ₂ O	 (22)	9
8.		1:1	220	9	Ac ₂ O	 (12)	9

II. T Á B L Á Z A T

	Olefin	Olefin:CH ₂ O mólarány	Hőmérséklet C°	Idő óra	Katalizátor	Reakciótérmekek (%)	Irodalom
1.		1:1	25	24	H ₂ SO ₄		10
2.		-	70	-	H ₂ SO ₄		15
3.		1:1	25	24	H ₂ SO ₄		16
4.		1:1	70	2	H ₂ SO ₄	 (14) 	18
5.		1:1	20	24	H ₂ SO ₄	    	12
6.		-	-	-	H ₂ SO ₄	  	17
7.		1:1,2	20	28	H ₂ SO ₄	  	13
8.		1:2	73	10	KU-2	 (24)   	14

térszerkezetét, ahol az eredeti cikk is pontosan leírja.

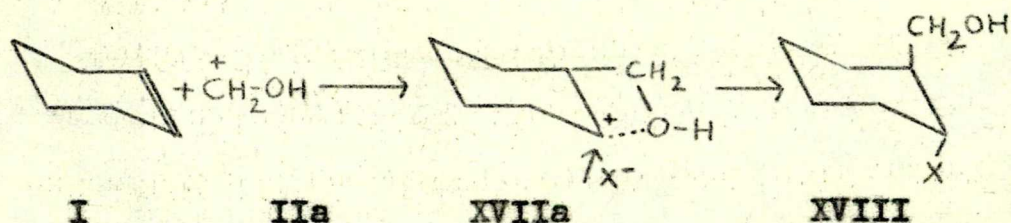
A Prins-reakció mechanizmusára vonatkozó feltevések lényegében egyetlen pontban különböznek, mégpedig az átmeneti termék szerkezetében. Régóta ismert tény, hogy a reakciót a proton hatására képződő hidroximetil kation / IIa / elektrofil támadása indítja el. A képződött átmeneti termék három főbb irányban stabilizálódhat a körülményektől és a közegtől függően (3, 49):



Az első felfogások szerint (30, 31, 48) az olefinből hidroximetil-kation / IIa / addíció-

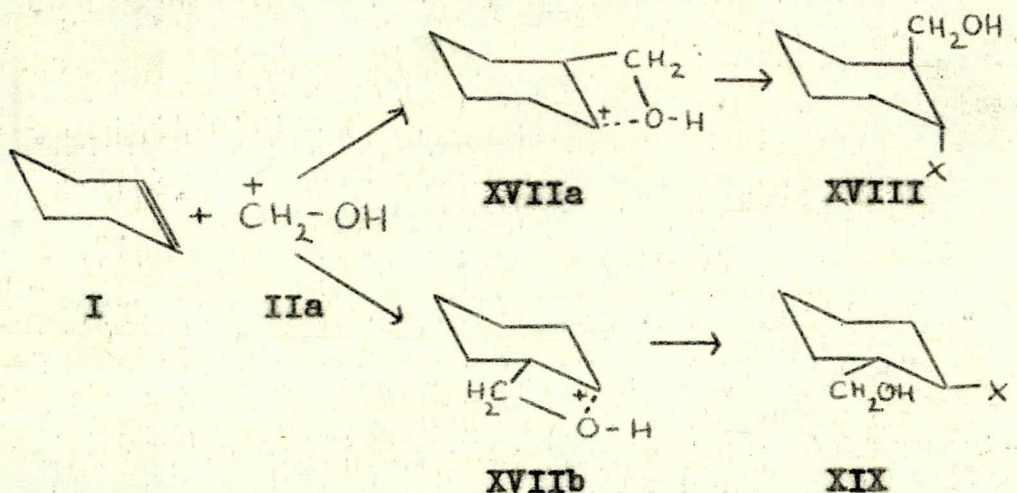
val keletkezett "szabad" karbonium ion, vagy négy-centrumos addícióval keletkező trimetilénoxid-származék (32) az átmeneti állapot. A reakciótermékek sztereokémiai vizsgálatai (16, 22, 23) megmutatták, hogy a reakció transz addíció, sőt újabb vizsgálat kimutatta (24) a folyamat transz-diaxiális lefutását. Ezek a tények ellentmondanak a korábbi mechanizmus elképzeléseknek. A nagyfokú sztereospecifitás még jobban előtérbe helyezte az átmeneti állapot szerkezetének, mint a sztereospecifitásért felelős tényezőnek fokozottabb vizsgálatát.

BLUMQUIST és WOLINSKY (22) a nukleofil hidroxilcsoport és a karboniumion közötti cisz-addíciót gátló belső solvatációs viszony kialakulásában látja az addíció transz jellegének magyarázatát.



WINSTEIN (43), valamint NOYCE (44) vizsgálataik alapján megállapították, hogy a karboniumion reak-

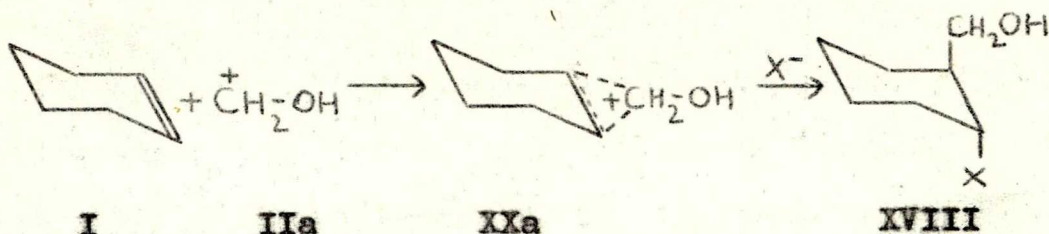
ciókban nem valószínű egy oxonium ion stabilizálta átmeneti állapot, és ez ellentmond a belsőleg szolvatált trimetilénoxid átmenetnek / XVII /.
Ugyancsak bírálta ezt az elképzelést FODOR és TÖMÖSKÖZI (33, 42) azon az alapon, hogy a belsőleg szolvatált intermedier két, energetikailag körülbelül egyenértékű konformációban keletkezhet / XVIIa és XVII b /:



Míg / XVIIa /-ból a kísérletileg is kimutatott (24) transz-diaxiális termék / XVIII / keletkezik, / XVIIb /-ből pedig a diaxiális termékkel / XVIII / közel azonos mennyiségű transz-diekvatoriális / XIX / izomernek kellene keletkezni, ami ellentétben áll a tapasztalattal.

1962-ben egymástól függetlenül FODOR és munkatársai (33), MURDOCK és munkatársai (45)

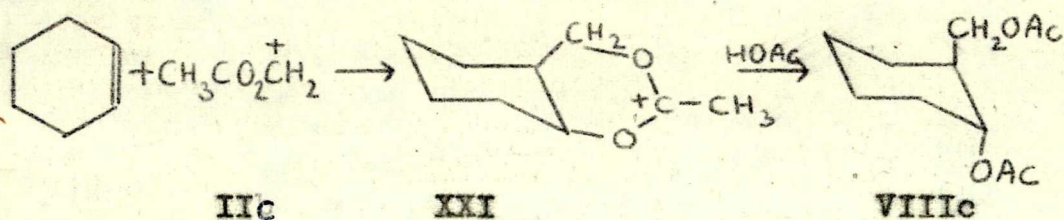
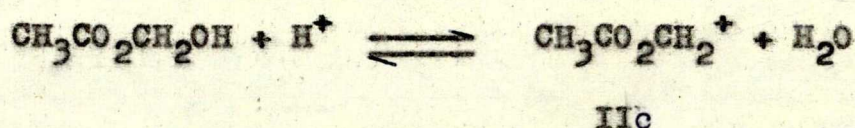
valamint DOLBY (25) átmeneti állapotként egy háromcentrumu, "nem-klasszikus" karbonium kationt / XXa / tételez fel:



Ez az intermedier / XXa / azoknak a sztérikus faktoroknak a szerepére vezeti vissza a Prins-reakció predemináló transz diaxiális jellegét, amelyek általában felelősek a halogén, hipohalogénessav, viz addíció diaxiális lefutásáért (34). A háromcentrumos karbonium ion / XXa / közelítő kvantumkémiail számítás szerint (50) 120-130 kcal/mól energia értékkel stabilisabb, mint a klasszikus karbonium kation. Feltűnő az a tény, hogy a Prins-reakció mechanizmusának tárgyalásánál elég későn került előtérben a háromcentrumu állapot feltételezése, holott az irodalmi adatok szerint már az 1940-es évek elején ismert volt az olefinekre történő elektrofil addíció mechanizmusára vonatkozó háromcentrumos kation állapot (51).

DOLBY és munkatársai (18) felvetették még egy hattagu ciklusos acetoxonium ion átmenet

/ XXI / lehetőségét is, amely a jégecetes közegben kialakuló egyensúlyok miatt keletkezett metilacetát-kation / IIc / támadásával alakulhat ki:



Az ilyen típusú ciklusos acetoxonium ionok / XXI / már ismertek voltak az irodalomban (46). Transz-2-acetoximetil-ciklohexil-brozilát acetolízisének tanulmányozása során azonban maguk a szerzők (47) bizonyítják, hogy az acetoxonium ion átmenet / XXI / nem lehetséges a Prins-reakcióban.

KISÉRLETI EREDMÉNYEINK ÉRTÉKELESE

Munkánk során a következő szempontok szerint dolgoztunk:

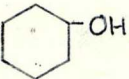
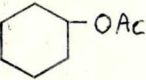
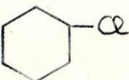
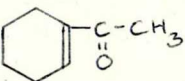
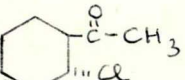
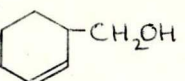
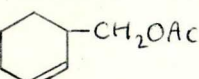
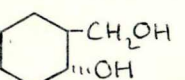
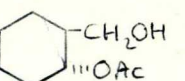
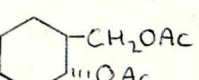
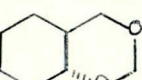
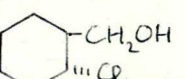
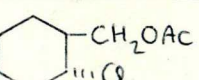
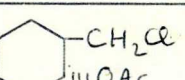
- termikus addíció melléktermékeinek meghatározása,
- transz-1,3-dioxadekalin termelés növelése a vizes közegű addíció folyamán,
- HCl jelenlétében végbemenő addíció termékeinek azonosítása,
- acetilklorid jelenlétében végbemenő addíció termékeinek meghatározása,
- az egyes kísérleti körülmények közt végrehajtott reakciók termékeinek százalékos mennyiségi kiértékelése,
- az eddigi eredmények és saját eredményeink alapján a reakciómechanizmus felülvizsgálása.

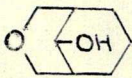
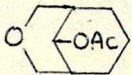
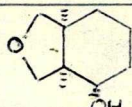
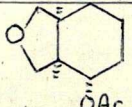
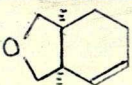
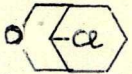
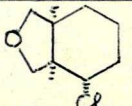
A VI. táblázat tartalmazza kísérleti eredményeinket. A százalékok a ciklohexén teljes mennyiségére vonatkoznak, tehát konverzió százalékok. Megjegyezzük, hogy a táblázatban foglalt IIIa-VI. sorszámmal jelzett öt vegyület nem a Prins-reakció terméke, hanem a c-hexénre történő közvetlen víz,

HCl, ecetsav és acetilklorid addíció következménye.

A táblázatban levő adatok alapján a következő megállapítások tehetők meg:

1. Termikus addíciónál az eddig közölt 3-acetoximetil-ciklohexén / VIIb / mellett c-hexanolacetátot / IIIb / és cisz-3-oxabicyklo-/4,3,0/-6-nonént / XIV / mutattunk ki.
2. Vizes közegben végrehajtott addícióval sikerült olyan kísérleti körülményeket találni, ahol a transz-1,3-dioxadekalin / IX / mennyisége megnövekszik. Az eddig azonosított termékeken kívül új terméket nem mutathatunk ki.
3. Jégecetes közegben végrehajtott addíciónál három, eddig nem közölt komponens jelenlétét mutattuk ki. Cisz-3-oxabicyklo-/4,3,0/-6-nonén / XIV /, 3-hidroximetil-ciklohexén / VIIa /, transz-2-hidroximetil-ciklohexil acetát / VIIIb /. E két utóbbi vegyület / VIIa, VIIIb / izolálása újabb bizonyítékokat szolgáltat a reakciómechanizmushoz, mivel közti termékek.

V e g y ű l e t		A	B	C	D	E	F
száma	képlete	%	%	%	%	%	%
I		60	34	39	25	24	37
IIIa		-	2	2	-	1	-
IIIb		1	-	-	1	-	0,3
IV		-	-	-	-	2	0,3
V		-	-	-	-	-	0,3
VI		-	-	-	-	-	0,5
VIIa		-	2	2	2	1	-
VIIb		2	-	-	7	-	0,5
VIIIa		-	7	6	-	1	-
VIIIb		-	-	-	2	-	-
VIIIc		-	-	-	12	-	1
IX		-	28	25	12	9	0,3
Xa		-	-	-	-	14	-
Xb		-	-	-	-	-	8
XI		-	-	-	-	-	0,4

V e g y ű l e t		A	B	C	D	E	F
száma	képlete	%	%	%	%	%	%
XIIa		-	5	4	-	2	-
XIIb		-	-	-	5	-	2
XIIIa		-	-	-	-	1	-
XIIIb		-	-	-	1	-	-
XIV		5	5	6	3	3	-
XV		-	-	-	-	6	5
XVI		-	-	-	-	4	4
Nem azonosított g/mól c-hexén		11	8	7	2	8	3
Gyantás maradék g/mól c-hexén		13	13	10	7	12	20

A: termikus addíció

B: vizes közegű addíció, H_2SO_4 katalizátor

C: vizes közegű addíció, Varion KS katalizátor

D: jégecetes közegű addíció

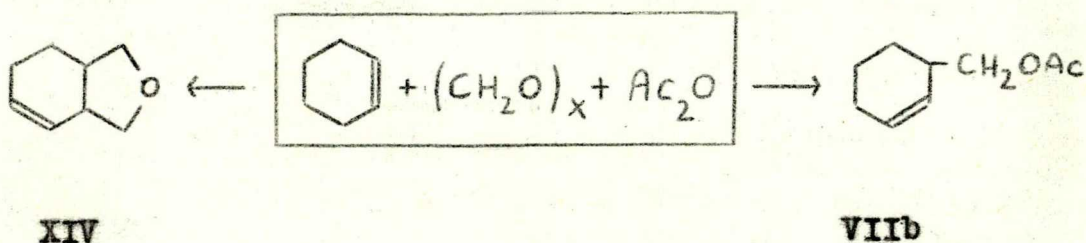
E: HCl jelenlétében végbemenő addíció

F: $AcCl$ jelenlétében végbemenő addíció

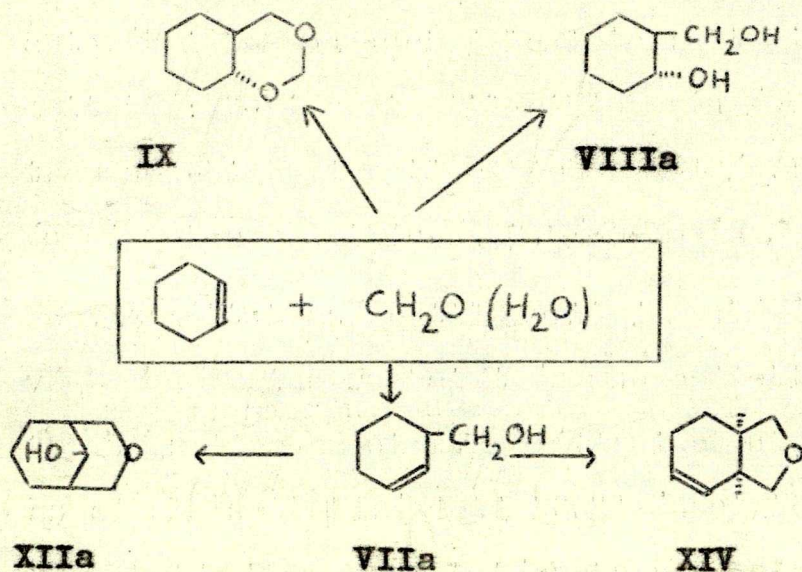
4. HCl jelenlétében végrehajtott addíció során a további komponensek jelenléte vált bizonyítottá: 3-hidroximetil-ciklohexén / VIIa /, transz-2-hidroximetil-ciklohexanol / VIIIa / és cisz-3-oxabicyklo-/4,3,0/-6-nonén / XIV /.
5. Megvizsgáltuk az acetilklorid jelenlétében végbemenő Prins reakciót és azonosítottuk a keletkezett anyagokat. Megállapítottuk, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények közt a reakciónak rossz a hatásfoka a nagyfokú gyantásodás miatt, ami az acetilklorid-ZnCl₂ komplex (40) polimerizációs tulajdonságának következménye.

A lejátszódó folyamatokat a kísérleti eredmények alapján a következő képletsorokban lehet ábrázolni. Megjegyezzük, hogy csak a formaldehid addícióval képződő termékeket tüntettük fel.

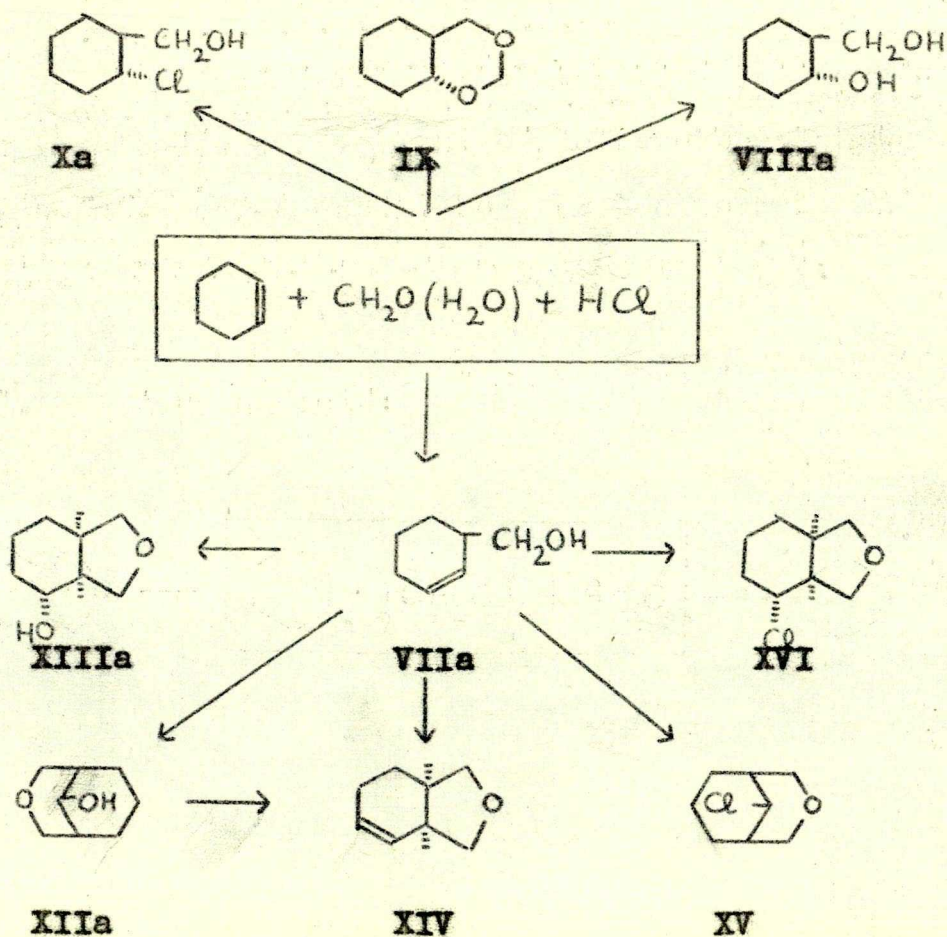
1. Termikus addíció:



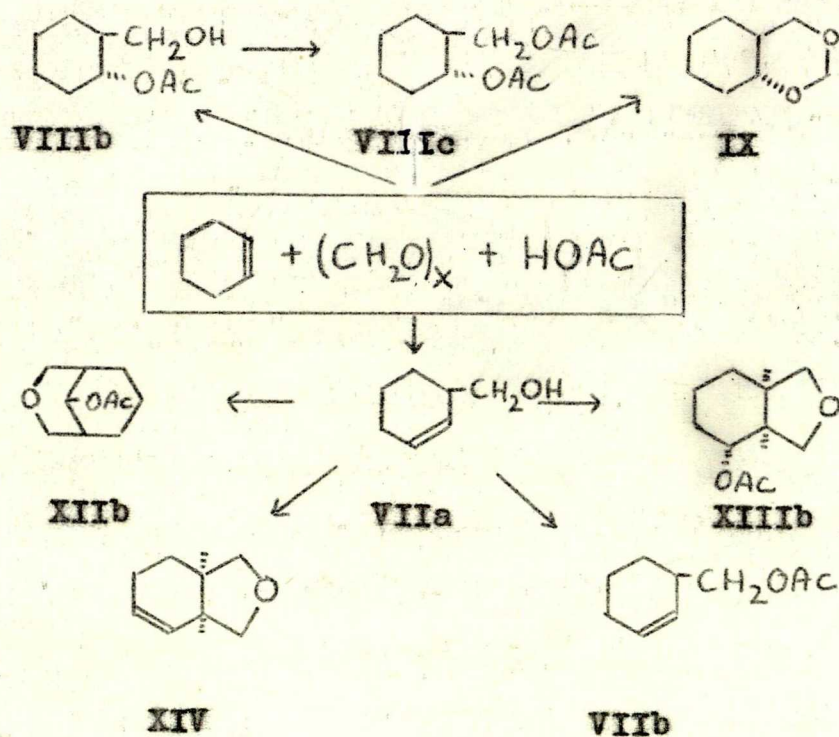
2. Savkatalizálta addíció vizes közegben:



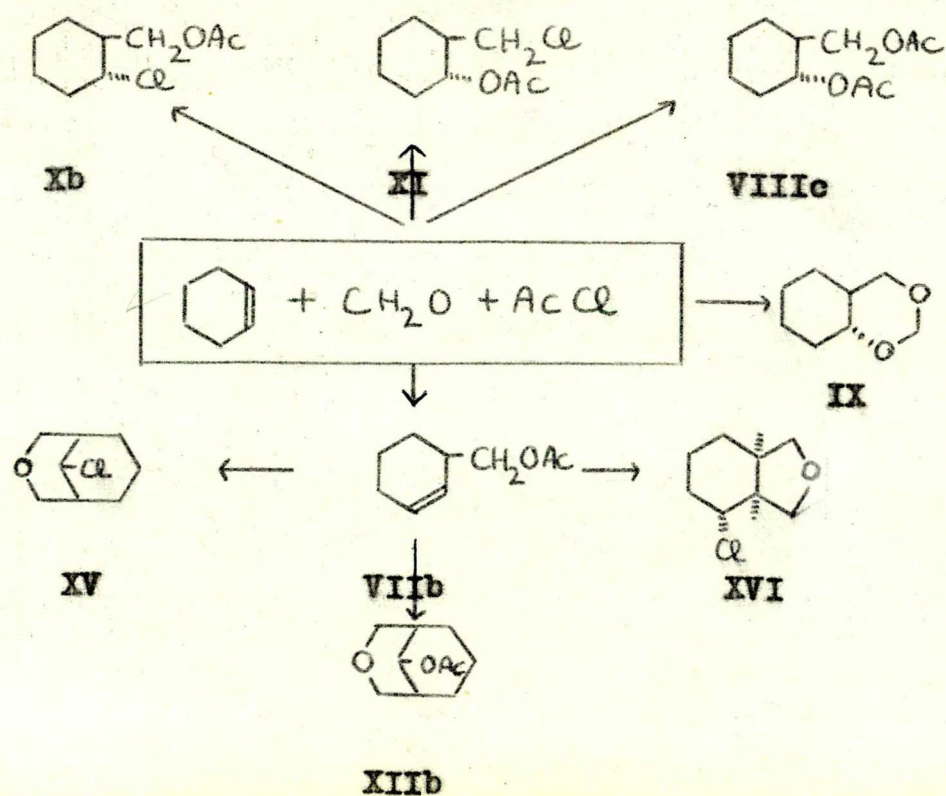
3. Vizes közegben HCl jelenlétében végbemenő addíció



4. Jégecetes közegben végbemenő savkatalizálta addíció:



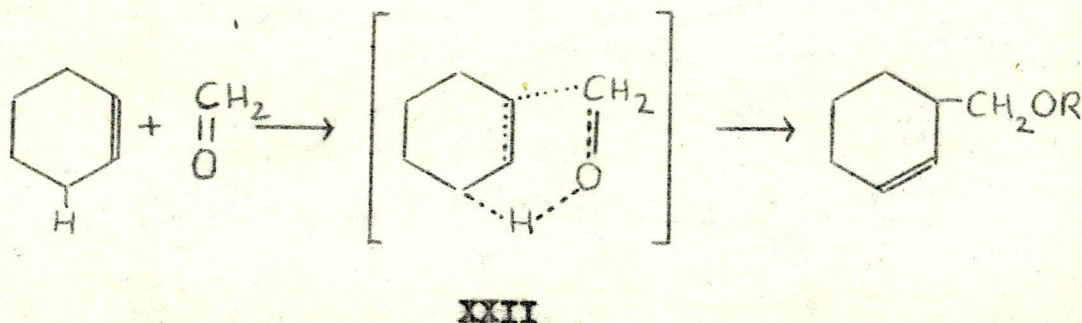
5. Acetilklorid jelenlétében végbemenő addíció:



A továbbiakban a kísérleti eredmények alapján elemzés alá vesszük jelenleg általánosan elfogadott reakciómechanizmusokat.

1. Nem állt szándékunkban részleteiben tanulmányozni a termikus addíciót, csak bizonyossá akartunk lenni abban, hogy nem keletkezik más vegyület, csak a telítetlen alkohol / VIIa vagy VIIb /. Kísérleteink kimutatták, hogy a reakcióban még IIIb és XIV. is keletkezik.

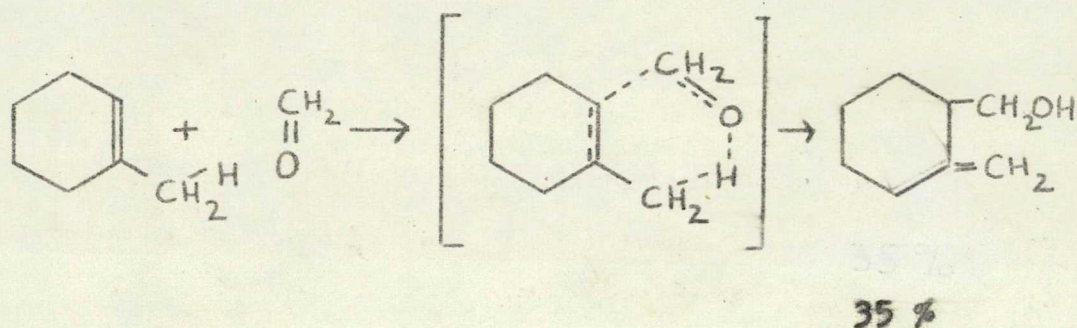
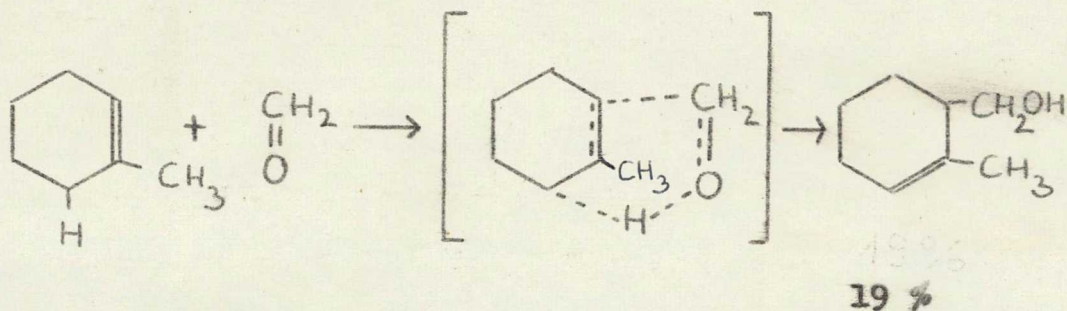
A reakciómechanizmusra a következő elméletet közölték a reakcióval foglalkozó szerzők (4, 5, 6): a kettős kötéshez α -helyzetben levő hidrogénre történő formaldehid-oxigén nukleofil támadása következtében egy hattagú ciklusos átmeneti termék / XXII / keletkezik, amely a kettős kötés eltolódásával stabilizálódik és telítetlen alkohol / VIIa / vagy ennek acetátja / VII b / keletkezik:



VIIa R = H

VIIb R = OAc

Ezt a feltevést igazolni látszik az 1-metil-ciklohexén esete, ahol a kétféle átmeneti állapot miatt két termék keletkezik:

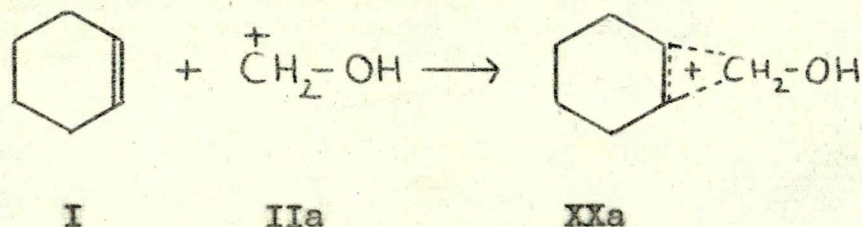


Az általunk kimutatott cisz-3-oxabiciklo-/4,3,0/-6-nonén / XIV / keletkezésének magyarázatára két ut is lehetséges. Az egyik a későbbiek során a 3b. pont alatt leírt mechanizmus, ami a polimer formaldehid molekula támadásával számol, másik pedig az előzőekben leírtak alapján képződött 3-acetoximetil-ciklohexén / VIIb / további reakciója folyamán keletkezett átmeneti termék / XXc/ stabilizációja, amit a 4c. pontban írunk le.

Megemlítjük, hogy ha a nyers reakcióterméket metanolban kénsavkatalizátor mellett átésztereztük,

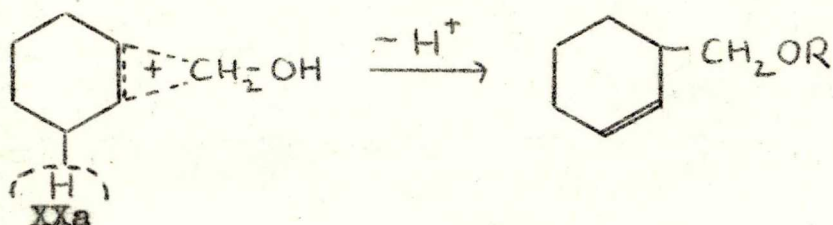
a reakciótermékben csak ciklohexanolt / IIIa / és 3-hidroximetilciklohexént / VIIa / mutattunk ki, ami arra enged következtetni, hogy a kísérleti körülmények közt a cisz-3-oxabicyklo-/4,3,0/-6-nonén / XIV / a telítetlen alkohollá / VIIa / alakul át. Ez a megfigyelés bővebb kísérleti munkát fog még igényelni.

2. Vizes és jégecetes közegben végbemenő Prins-reakció első lépése a protonált formaldehid molekula / IIa / elektrofil támadása a ciklohexén / I / polarizálható kettőskötésére és egy háromcentrumu karbonium kationnak mint reaktív intermediernek / XXa / a kialakulása. Ez a jelenleg általánosan elfogadott mechanizmus tudja magyarázni a reakció sztereokémiai lefutását.



Ez az átmeneti termék / XXa / kétféle uton stabilizálódhat:

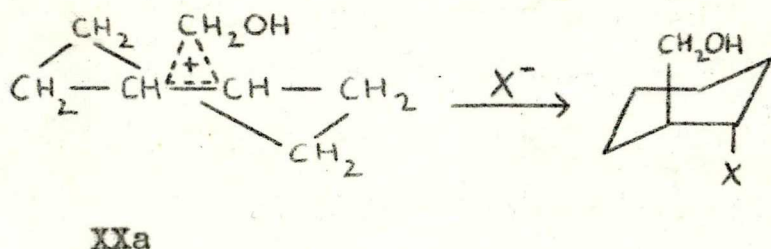
a.) Egy α -helyzetű proton ledobásával és kettős kötés kialakulásával telítetlen alkohol / VIIa / keletkezik, ami jégecetes közegben másodlagosan észtereződik:



VIIa R = H

VIIb R = OAc

b.) Egy nukleofil molekula támadása megbontja az átmeneti terméket és a transz-diaxiális termék keletkezik:



VIIIa X = OH

VIIIb X = OAc

Xa X = Cl

Erre a mechanizmusra egy újabb kísérleti bizonyítékot találtunk azzal, hogy jégecetes közegben végrehajtott reakció termékei közt kimutattuk a transz-2-hidroximetil-ciklohexilacetátot / VIIIb /. Ugyanis ilyen körülmények közt az acetátion a másodlagosan támadó nukleofil ágens, ez a transz-diol mono-acetátját / VIIIb / eredményezi, ami másodlagosan észtereződve diacetátot / VIIIc / ad. Megjegyezzük, hogy a reakciómechanizmus tárgyalásánál a szerzők felírják a monoacetát / VIIIb / képződését (22, 25, 33), de a reakciótermékek közt nem mutatják ki. Az irodalomban két helyen találunk utalást arra (19, 41), hogy a reakcióban mono- és diacetát keverékét kapják. A monoacetát / VIIIb / kimutatása egyébként egy újabb bizonyíték Dolby (37) által felvetett gyűrűs acetoxonium ion átmeneti termék / XXI / ellen.

c.) Formailag az előző ponthoz tartozik a transz-1,3-dioxadekalin / IX / képződése is, de mivel ennek keletkezése több problémát vet fel, célszerű külön tárgyalni. A / IX / konformációs analízise a reakció sztereokémiai lefutásának egy újabb alternatíváját veti fel (42). Ez a vegyület egyetlen geometriai konfigurációban stabilis, mégpedig ha a heterociklusos gyűrű di-

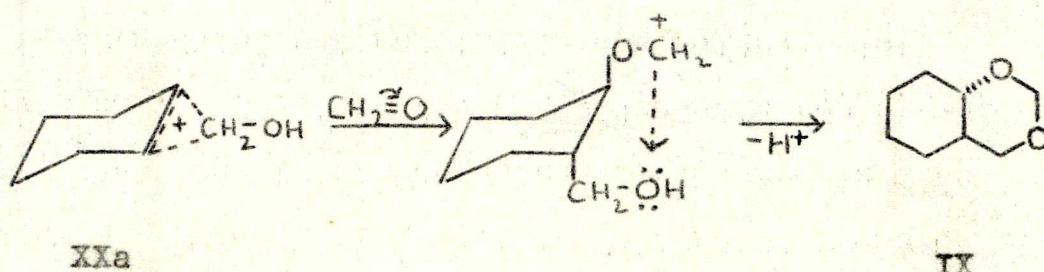
ekvatoriálisan kapcsolódik a másik gyűrűhöz. Az ilyen anellációk kialakulására két ut látszik elképzelhetőnek:

- diaxiális addíció játszódik le, amelyet konformáció változás követ,
- az addíció diekvatoriális lefutása.

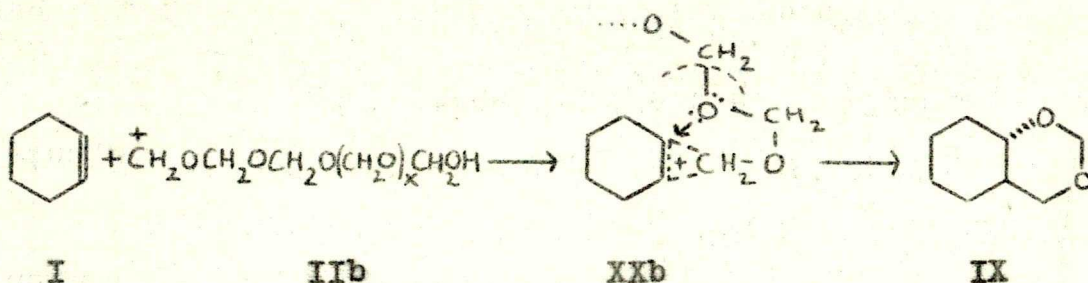
KŐVÁRI (35) munkája során 4-terc.-butil-ciklohexént vitt Prins-reakcióba. Ezen vegyületnél csak akkor keletkezhet dioxán, ha valóban létezik di-ekvatoriális addíció, mivel a gyűrű merevített volta miatt nincs lehetőség konformáció változásra. A kísérleteik igazolták, hogy a reakció transz-diaxiális addíció és konformáció változás útján játszódik le, mivel nem tapasztaltak dioxán képződést.

A diaxiális addíció lefutása két uton lehetséges:

d.) A kialakult háromcentrumu / XXa / átmeneti állapotot egy szabad formaldehidmolekula nukleofil oxigénje bontja meg, és egy proton ledobással alakul ki a biciklusos szerkezet:



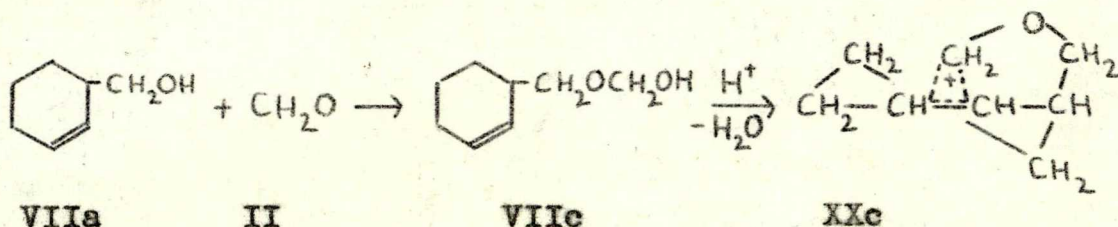
e.) Szovjet szerzők (38) dioxán képződését protonált poliformaldehid molekula / IIb / támadásának tulajdonítják, majd a kialakult átmeneti terméket / XXb / a polimer lánc alkalmas nukleofil oxigénje intramolekulárisan támadja:



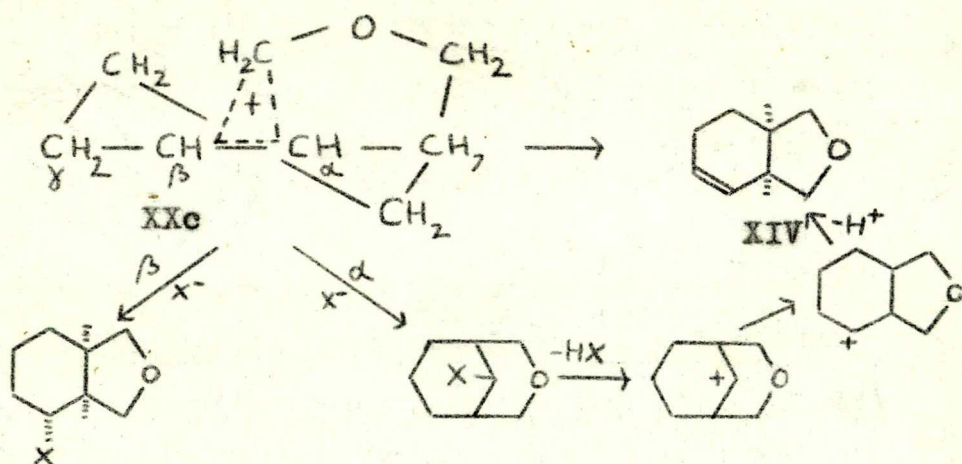
Mindkét mechanizmus elfogadható, mivel bizonyos egyensúly fennáll a kísérlet körülményei közt a formaldehid monomer és polimer formái közt.

3. A táblázatos adatokból látható, hogy a melléktermékek döntő többségét biciklusos vegyületek alkotják. Képződésükre két egymástól kevésbé eltérő mechanizmus ismert (17, 25, 37).

a.) A korábbi magyarázat szerint (17, 25) a kialakult 3-hidroximetil-ciklohexén / VIIa / savas közegben egy újabb formaldehidmolekulával reagál, és így kialakult hemiformál / VIIc / vízkihasadással egy átmeneti terméket ad / XXc /.



A / XXc / három féle módon stabilizálódhat. Külső nukleofil részeire támad az α vagy a β szénatomon, vagy proton ledobással a kettős kötés alakul ki γ és β szénatomok közt:



XIIIa X = OH

XIIa X = OH

XIIIb X = OAc

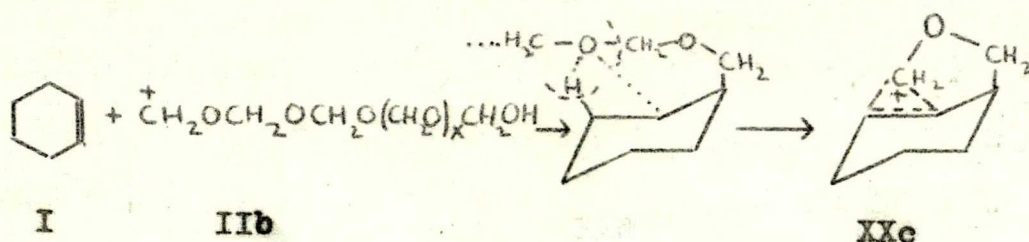
XIIb X = OAc

XVI. X = Cl

XV X = Cl

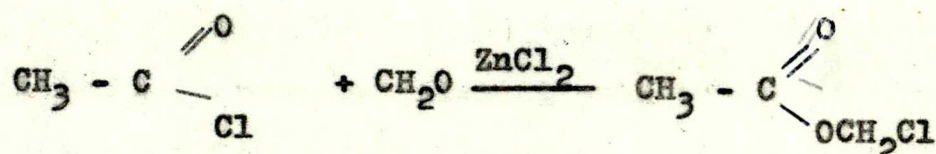
A / XIV / keletkezésének másik lehetőségét igazolja DOLBY (37) a XIIa $\longrightarrow$ XIV reakcióúttal kísérletileg.

b.) Szovjet szerzők szerint (27) a reakció körülményei közt fel lehet tételezni protonált poliformaldehidet / IIb / amelynek a támadását követőleg intramolekuláris protonvándorlással kialakul a / XXc / átmeneti állapot, amely az előzőekben ismertetett módon reagál tovább. A két

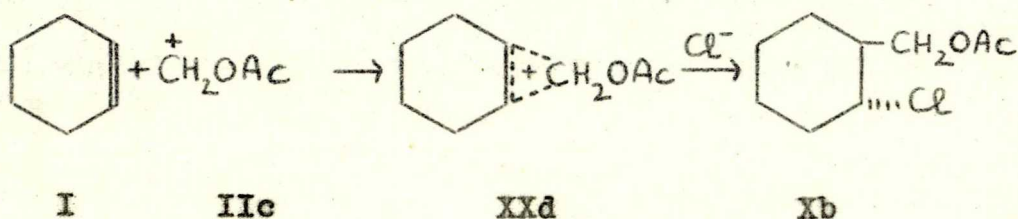


mechanizmus közül a 3a) pontban foglaltakat DOLBY és munkatársai (37) kísérletileg igazolták, így az a mechanizmus bizonyított.

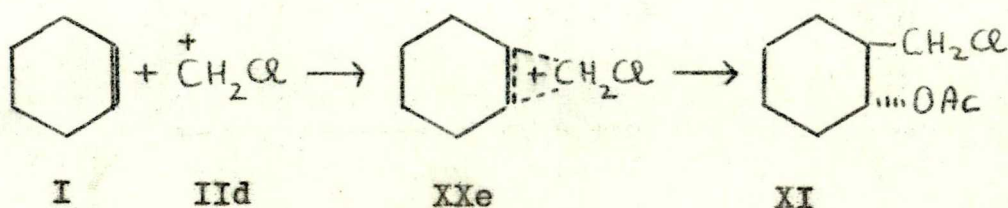
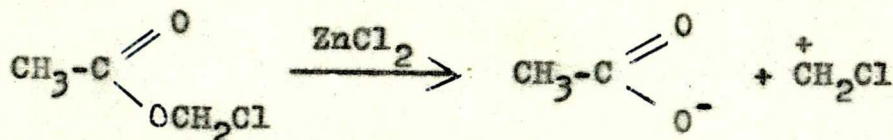
4. Bizonyos fokig bonyolultabb a helyzet acetilklorid jelenlétében végbemenő addíció esetén, ahol első lépésben az acetilklorid a formaldehiddel reagál (29):



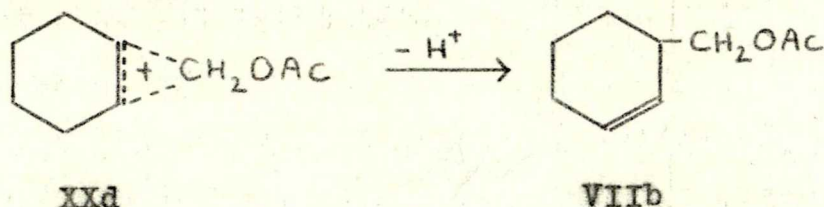
a.) A katalizátorként használt ZnCl_2 a klórmetilacetátot metilénacetát-kationra / IIc / és klorid anionra polarizálja. Így a ciklohexénre támadó elektrofil ágens a metilénacetát-kation / IIc / és a kialakult átmeneti állapotot / XXd / a klorid anion stabilizálja:



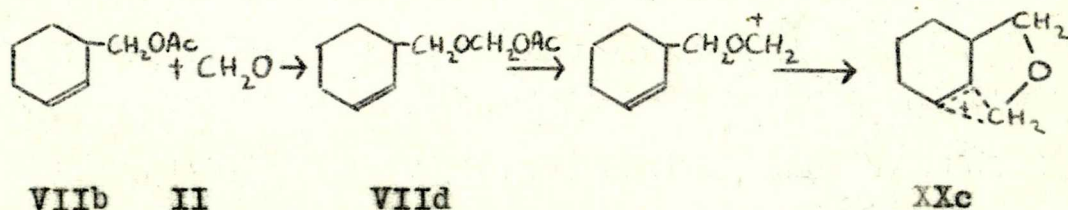
A reakciótermékek közt megtalálható transz-2-klórmetil-ciklohexilacetát / XI / jelenléte egy más irányú polárizációra utal, amelynek következtében a klórmetilén-kation / IId / az elektrofil ágens:



b.) A / XXd / átmeneti állapot proton ledobással is stabilizálódhat és telítetlen alkoholacetát / VIIb / keletkezik:



c.) A melléktermékek keletkezésére a következő lehetséges reakcióutat állíthatjuk fel. Olyan egyensúlyi helyzetet tételezünk fel, ami szabad formaldehidet eredményez a reakcióelegyben, ez reagál a / VIIb /-vel. Az így kialakult hemiformálacetát / VIId / ZnCl_2 jelenléte miatt polarizálódik és kialakul a már előzőekben ismertetett / XXc / átmeneti állapot:



A / XXc / átmeneti állapot a Cl^- ionok támadása következtében / XV /-sé és / XVI /-sá alakul.

A / VIIIc / és / XIb / jelenléte az előbb említett reakció során keletkezett acetát ionok támadásának következménye. Megjegyezzük, hogy a reakció még további vizsgálatokat igényel. Egyrészt olyan körülményeket kell találni, amelyek csökkentik a nagyarányu gyantásodást, másrészt a közeg, a reagáló anyagok mennyiségének változtatásával pontosítani kell a mechanizmust.

K I S É R L E T I R É S Z

A reakciók értékelését gázkromatográfiás uton végeztük. A készülék Carlo Erba gyártmányu Fractovap P típusu gázkromatográf. A vizsgálati körülmények a következők voltak:

- kolonnatöltetek: 20 % PEG 20000 +
+ PEG 15000 hordozó:
Chromosorb WS és RS
20 % szilikonzsir, hordozó:
termolit
- vivőgáz: hidrogén, áramlási sebesség 60 ml/perc
- detektor: hővezetőképességi, 180 mA/180 C°,
1 érzékenység
- mintamennyiség: 0,001-0,005 ml

A kiértékelésnél megadott százalékok a reakcióelegy százalékos összetételét jelentik.

A. Termikus addíció

82 g (1 mol) ciklohexént, 30 g (1 mol) paraformaldehidet és 51 g (0,5 mol) ecetsavanhidridet autoklávban 220 C°-on 10 órán át rázatunk. Lehűlés után 100 ml étert adunk hozzá, telített NaHCO₃ oldattal savmentesre mossuk, szárítjuk Na₂SO₄-on és

desztilláljuk. Visszanyert ciklohexén 60 ml. A
nyerzsterméket (35 g) vákuumdesztilláljuk 7 Hgmm-
en 80 C°-ig. Desztillátum: 12 g.

A desztillátum gázkromatográfiás vizsgálata
(I. melléklet):

4 m PEG kolonna, 150 C°

1.csucs:ciklohexanolacetát / IIIB /	9 %
3.csucs:cisz-3-oxabiciklo-/4,3,0/-6-nonén	47 %
/ XIV/	
5.csucs:3-acetoximetil-ciklohexén /VIIB/	29 %
2.csucs: }	nem azonosított 15 %
4.csucs: }	

A desztillációs maradék (22 g) gázkromatográfián
kiértékelhetetlen.

B. Vizes közegű addíció, H₂SO₄ katalizátorral

82 g (1 mol) ciklohexént, 172 ml 35 %-os
formalint (2 mol CH₂O) és 8 g cc. H₂SO₄-at auto-
klávban 120 C°-on 6 órán át rázatunk. A szerves
fázist elválasztjuk, a vizes fázist 3 x 50 ml
éterrel extraháljuk. Az étert ledesztillálva az
extraktumot a szerves fázishoz adjuk és szárít-
juk K₂CO₃-on, majd desztilláljuk. Visszanyert
ciklohexén: 28 g

Vákuumdesztilláció:

1. frakció:	52 g	-110 c°/	40 Hgmm
2. frakció:	20 g	-105 c°/	3 Hgmm

A maradékot 100 ml metanolban oldjuk, egy-két csepp cc. H_2SO_4 -at adunk hozzá és lassan desztilláljuk, miközben a MeOH-t pótoljuk. Ezzel a módszerrel a keletkezett formálokat elbontjuk. Utána a MeOH-t ledesztilláljuk a maradékot az előbbi körülmények közt desztilláljuk és a megfelelő frakciókat egyesítjük. Gyantás maradék: 13 g
Gázkromatográfiás vizsgálat (II. melléklet):

1. frakció (55 g)	4 m PEG kolonna, 160 c°	
1.csucs:	ciklohexanol / IIIa /	3 %
2.csucs:	cisz-3-oxabicyklo/4,3,0/-6-	
	-nonén / XIV /	10 %
3.csucs:	nem azonosított	4 %
4.csucs:	transz-1,3-dioxadekalin	
	/ IX /	78 %
5.csucs:	3-hidroximetil-ciklohexén	
	/ VIIa /	5 %
2. frakció (23 g)	1,5 m szilikonzsíros	
	kolonna 160 c°	
4.csucs:	transz-1,3-dioxadekalin / IX /	4 %

6.csucs: transz-9-hidroxi-cisz-3-oxa-	
biciklo-/3,3,1/-nonán	
/ XIIa /	33 %
7.csucs: transz-2-hidroximetil-ciklo-	
hexanol / VIIIa /	38 %
8.csucs: nem azonosított	25 %

A transz-1,3-dioxadekalin / IX / termelés az átalakult ciklohexénre számolva 46,5 %.

C. Vizes közegű addíció, Varion KS katalizátorral

41 g (0,5 mol) ciklohexént, 100 ml 30 %-os formalint (1 mol CH_2O) és 10 g Varion KS gyantát autoklávban 100 C°-on 6 órán át rázatunk. Lehűlés után 3x80 ml éterrel extrahálunk, az éteres oldatot szárítjuk Na_2SO_4 -on, majd az étert ledesztillálva a maradékot is desztilláljuk.

Visszanyert ciklohexén: 16 g

Vákuumdesztilláció:

1. frakció:	22,5 g	-110 C°/ 40 Hgmm
2. frakció:	10,5 g	-110 C°/ 5 Hgmm

Gyantás maradék: 5 g

Gázkromatográfiás vizsgálat (III.melléklet):

1. frakció: 4 m PEG kolonna, 160 C°

1.csucs: ciklohexanol / IIIa /	4 %
2.csucs: cisz-3-oxabiciklo-/4,3,0/- -6-nonén / XIV /	16 %
3.csucs: nem azonosított	9 %
4.csucs: transz-1,3-dioxadekalin /IX/	67 %
5.csucs: 3-hidroximetil-ciklohexén / VIIa /	4 %

2. frakció: 1,5 m szilikonsziros kolonna, 160 C°

4.csucs: transz-1,3-dioxadekalin / IX /	20 %
6.csucs: transz-9-hidroxi-cisz-3- -oxabiciklo-/3,3,1/-nonán / XIV /	30 %
7.csucs: transz-2-hidroximetil-ciklo- hexanol / VIIa /	35 %
8.csucs: nem azonosított	15 %

A transz-1,3-dioxadekalin / IX / termelés az át-
alakult ciklohexénre számítva 40,5 %.

D. Jégecetes közegben végrehajtott addíció

20,5 g (0,68 mol) paraformaldehid 80 ml jégecet és 0,6 ml cc. H_2SO_4 elegyéhez 50 $^{\circ}\text{C}$ -on 1 óra alatt becsepegtetünk 41 g (0,5 mol) ciklohexént, utána 2 órán át 70 $^{\circ}\text{C}$ -on kevertetjük. Lehűlés után mossuk 2 x 75 ml vízzel, 2 x 50 ml telített NaHCO_3 oldattal, majd szárítjuk Na_2SO_4 -on és desztilláljuk.

Visszanyert ciklohexén: 10 g

Vákuumdesztilláció:

- | | | |
|--------------------|----------------------------|---------|
| 1. frakció: 19 g | - 100 $^{\circ}\text{C}$ / | 40 Hgmm |
| 2. frakció: 19,5 g | - 110 $^{\circ}\text{C}$ / | 5 Hgmm |

Gyantás maradék: 3,5 g

Gázkromatográfiás vizsgálat (IV. melléklet):

1. frakció: 4 m PEG kolonna, 160 $^{\circ}\text{C}$

- | | |
|---|------|
| 1.csucs: c-hexanolacetát / IIIb / | 3 % |
| 2.csucs: cisz-3-oxabicyklo-/4,3,0/-
-6-nonén / XIV / | 10 % |
| 3.csucs: nem azonosított | 4 % |
| 4.csucs: 3-acetoximetil-ciklohexén
/ VIIb / | 30 % |
| 5.csucs: transz-1,3-dioxadekalin
/ IX / | 47 % |

6.csucs:	3-hidroximetil-ciklohexén	
	/ VIIa /	6 %
2. frakció:	4 m PEG kolonna, 180 C°	
7.csucs:	transz-9-acetoxi-cisz-3-	
	-oxabiciklo-/3,3,1/-nonán	
	/ XIIb /	24 %
8.csucs:	transz-6-acetoxi-cisz-	
	-3-oxabiciklo-/4,3,0/-nonán	
	/ XIIIb /	3 %
9.csucs:	transz-2-acetoximetil-	
	-ciklohexilacetát / VIIIc /	66 %
10.csucs:	transz-2-hidroximetil-ciklo-	
	hexilacetát / VIIIb /	7 %

E. HCl jelenlétében végrehajtott addíció

90 g formalinoldatban (1 mol CH_2O) hűtés közben elnyeletünk 36,5 g (1 mol) HCl gázt. 20 g ZnCl_2 -ot viszünk az oldatba, majd keverés és jeges hűtés közben 2 óra alatt becsepegtetünk 82 g (1 mol) ciklohexént, majd még 2 órán át kevertetjük szobahőmérsékleten. Elválasztás után a szerves fázist 3 x 80 ml 10 %-os NH_4OH oldattal,

majd vízzel mossuk. Na_2SO_4 -on szárítjuk és desztilláljuk.

Visszanyert ciklohexén: 20 g

Vákuumdesztilláció:

1. frakció: 41 g - 100 °C/3 Hgmm

2. frakció: 40 g 120-170 °C/3 Hgmm

A második frakciót oldjuk 100 ml metanolban.

2 csepp cc. H_2SO_4 -at teszünk hozzá, lassu ütemben kidesztillálunk, miközben a MeOH-t pótoljuk.

Kb. 2 óra múlva az oldószert ledesztilláljuk és a maradékot vákuumdesztilláljuk: 28 g, fp: 72-76 °C/ 4 Hgmm

Gyantás maradék 12 g összes desztillátum 69 g

Gázkromatográfiás vizsgálat (V.melléklet):

4 m PEG kolonna, 180 °C

1.csucs: ciklohexilklorid / IV /	3 %
2.csucs: ciklohexanol / IIIa /	1 %
3.csucs: cisz-3-oxabiciklo-/4,3,0/- -6-nonén / XIV /	5 %
4.csucs: transz-1,3-dioxadekalin / IX /	19 %
5.csucs: 3-hidroximetil-ciklohexén / VIIa /	2 %

6.csucs:	transz-9-klór-cisz-3-oxabicyklo-	
	-/3,3,1/-nonán / XV /	13 %
7.csucs:	transz-6-klór-cisz-3-oxabicyklo-	
	-/4,3,0/-nonán / XVI /	8 %
8.csucs:	} nem azonosított	12 %
9.csucs:		
10.csucs:		
11.csucs:	transz-2-klór-ciklohexil-	
	karbinol / Xa /	30 %
12.csucs:	transz-9-hidroxi-cisz-3-oxa-	
	bicyklo-/3,3,1/-nonán / XIIa /	3 %
13.csucs:	transz-6-hidroxi-cisz-3-oxabicyk-	
	lo-/4,3,0/-nonán / XIIIa /	2 %
14.csucs:	transz-2-hidroximetil-ciklohexa-	
	nol / VIIIa /	2 %

F. Acetilklorid jelenlétében végbemenő addíció

20,5 g (0,68 mol) paraformaldehid és 54 g acetilklorid hűtött és kevert elegyéhez 3 g vízmentes ZnCl_2 -ot teszünk. A reakció heves hőfejlődés közben lejátsozódik. A lehűlt reakcióelegyhez 60 ml CS_2 -ot teszünk, majd 1 óra alatt szobahőmérsékleten 41 g (0,5 mol) ciklohexént cse-

pegtetünk hozzá, majd még 4 órát kevertetjük. A reakcióelegy besötétedik, a reakcióedény falán tekintélyes mennyiségű gyantás termék válik ki. A reakcióelegyet mossuk vízzel, majd CaCl_2 -on szárítjuk, az oldószert ledesztilláljuk.

Visszanyert ciklohexén: 15 g.

A nyers terméket vákuumdesztilláljuk 7 Hgmm-en 100°C -ig

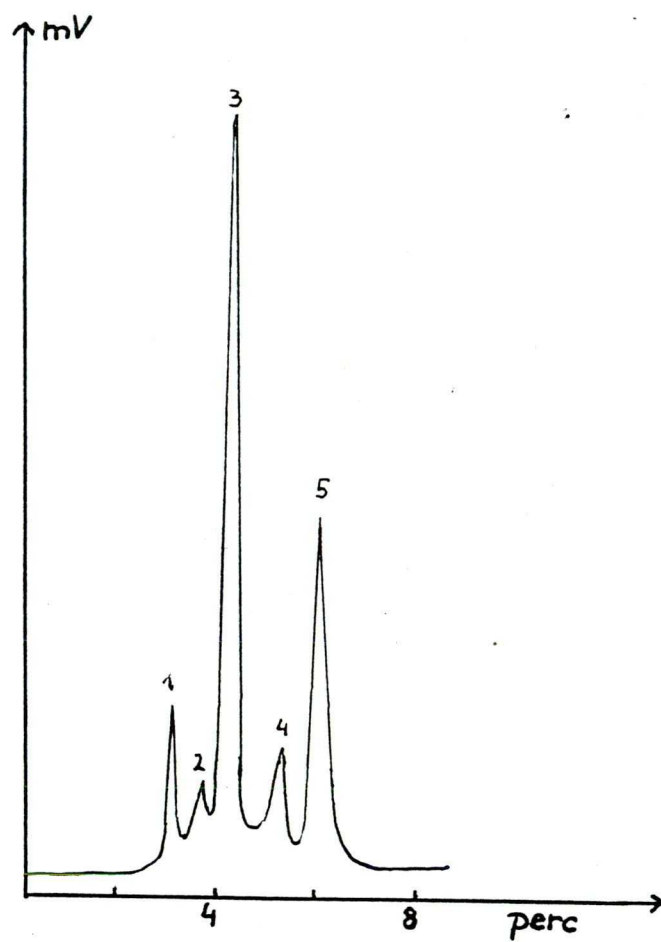
Gyantás maradék: 20 g

Gázkromatográfiás vizsgálat (VI. melléklet):

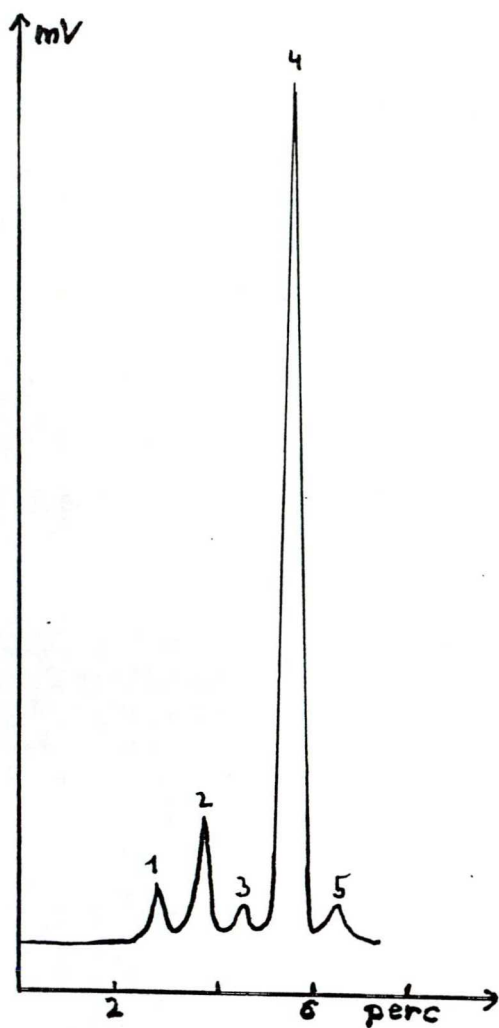
4 m PEG kolonna, 165°C .

1.csucs:	ciklohexilklorid / IV /	1 %
2.csucs:	ciklohexanolacetát / IIIb /	1 %
3.csucs:	ciklohexil-metil-ke-ton / V /	1 %
4.csucs:	3-acetoximetil-ciklohexén / VIIb /	1 %
5.csucs:	transz-1,3-dioxadekalin / IX /	1 %
6.csucs:	} nem azonosított	8 %
7.csucs:		
8.csucs:	transz-9-klór-cisz-3-oxabicik- 10-/3,3,1/-nonán / XV /	21 %
9.csucs:	2-klórciklohexil-metilketon / VI /	2 %

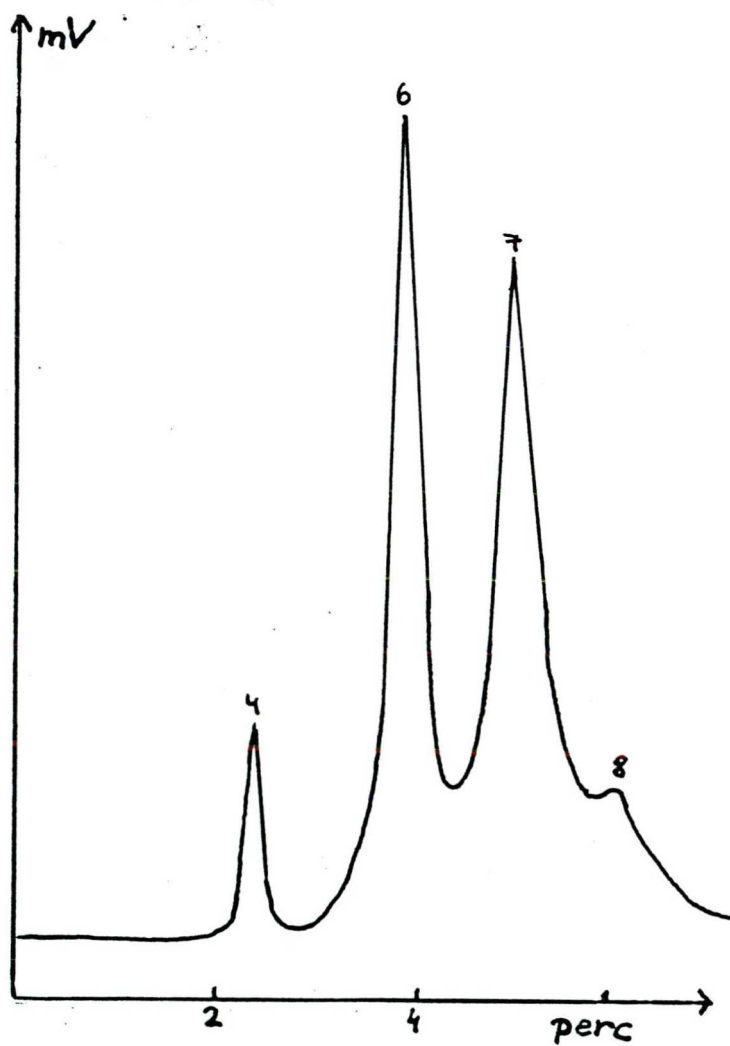
10.csucs:	transz-6-klór-cisz-3-oxabicyklo-	
	-/4,3,0/-nonán / XVI /	16 %
11.csucs:	transz-klórmetil-ciklohexil-	
	acetát / XI /	2 %
12.csucs:	transz-9-acetoxi-cisz-3-oxa-	
	bicyklo-/3,3,1/-nonán	
	/ XIIb /	7 %
13.csucs:	transz-2-klór-ciklohexil-	
	karbinolacetát / Xb /	29 %
14.csucs:	transz-2-acetoximetil-ciklo-	
	hexilacetát / VIIIc /	10 %



1. melléklet

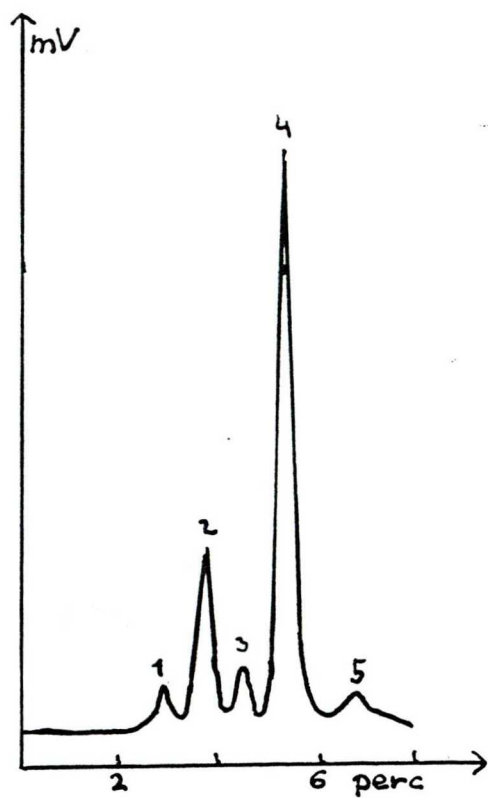


1. frakció

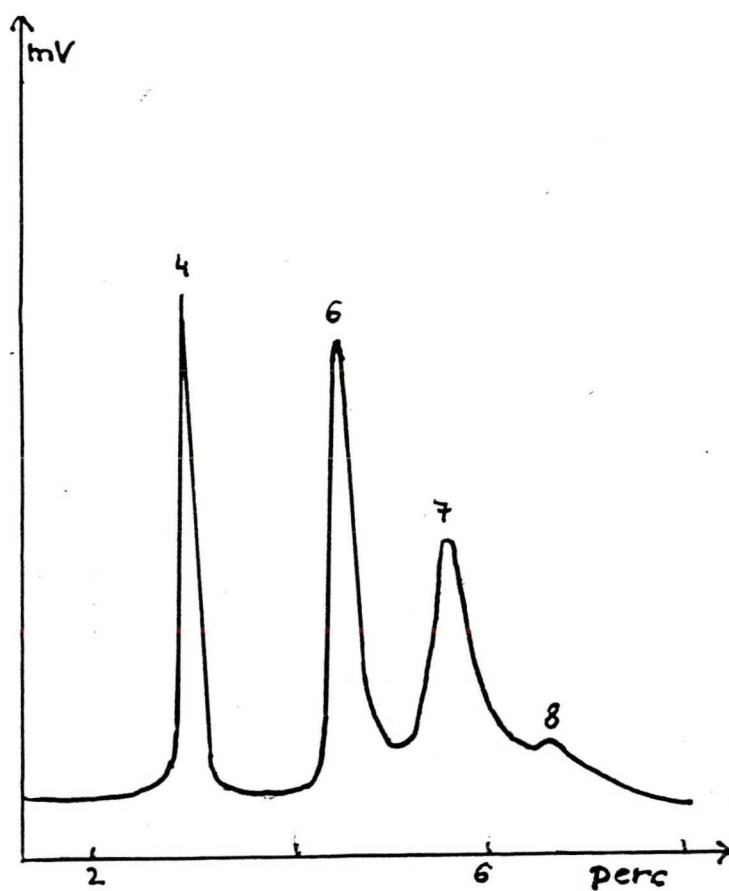


2. frakció

II. melléklet

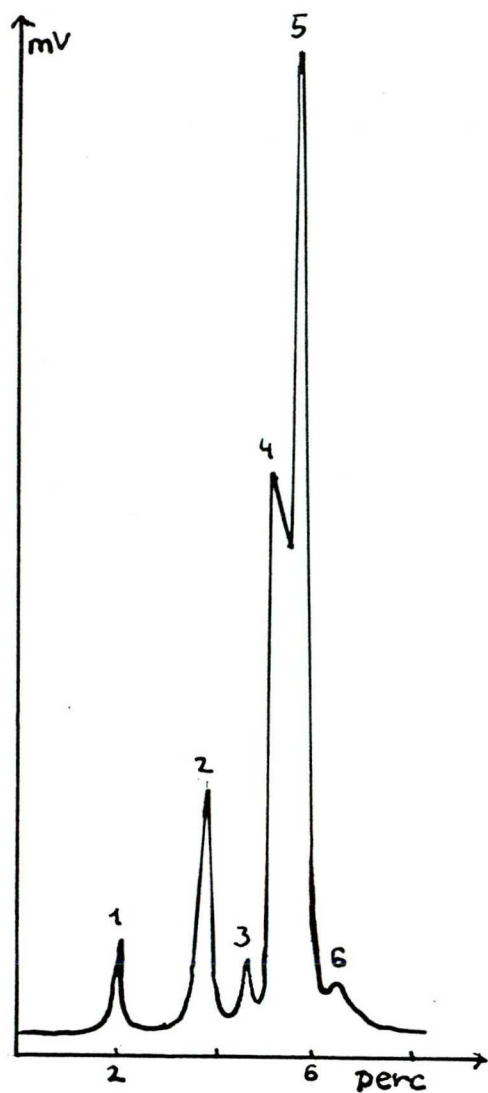


1. frakció

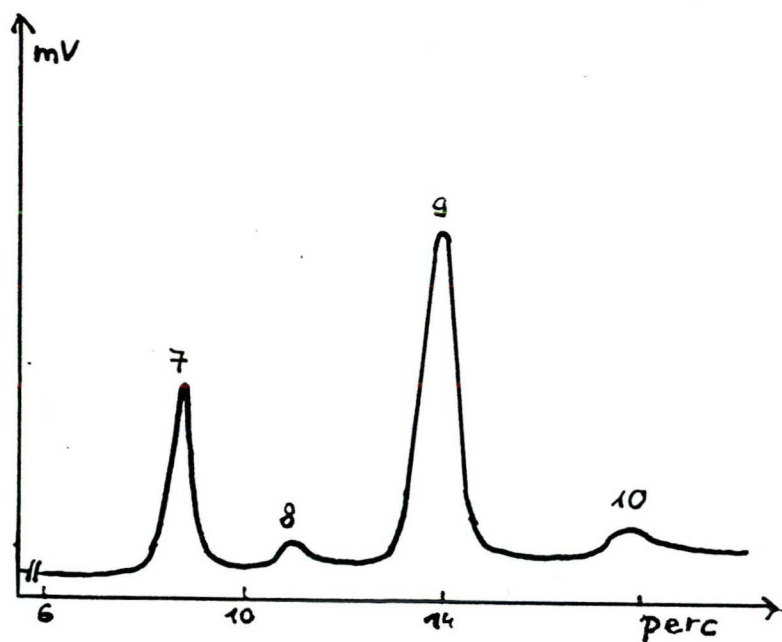


2. frakció

III. melléklet

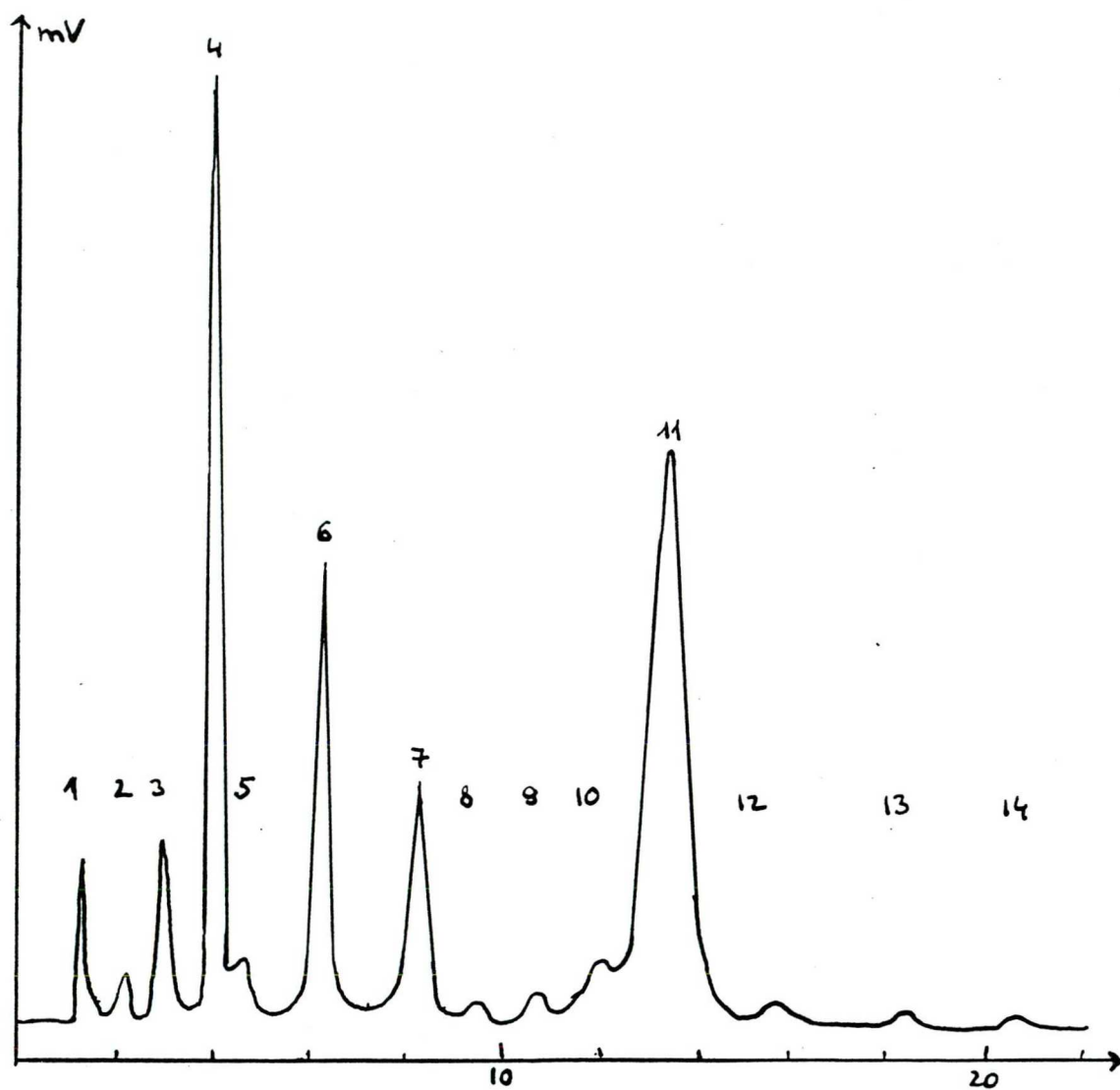


1. frakció

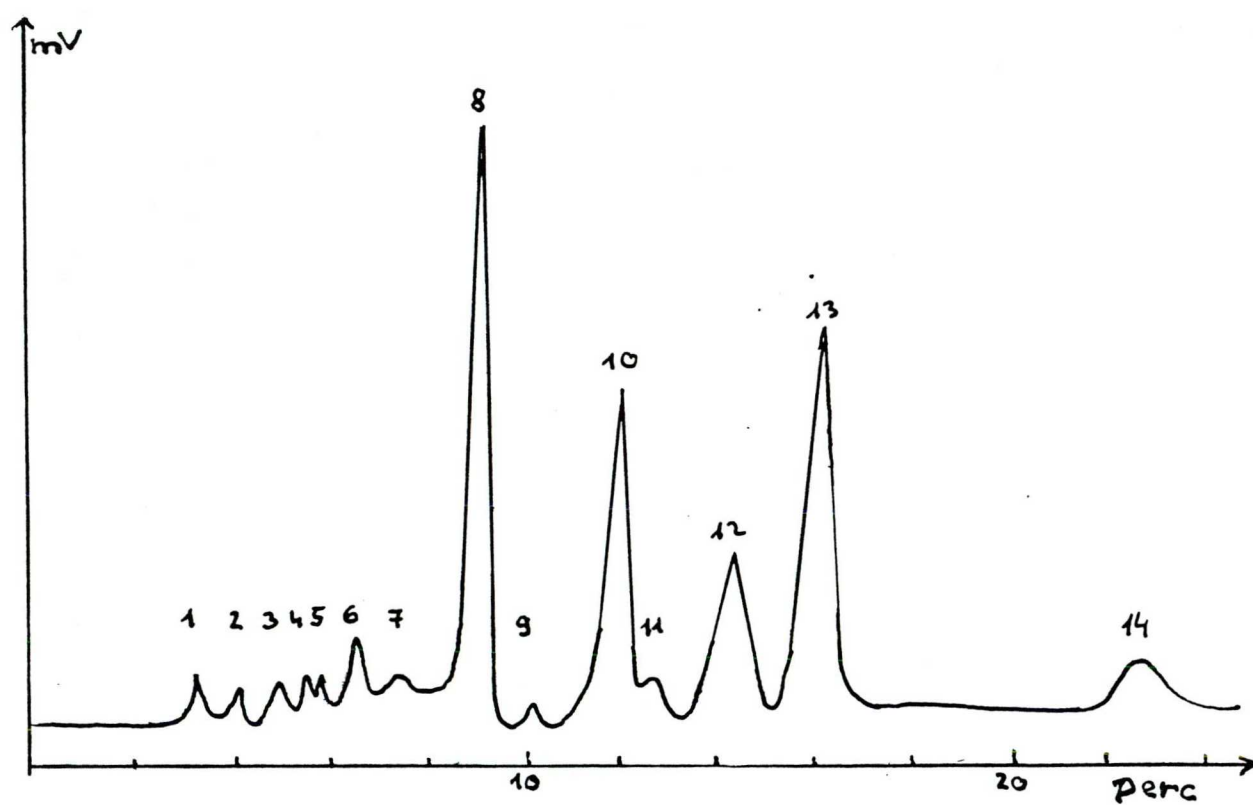


2. frakció

IV. melléklet



V. melléklet



VI.melléklet

ÖSSZEFOGLALÁS

1./ Vizsgálat alá vettük a ciklohexén Prins-reakcióját ötféle körülmények közt, az egyes termékek százalékos mennyiségét gázkromatográfiás kiértékeléssel megállapítottuk.

2./ Táblázatos összefoglalást adtunk a ciklohexén Prins-reakciójával foglalkozó kísérletekről, feltüntetve a körülményeket, a reakciótermékeket és azok százalékos mennyiségét.

3./ Rövid áttekintést adtunk a folyamat mechanizmusának fejlődéséről.

4./ Watanabe (9) módszerével elvégzett termikus addicionál új termékként mutattuk ki a ciklohexanolacetátot / IIIb / és a cisz-3-oxabicyclo-/4,3,0/-6-nonént / XIV /. Ez utóbbi vegyület metanolban végzett savkatalizálta átészterezésnél 3-hidroximetil-ciklohexénné / VIIa / alakult át.

5./ Olyan kísérleti körülményeket kísérleteztünk ki vizes közegű addicionál, amely

a transz-1,3-dioxadekalin / IX / termelését jelentős mértékben emeli az eddigi eredményekhez képest. A kísérleteknél mint új katalizáló ágenszt használtuk a Varion KS műgyantát.

6./ Blomquist és Wolinsky (22) módszerével elvégzett jégecetes közegű addíciónál a már ismert termékek mellett 3-hidroximetil-ciklohexént / VIIa /, transz-2-hidroximetil-ciklohexilacetátot / VIIIb /, valamint cisz-3-oxabiciklo-/4,3,0/-6-nonént / XIV / mutattunk ki. A / VIIa / és / VIIIb / jelenléte újabb bizonyíték a jelenleg elfogadott mechanizmusra.

7./ HCl jelenlétében végrehajtott addíció termékeit azonosítottuk és eredményeinket összehasonlítottuk a szovjet kutatók (27) eredményével. A már általuk is azonosított termékeken kívül 3-hidroximetil-ciklohexént / VIIa /, transz-2-hidroximetil-ciklohexanolt / VIIIa / és cisz-3-oxabiciklo-/4,3,0/-6-nonént mutattunk ki.

8./ Azonosítottuk az acetilklorid jelenlétében végbemenő Prins-reakció termékeit, amelyet még részleteiben nem vizsgáltak. 8 tipi-

kusan Prins-reakcióban keletkező anyagot azonosítottunk. Egy lehetséges mechanizmust adtunk a melléktermékek képződéséhez vezető reakcióhoz. Megállapítottuk, hogy a vizsgált körülmények közt a reakció határfoka rossz, épp ezért ez az átalakulás további vizsgálatokat igényel.

9./ Az eddigi közlemények és saját kísérleti eredményeink alapján vizsgálat alá vettük az elfogadott reakciómechanizmust, megállapítva annak helyességét. A reakció protonált formaldehid / IIa / vagy formaldehid-származék / IIb,c,d / ciklohexén / I / polarizálható kettős kötésére irányuló támadásával indul, a kialakult három-centrumu, nem klasszikus karbonium kation / XXa, b, c, d, e / két irányban stabilizálódhat:

- külső vagy molekulán belüli nukleofil csoport stabilizálja az átmeneti állapotot és transz-1,3-bifunkciós vegyületek képződnek / VIIa, b, c; IX; Xa, b; XI /,
- proton leadással telítetlen alkohol származék keletkezik / VIIa, b /.

A melléktermékek / XIIa,b; XIIa,b;

XIV, XV, XVI / keletkezését a / VIIa / vagy
/ VIIb / vegyületekből tudjuk levezetni.

I R O D A L O M

- (1) O. Kriewitz: Ber., 32, 57 (1899).
- (2) H.J. Prins: Chem. Weekblad, 14, 627 (1917)
J.Chem.Soc., 1918, 261.
- (3) L.A. Mikeska, E. Arundale: Chem.Rev.,
51, 505 (1952).
- (4) A.T. Blomquist, J. Wolinsky: J.Am.Chem.
Soc., 79, 4976 (1957).
- (5) C. Agami: Theses 1965.
- (6) G.C. Agami, Eh. Prévost: Compt. Rend.,
263, 153 (1966).
- (7) N.O. Brace: J.Am.Chem.Soc., 77, 4666
(1955).
- (8) B. Bochwic, J. Kapuscinski: Bull.Acad.
Polon. Sci., 12, 15 (1964).
- (9) S. Watanabe: Bull.Chem.Soc. Japan, 38,
1231 (1965).
- (10) C.D. Nenitzescu, V. Przemetzky: Ber.,
74, 676 (1941).
- (11) M. Hellin: Bull.soc.chim. France, 1963,
2722.

- (12) Kovács Ö., Kővári I.: Magyar Kémiai
Folyóirat, 70, 223 (1964).
- (13) Ö. Kovács, I. Kővári: Acta Chim., 48
147 (1966).
- (14) V.I. Isagulyants: Monomers, 72, 122
(1967).
- (15) E. Arundale, L.A. Mikeska: C.A. 39,
91 (1945).
- (16) G. Fodor, I. Tömösközi: Bull.soc.chim.
France, 1957, 357.
- (17) Y. Nishimura, T. Tanaka: Kogyo Kagaku
Zasshi, 69, 2285 (1966).
- (18) L.J. Dolby, M.J. Schwarz: J.Am.Chem.
Soc., 85, 47 (1963).
- (19) J. Matti: Bull.soc.chim. France /4/
51, 974 (1932).
- (20) Fr.Pat. 717912, c. 103 II. 771 (1932).
- (21) S. Olsen, H. Padberg: Z.Naturforsch.,
1, 448 (1946).
- (22) A.T. Blomquist, J. Wolinsky: J.Am.Chem.
Soc., 79, 6025 (1957).

- (23) E. Smissman, R.A. Mode: J.Am.Chem.Soc.,
79, 3447 (1957).
- (24) E. Smissman, D.T. Witiak: J.Org.Chem.,
25, 471 (1960).
- (25) L.J. Dolby: J.Org.Chem., 27, 2971 (1962).
- (26) R.R. Sauers, P.E. Sonnet: J.Org.Chem.,
29, 754 (1964).
- (27) N.P. Volynskii, A.B. Urin: Zhur.Org.
Khim., 2, 1043 (1966).
- (28) J. Colonge, H. Robert: Bull.soc.chim.
France, 1960, 463.
- (29) M. Descude: Compt. Rend., 132, 1568
(1901).
- (30) J.W. Baker: Nature, 161, 171 (1948).
- (31) C.C Price: Ind. Eng. Chem., 40, 257
(1948).
- (32) H.E. Zimmerman, J. English: J.Am.Chem.
Soc., 75, 2367 (1953).
- (33) G. Fodor, I. Tömösközi: Revue de
chimie, 7, 835 (1962).
- (34) D.H.R. Barton, R.C. Cookson: Quart.
Revs., 10, 44 (1956).



- (35) Kővári I.: Doktori disszertáció, Szeged
1963.
- (36) A. Arai, I. Ichikizahi: Bull.chem.soc.
Japan, 35, 818 (1962).
- (37) L.J. Dolby, M.J. Schwarz: J.Org.Chem.,
28, 1456 (1963).
- (38) N.P. Volynskii, A.B. Urin: Zhur.Org.
Khim., 5, 344 (1969).
- (39) T. Watanabe: Yakugaku Zasshi, 60, 445
(1960).
- (40) W.R. Longworth, P.H. Plesch: Proc.
Chem. Soc., 1958, 117
- (41) Kovács Ö., Tuba Z.: Magyar Kémiai
Folyóirat, 69, 37 (1963).
- (42) Tömösközi J., Fodor G.: Magyar Kémiai
Folyóirat, 64, 301 (1958).
- (43) S. Winstein, R. Glick: Tetrahedron, 3,
1 (1958).
- (44) D.S. Noyce, B.N. Bastian: J.Am.Chem.
Soc., 82, 1246 (1960).
- (45) K.C. Murdock, B.B. Angier: J.Am.Chem.
Soc., 84, 3758 (1962).

- (46) S. Winstein, L.L. Ingraham: J. Am. Chem. Soc., 70, 821 (1948).
- (47) L.J. Dolby, M.J. Schwarz: J. Org. Chem., 30, 3581 (1965).
- (48) V. Franzen, H. Krauch: Chem. Ztg., 79, 335 (1955).
- (49) M.J. Farberov: Dokl. Akad. Nauk., 116, 1005 (1956).
- (50) Tömösközi I.: Kandidátusi értekezés, Budapest, 1961.
- (51) J. Roberts, G.E. Kimball: J. Am. Chem. Soc., 59, 947 (1937).

Ezen a helyen mondok köszönetet Dr. Kovács Kálmán egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette az általa vezetett intézetben disszertációm elkészítését.

Köszönettel tartozom Dr. Bartók Mihály egyetemi docensnek a témaadásáért, az elméleti és gyakorlati tanácsaiért.

Köszönetet mondok Dávid József laboránsnak a kísérleti munka során nyújtott segítségéért.

