

УДК 542.953+547.281.3+547.539.3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян

Конденсация α -бромстирола с параформаль-дегидом
 на катионите КУ-2

(Представлено 22/I 1968)

В литературе имеются указания, что α -бромстирол не реагирует с формальдегидом, вследствие стерического влияния атома Вг на двойную связь олефина (1, 2).

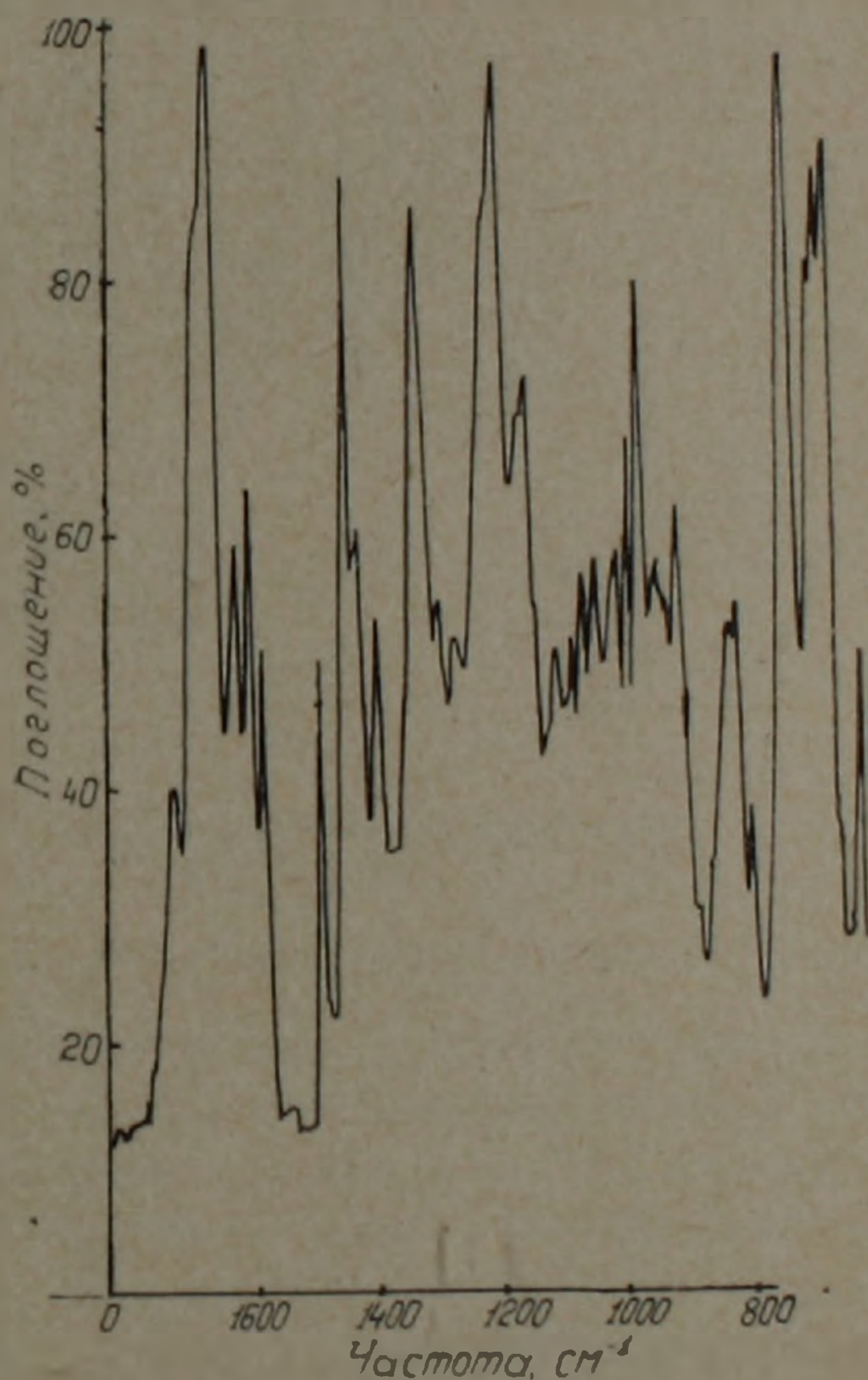


Рис. 1. ИК-спектр β -фенил β -пропионового альдегида.

Нами показано, что α -бромстирол взаимодействует с формальдегидом и дает различные продукты конденсации в зависимости от условий проведения реакции.

Исходный α -бромстирол (1) синтезирован по известной методике кипячением дибромстирола со спиртовым раствором NaOH (1). Свежеперегнанный α -бромстирол имел т. кип. 72—73/5, n_D^{20} 1,5875, d_4^{20} 1,4106.

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром вносились α -бромстирол, катионообменная смола КУ-2 (СОЕ 4,76 мг экв/г, влажность 2%) в количестве 50% на загружаемое сырье и р-диоксан в качестве растворителя. Реакция проводилась при температуре кипения растворителя в течение 10 час. По окончании опыта продукты реакции охлаждались до комнатной температуры и отделялись от катализатора фильтрованием. Фильтрат подвергался отгонке от растворителя под пониженным давлением, а затем—в вакууме.

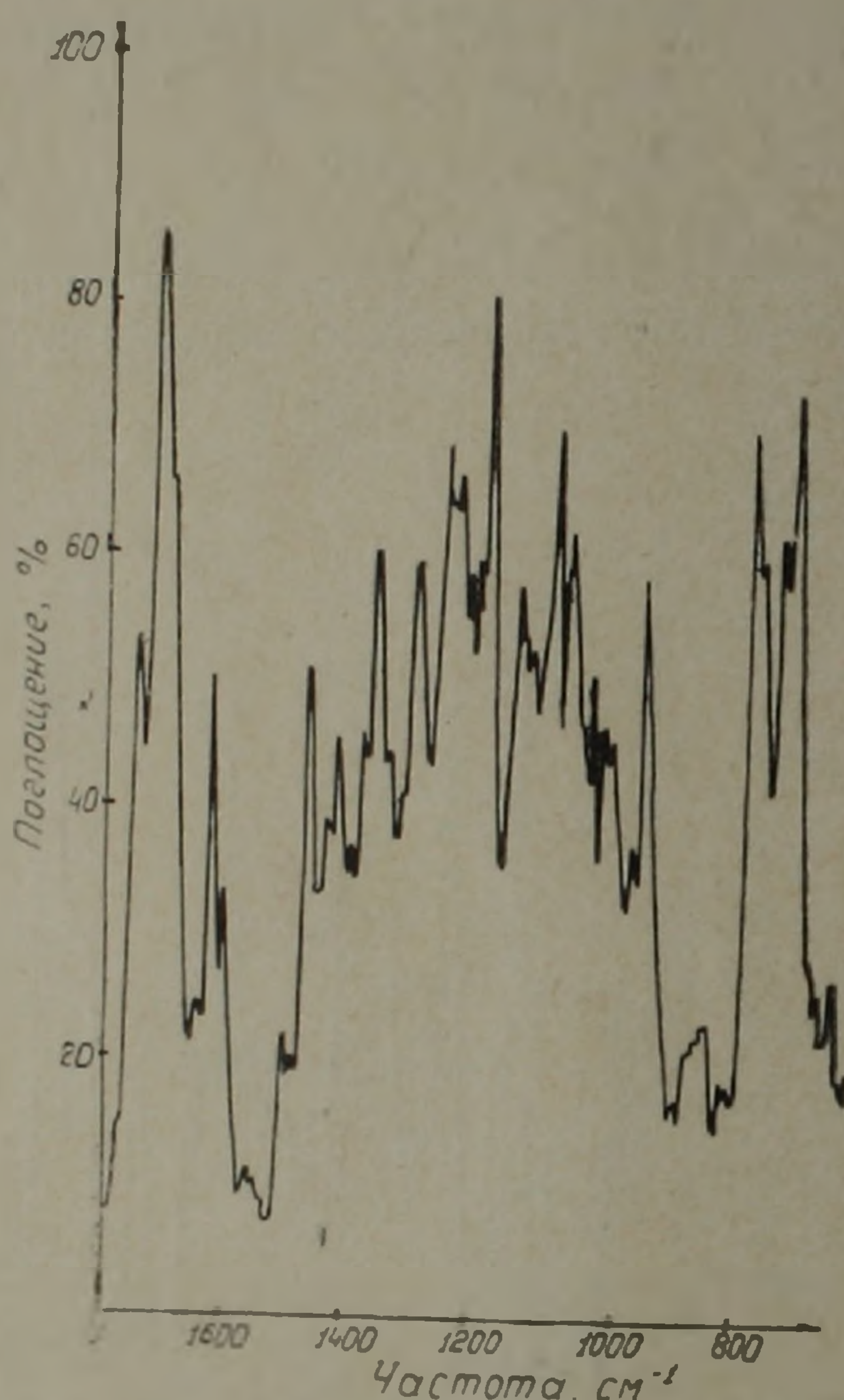


Рис. 2. ИК-спектр α -бромкоричного спирта.

При молярном соотношении олефин: формальдегид=1:2 были получены β -бром, β -фенил, пропионовый альдегид (II) и α -бром коричный спирт (III); с избытком же формальдегида (молярном соотношении 1:5) в качестве основного продукта реакции—4-фенил-4-бром-1,3-диоксан (IV). Физико-химические свойства синтезированных соединений представлены в табл. 1.

β -бром, β -фенил пропионовый альдегид (II) дает реакцию серебряного зеркала, т. пл. семикарбазона 131—132°C.

ИК-спектры синтезированных соединений снимались на двухлучевом спектрофотометре ИК-14 в области 2000—700 см^{-1} .

В целом спектры (II) (рис. 1) и (III) (рис. 2) идентичны. Основное отличие этих спектров обусловлено наличием двойной связи, которая в ИК-спектре (II) характеризуется полосами поглощения 1630 см^{-1} и 990—980 см^{-1} . Полосу в области 1700 см^{-1} в спектре (II) следует отне-

Таблица 1

Физико-химические свойства синтезированных соединений

Соединение	Выход, % теоретического	Т. кип. / м.м рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Элементарный состав, %						Гидр. числа, %	
					Найдено	Вычислено	найдено			вычислено			Найдено	Вычислено
							C	H	Br	Cr	H	Br		
II	27,6	120—122/8	1.5582	1.4429	47,6	47,995	51,20	4,36	36,7	50,72	4,25	37,5	—	—
III	29,3	143—144/8	1.5855	1.4623	48,6	49,078	51,13	4,32	36,9	50,72	4,25	37,5	7,03	7,98
IV	50,6	140,5—141 при 6	1.5723	1.4692	54,3	53,846	50,09	4,61	32,32	49,3	4,52	32,9		

сти к колебаниям связи $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{—H} \end{smallmatrix}$ (3). На рис. 3 приведен ИК-спектр (IV). В области $1250\text{—}950\text{ см}^{-1}$ наблюдается серия полос, характерных для 1,3-диоксанов (4).

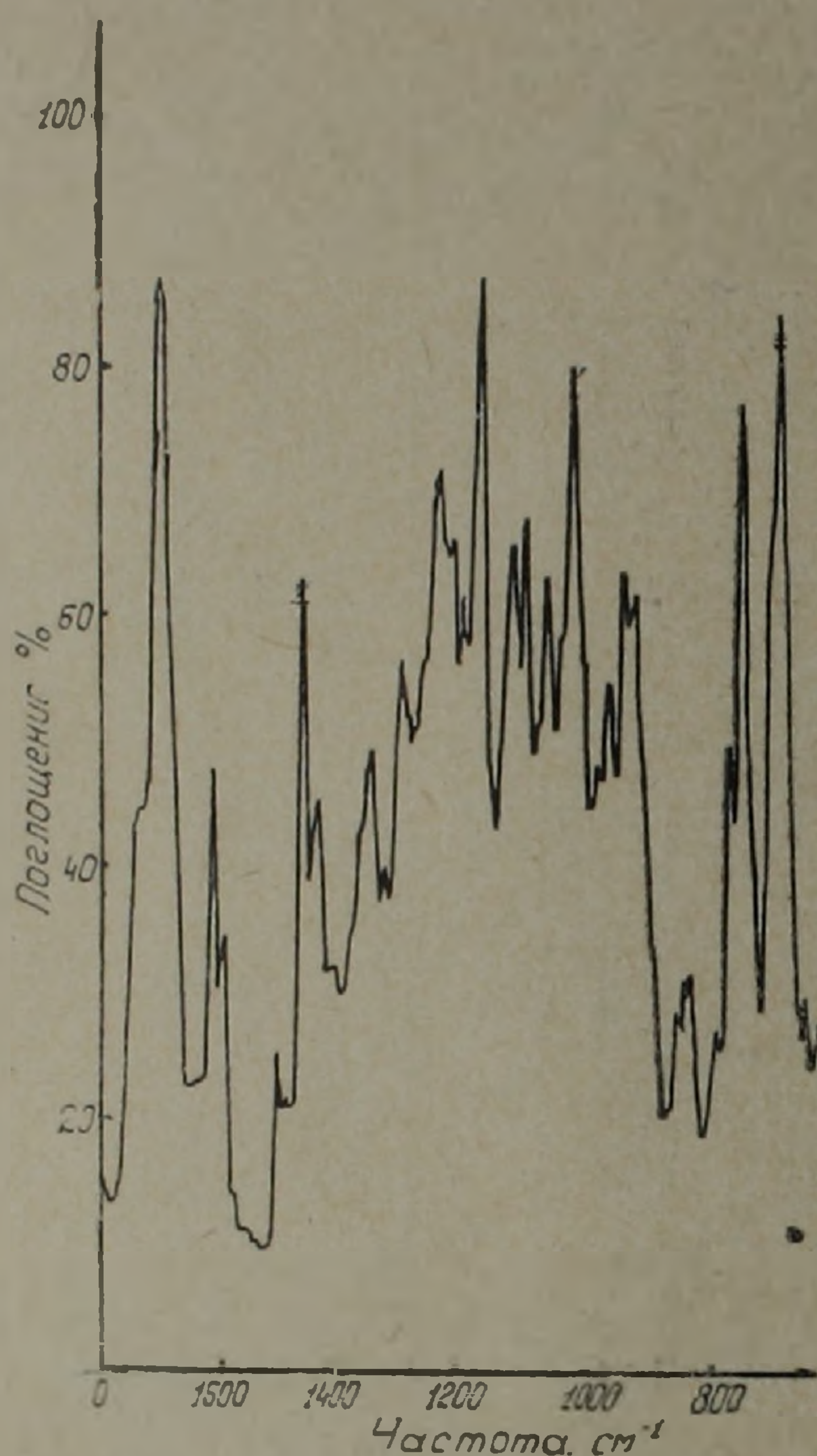
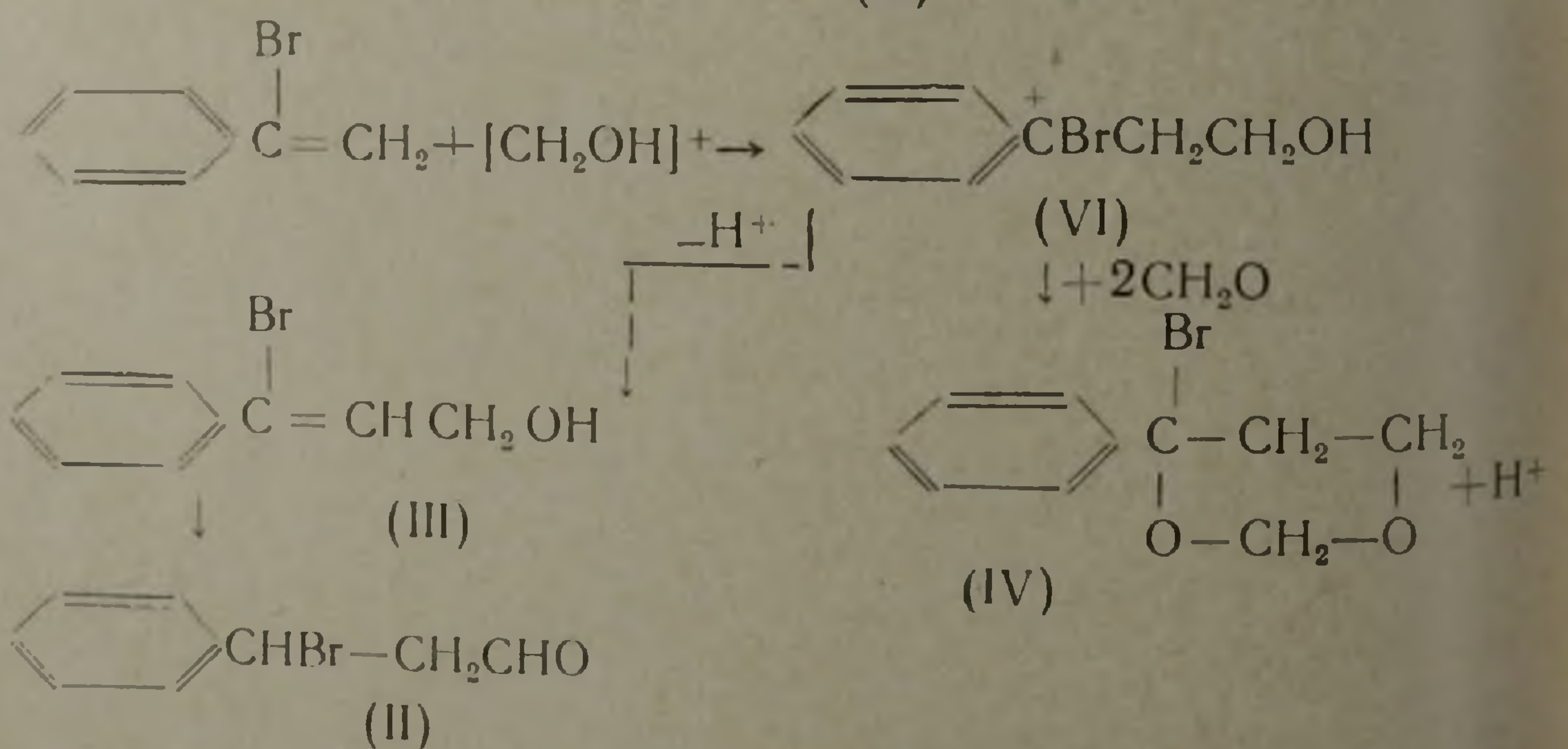
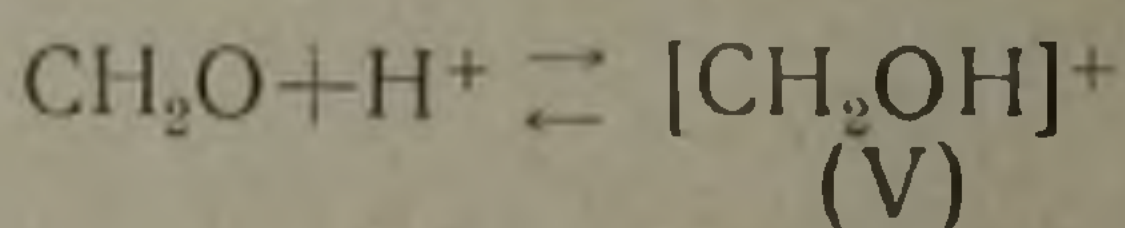


Рис. 3. ИК-спектр 4-фенил-4-бром-1,3 диоксана.



Предлагаемый механизм протекания изучаемой реакции согласуется с принятыми в настоящее время многими авторами представлениями о карбоний-ионном механизме реакции Принса (5–8). ●

Полагают, что реакция протекает через образование промежуточно-го карбониевого иона (VI), который образуется в результате электрофильного присоединения к поляризованной углерод-углеродной двойной связи оксиметилкарбониевого катиона (V), возникающего на начальной стадии из молекулы формальдегида под действием протона кислого катализатора. Согласно правилу Гофмана (9), происходит стабилизация карбониевого иона (VI) путем отрыва протона, в результате чего образуется ненасыщенный спирт (III), который в кислой среде изомеризуется во (II).

При проведении реакции в среде избытка формальдегида (VI) присоединяет вторую молекулу формальдегида с образованием (IV) и отщеплением протона.

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Վ. Ի. ԻՍԱԴՈՒԼՅԱՆՑ, Վ. Թ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

α -բրոմստիրոլի կոնդենսացումը պարաֆորմալդեհիդի հետ կատիոնիտ *ky*-2-ի ներկայությամբ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ կատիոնիտ *ky*-ի ներկայությամբ α -բրոմստիրոլը միանում է ֆորմալդեհիդի հետ առաջնորդելով, նայած ռեակցիայի պայմաններին β -բրոմ, β -ֆենիլ պրոպիոնալդեհիդ, α -բրոմդարչնաթթու, կամ 4-ֆենիլ-4-բրոմ-1,3-դիօքսան: Սինթեզված միացությունները բնորոշված են ֆիզիկոքիմիական հատկանիշներով և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի տվյալներով:

Առաջարկված է ուսումնասիրված ռեակցիայի մեխանիզմ, որը հիմնված է միջանկյալ կարբ-կատիոնի առաջացման վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А—Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- ¹ Beets, Drukker, Rec. trav. Chim. 72, 247 (1953). ² А. Араи, „Юки госэй кагаку“, 21, № 5, 329 (1963). ³ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. ⁴ R. Le Goff, G. Parc, M. Davidson, M. Hellin. Bull. soc. chim. 236 (1964). ⁵ E. Arandale, L. A. Mikeska, Chem. Revs., 51, 505, (1952). ⁶ C. C. Price, Mechanisms of Reactions of Carbon-Carbon Double bonds, (1963). ⁷ V. Franzen, H. Krauch. Chem. Ztg., 79, 335 (1955). ⁸ М. И. Фарберов, ДАН СССР, 110, № 6, 1005 (1956). ⁹ О. А. Румоз, Теоретические основы органической химии, изд. МГУ, 1954.