

УДК

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР В. И. Исагулянц, И. Е. Покровская,  
С. В. Хомко, А. Г. Шильникова, Н. А. Захарова

Конденсация камфена с формальдегидом в присутствии КУ-2

(Представлено 10/VII 1968)

Конденсация камфена с формальдегидом протекает, согласно Ватанабэ, с образованием 8-оксиметилкамфена и спиро-/2,2-диметил-норборнан-3,1'-(2',4'-диоксациклогексана)/, строение которых устанавливалось методом ИК-спектроскопии (<sup>1</sup>). Использование Ватанабэ в качестве катализатора хлорной кислоты—самой сильной из всех известных кислот,—ускоряет не только основную реакцию, но и побочные процессы, чем можно объяснить, по-видимому, относительно небольшой выход продуктов реакции (33%) (<sup>1</sup>) и значительное смолообразование. Известно, что катионит КУ-2 обладает более мягким каталитическим действием в ряду протонных катализаторов, поэтому представляется интересным изучение возможности его применения в качестве катализатора реакции Принса с терпенами (<sup>2</sup>). Принимая во внимание, что набухание зерен ионита, а, следовательно, и скорость диффузии в ионите, значительно зависит от типа растворителя (<sup>3</sup>), можно ожидать, что полярные растворители будут благоприятствовать

Таблица 1

Влияние растворителей на степень превращения камфена

Взято в реакцию, г		Условия		Получено, г		Степень превращения камфена, %	Выход продуктов от веса камфена, %
камфен	формальдегид	растворитель	температура °С	камфен	фр. 100—115,5		
28	24	Дихлорэтан	83	8,5	9,8	70	35
28	24	р-Диоксан	102	5,6	16,3	80	58,2
28	24	Толуол	110	25	1,25	10,7	4,5
28	24	Вода	95	3,5	19,1	87,5	68,2

реакции Принса, в которой переходное состояние более полярно, чем исходное (<sup>4</sup>). Действительно было отмечено заметное влияние растворителей на скорость реакции (табл. 1). Так, скорость конденсации

камфена с формальдегидом значительно повышается при добавлении воды, поэтому в дальнейшем конденсацию терпенов на катионите КУ-2 проводили с водным раствором формальдегида (36%-ным формалином). Условия: продолжительность опыта — 6 час., количество КУ-2 — 15% на смесь исходных реагентов.

Камфен в контролируемых условиях реакции (табл. 1) в результате перегруппировки Наметкина частично превращается в изоборнеол. Образование последнего не является неожиданным, так как известно, что катионно-обменные смолы являются эффективными катализаторами гидратации (3).

Анализ и разделение продуктов конденсации камфена с формальдегидом методом препаративной газожидкостной хроматографии показали, что основным направлением реакции является образование спиро-/2,2-диметилнорборнан-3, 1'-(2', 4'-диоксациклогексана)/, 8-оксиметилкамфена и его полуацетала.

Структура спиро-/2,2-диметилнорборнан-3, 1'-(2', 4'-диоксациклогексана)/ установлена превращением его в 8-оксиметилкамфен и подтверждена ИК-спектром. Соединения, содержащие 1,3-диоксановое кольцо в своей структуре, способны превращаться в соединения разных классов. Так, восстановлением (4) над медно-хромовым катализатором получили 3-оксиэтил-2,2-диметилнорборнан. Образование другого продукта реакции — 8-оксиметилкамфена может протекать через соответствующий 1,3-диол. Из литературных данных известно, что при комнатной температуре диол и диоксан образуются параллельно. Однако при более высоких температурах (95° в наших опытах) возможно их взаимопревращение (5).

В условиях реакции диол чрезвычайно легко дегидратируется до 8-оксиметилкамфена, который при взаимодействии с формальдегидом дает полуацеталь. Строение 8-оксиметилкамфена и его полуацетала подтверждено их превращением в камфенилон в результате озонолиза, что свидетельствует о сохранении терпенового остатка в продуктах реакции Принса с камфеном.

Таким образом, конденсация камфена с формальдегидом, катализируемая катионитом КУ-2, отличается более мягкими условиями протекания реакции, большей селективностью процесса по сравнению с гомогенными катализаторами применяемыми в этой реакции (1).

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником и термометром, помещали 28 г камфена, 67 мл 36%-го формалина, 10 г КУ-2 и перемешивали в течение 6-ти часов при температуре кипения реакционной смеси (95—97°C). После окончания реакции катионит КУ-2 отфильтровывали, а продукты реакции перегоняли с водяным паром. Из продуктов перегонки помимо исходных (т. кип. 30—40° при 5 мм, 3,5 г) выделяли изоборнеол (т. пл. п-нитробензоата — 129—130°, лит. данные (6): т. пл. п-нитробензоата — 131°C)

и фракцию с т. кип. 100—115° при 5 мм—19,1 г. Эта фракция, по данным хроматографического анализа, представляла собой сложную смесь продуктов реакции, которую не удалось разделить вакуумной перегонкой. Методом препаративной ГЖХ из фракции 100—115° при 5 мм выделены и идентифицированы:

1. 8-оксиметилкамфен,  $n_D^{20} = 1,4980$   $d_4^{20} = 0,9812$   $MR_D$  найдено—49,55; вычислено—49,66

Найдено %: С—79,08 Н—10,92  $C_{11}H_{17}OH$  вычислено, %: С—79,52, Н—10,84 3,5—динитробензоат: т. пл. 88—89°.

Лит. данные (1): т. кип. 100—105° при 5 мм,  $n_D^{25} = 1,5015$   $d_4^{25} = 0,9799$ . В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 3045, 1680  $cm^{-1}$  (тризамещенная двойная связь), 3625, 3470  $cm^{-1}$  (ОН-группа), 1362, 1391  $cm^{-1}$  (гем-диметильная группа).

2. Спиро-/2,2-диметилнорборнан-3,1-(2,4-диоксациклогексан)/,

$n_D^{20} = 1,4929$   $d_4^{20} = 1,0452$   $MR_D$  найдено—54,38 вычислено—54,30

Найдено %: С—73,59 Н—10,33.  $C_{12}H_{20}O_2$  вычислено, %: С—73,43 Н—10,27 лит. данные (1): т. кип. 103—105° при 2 мм,  $n_D^{25} = 1,4870$ ,  $d_4^{25} = 1,0303$

Характерный рисунок ИК-спектра в области 1200—900  $cm^{-1}$  и полосы поглощения при 1380 и 1367  $cm^{-1}$  свидетельствуют о наличии 1,3-диоксанового кольца и гем-диметильной группы в структуре данного соединения.

3. Полуацеталь 8-оксиметилкамфена,

$n_D^{20} = 1,5010$   $d_4^{20} = 1,0507$   $MR_D$  найдено—55,10 вычислено—54,85

Найдено %: С—73,81 Н—10,28  $C_{12}H_{20}O_2$  вычислено %: С—73,67. Н—10,27% ОН-групп—7,8 (по Церевитинову), вычислено—8,7%.

В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения при 3625, 3570, 3470  $cm^{-1}$  (ОН-группа), 1390, 1370  $cm^{-1}$  (гем-диметильная группа), 1160, 1040, 948  $cm^{-1}$  (—С—О—С—), 1680, 3045  $cm^{-1}$  (тризамещенная двойная связь).

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Վ. Բ. ԻՍԱԳՈՒԷՅԱՆՅ, Բ. Ե. ՊՕԿՐՅՎՍԿԱՅԱ, Ս. Վ. ԽՈՐԿՈՒ,  
Ա. Գ. ՇԻՆԻԿՈՎԱ, Ն. Ա. ԶԱԽԱՐՈՎԱ

Կամֆենի կոնդենսացումը ֆորմալդեհիդի հետ КУ-2-ի ներկայությամբ

Սույն աշխատանքում ցույց է տրված КУ-2-ի որպես կատալիզատորի ոգտագործման հնարավորությունը Պրինսի սեակցիայում նաև կամֆենի դեպքում: Ռեակցիայի հիմնական ուղղու-

Քլուններն են հանդիսանում սպիրո (2,2դիմեթիլնորբոնսոն-3,1'—(2',4'-դիօքսացիկլոհեքսանի, δ-օքսիմեթիլկամֆենի և վերջինիս կիսաացետալի առաջացումը, Վերջին միացությունը նրկարազրվում է առաջին անգամ: Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է ինչպես քիմիական ճանապարհով, այնպես էլ ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի տվյալներով:

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

- <sup>1</sup> Y. Watanabe, Nippon Kagaku Zasshi. 81, 827 (1960). <sup>2</sup> В. И. Исагуляни, С. В. Хомко, ЖПХ XL1, 665 (1968). <sup>3</sup> В. И. Исагуляни, М. Г. Сафаров, Авт. свид. СССР 547 841 (1963). <sup>4</sup> L. Dolby, J. Am. Chem. Soc., 27, 2971 (1962). <sup>5</sup> C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., 71, 2860 (1949). <sup>6</sup> Ph. S. Bailey, Chem. Ber. 88, № 6, 795 (1955).