

Таблица 1

Т кип./мм, °С		n_D^{20}		d_4^{20}		MRD	
найд.	лит. дан. (1)	найд.	лит. дан. (1)	найд.	лит. дан. (1)	найд.	вычисл.
108/20	108/20	1,6010	1,6100	1,400	1,410	45,00	45,498

сумму загружаемого сырья, молярном соотношении олефин : альдегид—1 : 2, продолжительности реакции 10 час.

В результате тщательной вакуумной разгонки были выделены два стереоизомерных 4-фенил, 5-бром, 1,3-диоксана, физико-химические свойства которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Соединение	Соотн. (II): (I)		Т. кип./мм, °С		n_D^{20}		d_4^{20}	MRD	
	найд.	лит.	найд.	лит. дан. (1)	найд.	лит. дан. (1)	найд.	найд.	вычисл.
I	0,22	0,21	110—112/2	107/1,5	1,5580	1,5598	1,4700	53,2	53,846
II			132—134/1,5	128/1	1,5750	1,4950	1,4950	53,4	53,846

Цис-изомер (II) представляет легкокристаллизующуюся при стоянии жидкость (частично кристаллизуется на стенках холодильника при перегонке) с т. пл. 70—71°, литературные данные т. пл. 69,5—70 (5) и 75—76 (2).

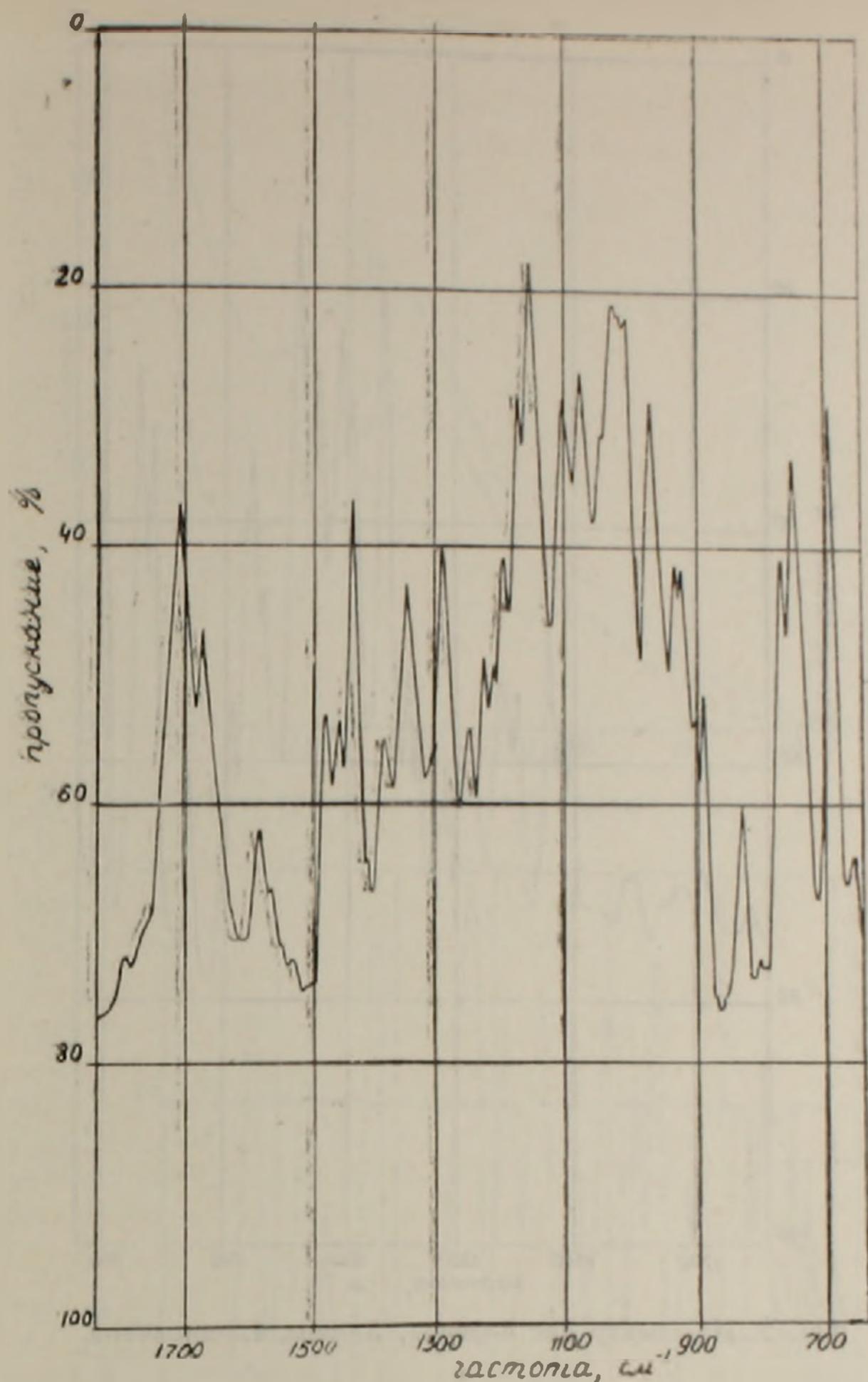
Мы предполагаем, что образование небольших количеств (II) можно объяснить присутствием цис-β-бромстирола в смеси с транс-β-бромстиролом (2), а также влиянием растворителя на стереохимию изучаемой реакции (4).

Для идентификации стереоизомерных 4-фенил, 5-бром, 1,3-диоксанов были применены спектрофотометрические (ИК и УФ) анализы.

Приведенные спектры (фиг. 1 и 2) характеризуются большим числом интенсивных полос в области 1200—900 $см^{-1}$, типичных для замещенных 1,3-диоксанов (6). В целом спектры идентичны, но в спектре транс-изомера появляются две полосы в области 1720—1650 $см^{-1}$ и полоса 970 $см^{-1}$, которые отсутствуют в спектре цис-изомера.

Как показывают работы Терада (2), достаточно надежно установить присутствие цис- и транс-изомеров замещенных 1,3-диоксанов можно по ультрафиолетовым спектрам. Интенсивность поглощения ультрафиолетового излучения транс-изомером гораздо больше, чем цис-. На фиг. 3 приведены ультрафиолетовые спектры (I) и (II) структур. Спектры получены на регистрирующем спектрофотометре фирмы Hitachi в области 210—360 $mμ$.

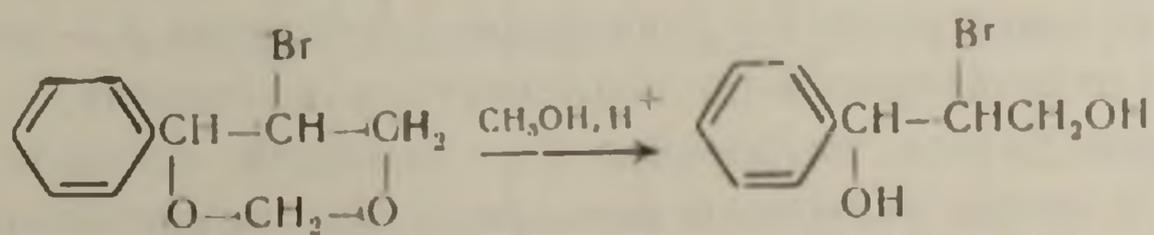
Растворитель—спектрально чистый изооктан. Концентрация транс-изомера 0,08975 г/л, цис—0,1510 г/л. Приведенные УФ-спектры пол-



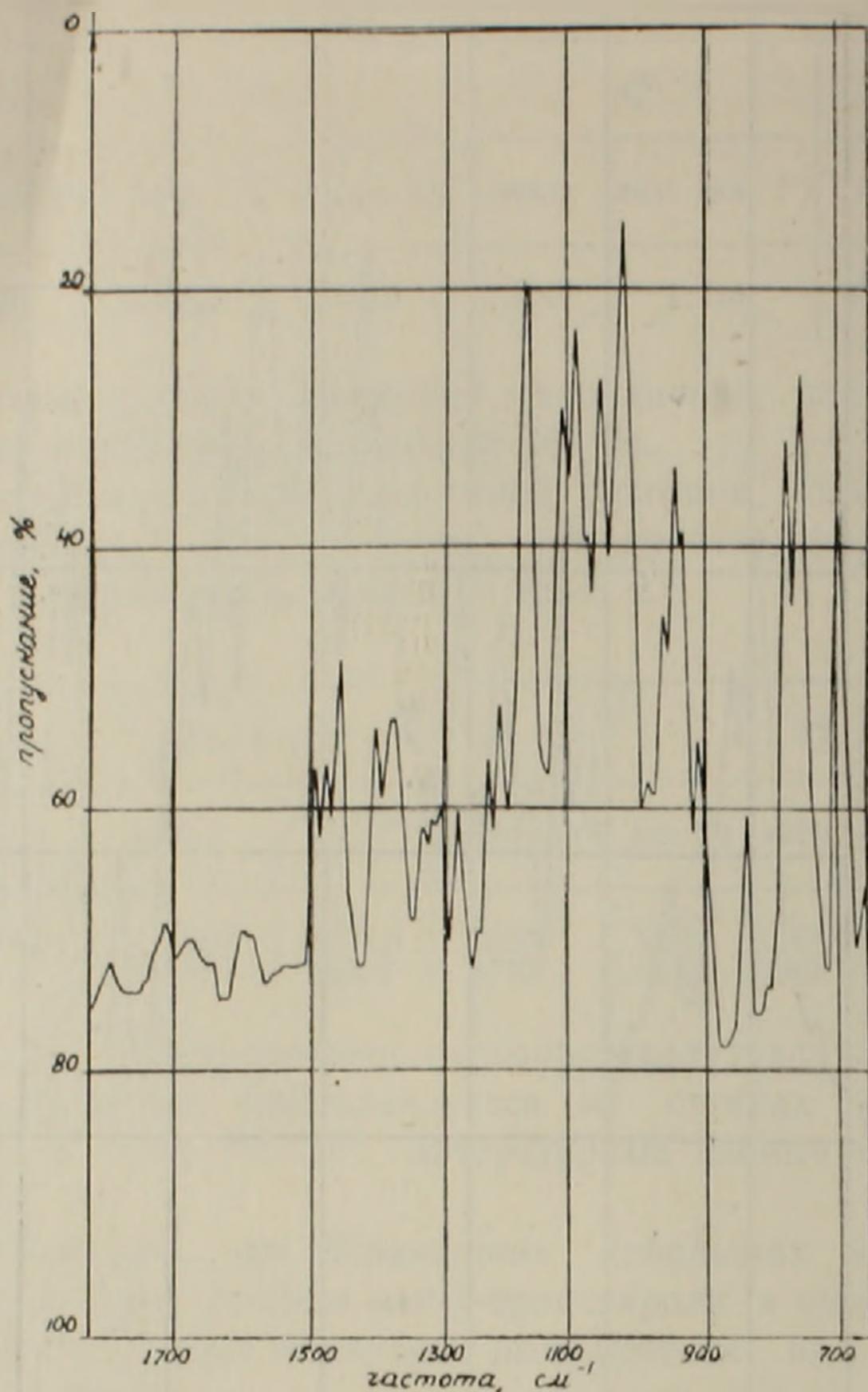
Фиг. 1. ИК-спектр транс 4-фенил, 5-бром, 1,3-диоксана.

ностью согласуются с данными (2) и подтверждают правильность выводов об образовании двух стереоизомерных 4-фенил, 5-бром, 1,3-диоксанов.

Метанолиз (I) и (II) дает соответствующие dl-трео (III) и dl-эритро (IV) 2-бром, 1-фенил, 1,3-пропандиолы. Метанолиз (I) и (II) проводился на сухой катионообменной смоле КУ-2 по известной методике (7)



После нескольких перекристаллизаций из серного эфира были получены (III) и (IV) (табл. 3).



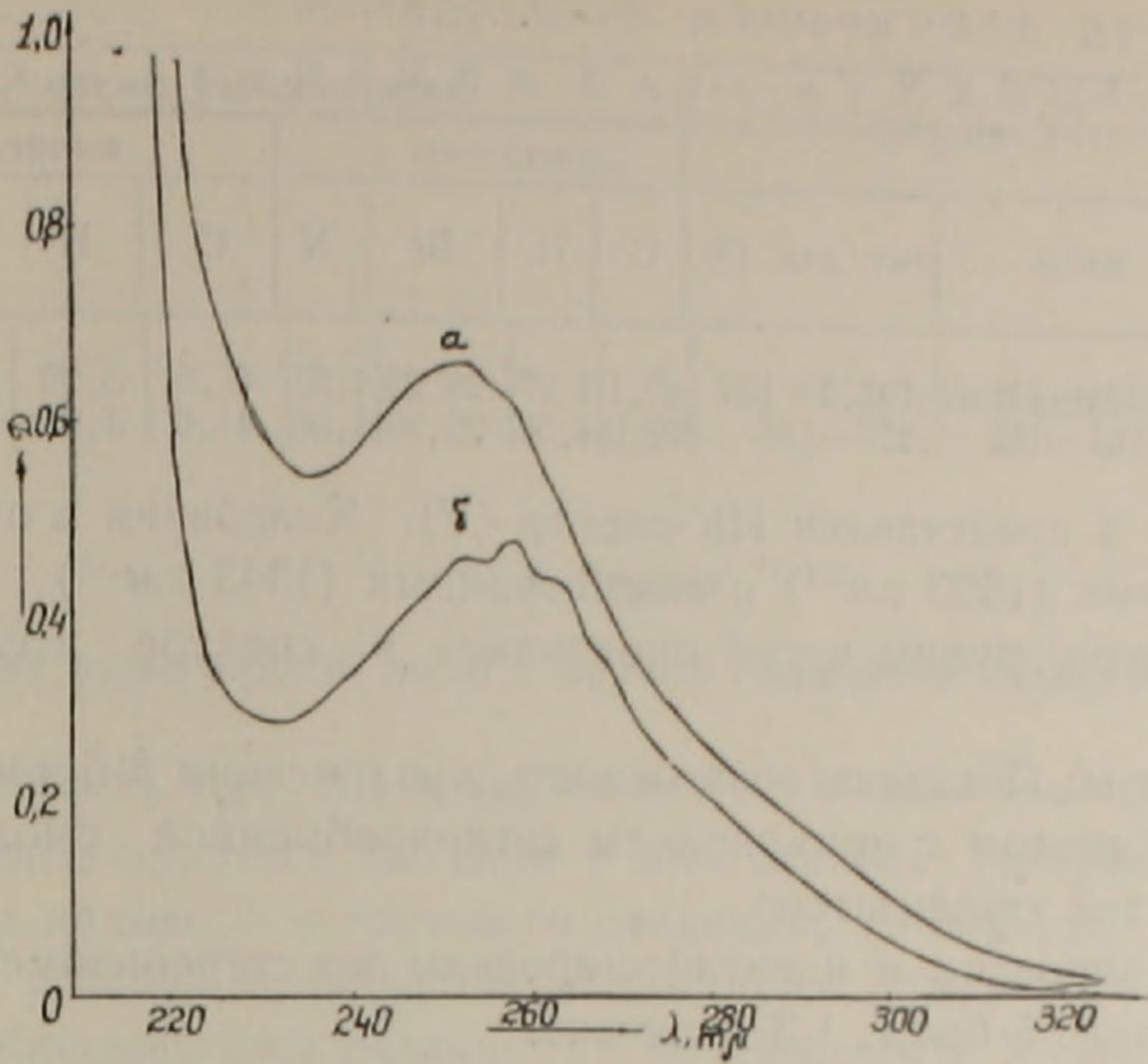
Фиг. 2. ИК-спектр цис 4-фенил, 5-бром, 1,3-диоксана.

Таблица 3

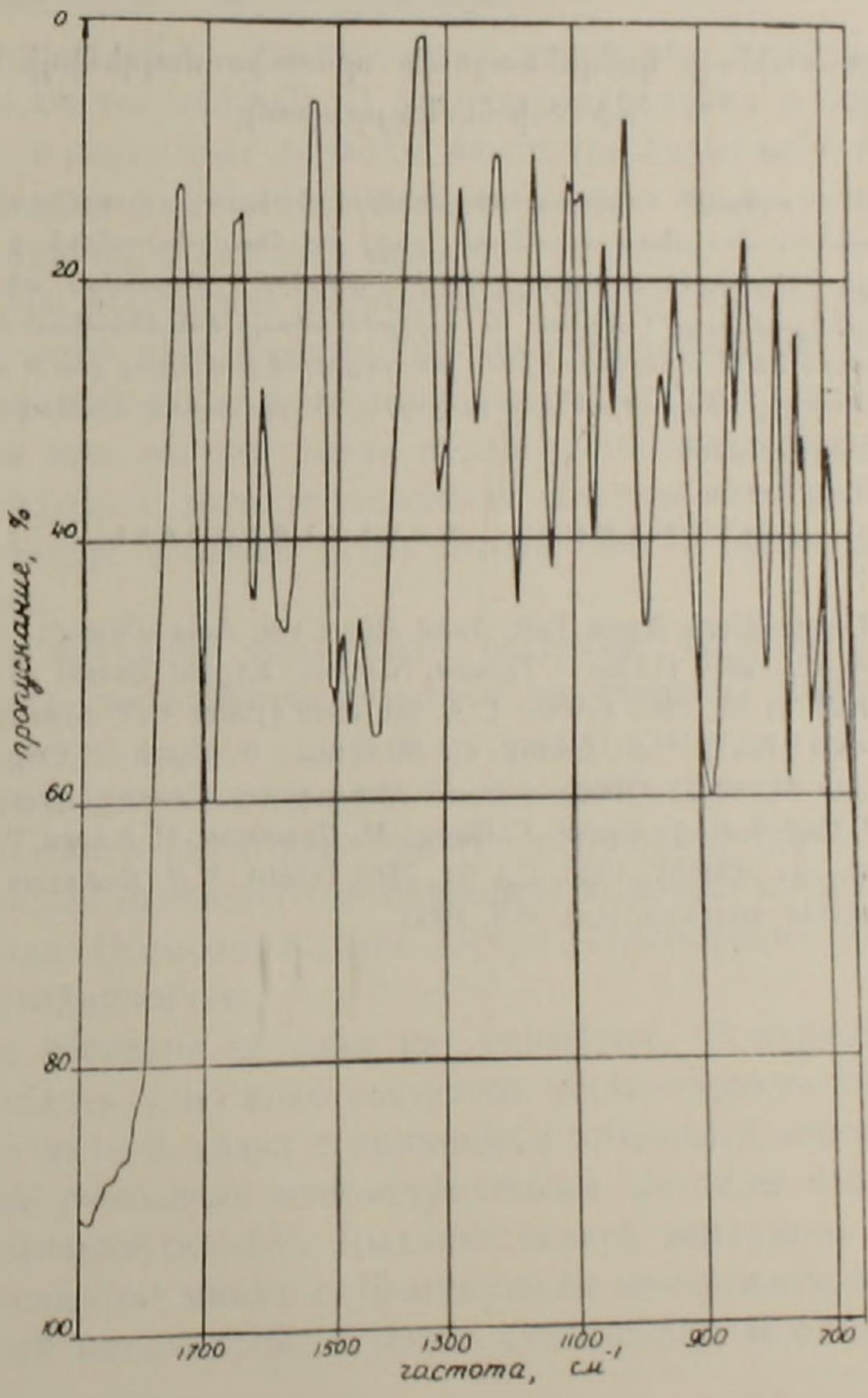
Соединение	Т. пл., °С		Элементарный состав, %						Гидроксильные числа, %	
	найд.	лит. дан. (²)	найдено			вычислено			найд.	выч.
			С	Н	Br	С	Н	Br		
III	54—55	62—63	47,2	5,06	33,9	46,8	4,8	34,55	12,1	14,7
IV	79—81	86—87	47,9	5,37	33,4	46,8	4,8	34,55	11,75	14,7

В литературе (^{1,2}) указывается, что нитрование (I) и (II) дает соответствующие изомерные 4 (-p-нитрофенил)-5-бром, 1,3-диоксаны (V) и (VI), резко отличающиеся по температурам плавления.

Нами проводилось нитрование (²) дымящей азотной кислотой (уд. вес 1,5) в среде уксусного ангидрида при температуре -5° . Полученный продукт представлял желтую, очень вязкую жидкость, которая через несколько дней при стоянии образовала кристаллы в виде звездочек (табл. 4).



Фиг. 3. УФ-спектры транс (а)-и цис (б) 4-фенил, 5-бром, 1,3-диоксанов.



Фиг. 4. ИК-спектр транс 4 (р-нитрофенил)-5-бром, 1,3-диоксана.

Соединение	Выход % теор.	Т. пл., °С		Элементарный состав %							
		найд.	лит. дан, (2)	найдено				вычислено			
				С	Н	Br	N	С	Н	Br	N
V	32	131—132	133,5—134	42,1	4,27	26,25	4,57	41,6	3,92	27,06	4,86
VI	25,2	151—152	157—158	42,9	4,56	25,96	4,56	41,6	3,92	27,06	4,86

На фиг. 4 представлен ИК-спектр (V). Колебания в области антисимметричных (1520 см^{-1}) и симметричных (1345 см^{-1}) валентных колебаний нитро-группы четко проявились в спектре исследуемого продукта (8).

В ы в о д ы: Показана возможность конденсации β -бромстирола с параформальдегидом с применением катионообменной смолы марки КУ-2 в качестве катализатора.

2. Синтезированы и идентифицированы два стереоизомерных цис- и транс 4-фенил, 5-бром, 1,3-диоксана.

Վ. Ի. ԻՍԱԿՈՒՆՅԱՆՅ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս, Վ. Բ. ՄԵՆԻՔՅԱՆ և Ջ. Գ. ԿՈՒՍՏԱՆՈՎԻՉ

β -Բրոմստիրոլի կոնդենսացումը պարաֆորմալդեհիդի հետ КУ-2-ի ներկայությամբ

Ֆորմալդեհիդի և ստիրոլի հալոիդառածանցյալների սեպիցիայի ուսումնասիրությունը ներկայացնում է տեսական մեծ հետաքրքրություն, քանի որ հնարավորություն է տալիս ճշտելու Պրինսի սեպիցիայի մեխանիզմի և ստերոսթիմիայի վերաբերյալ ընդունված տեսակները:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ β -բրոմստիրոլը կոնդենսանում է պարաֆորմալդեհիդի հետ կատիոնիդ КУ-2-ի ներկայությամբ առաջացնելով լավ ելքով դիս և տրանս 4-ֆենիլ-5-բրոմ-1,3-դիօքսան: Այդ միացությունները բնորոշվել են քիմիական եզանակով, ինչպես նաև սպեկտրալ սանայիդի միջոցով:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

- ¹ Մու-Լյու Տյու, Միսյու Խյան Կայ, Լաան Միսյու, Acta chimica sinica, № 1—3, 19—29 (1957); С.А. 52, 12870 (1958). ² Երադա, Nippon Kagaki Zasshi a) 81, 606 (1960); С.А. 56, 1446 (1962), б) 81, 1465 (1960); С.А. 56, 5949 (1962) ³ Լ. Բերնար, Tetrahedron Letters, 10, 499—504 (1964). ⁴ Լ. Դոլբու, С. Вулкинգ, Դ. Փրեյ, J. Org. chem, 31 (4), 1110—6 (1966); С.А. 64, 14053 (1966). ⁵ Վ. Մ. Իսաгуляни, Синтез душистых веществ Изд. АН АрмССР, 1947. ⁶ Բ. Լե Գոֆֆ, Դ. Փարկ, Մ. Դավիդсон, Մ. Էլլեն, Bull. soc. chim., 236 (1964). ⁷ Англ. пат. 824551, 1958. С.А. 54, 7563 (1960). ⁸ Լ. Բеллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. ИЛ, 1963.