ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XLIX 1969 5

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР В. И. Исагулянц,
В. Р. Меликян, М. А. Кукина

Об избирательной реакционной способности 4-винилциклогексена-1 в реакции Принса

(Представлено 7/VI 1969)

Конденсация олефинов с альдегидами является одним из простых и удобных методов получения замещенных 1,3-диоксанов (реакция Принса).

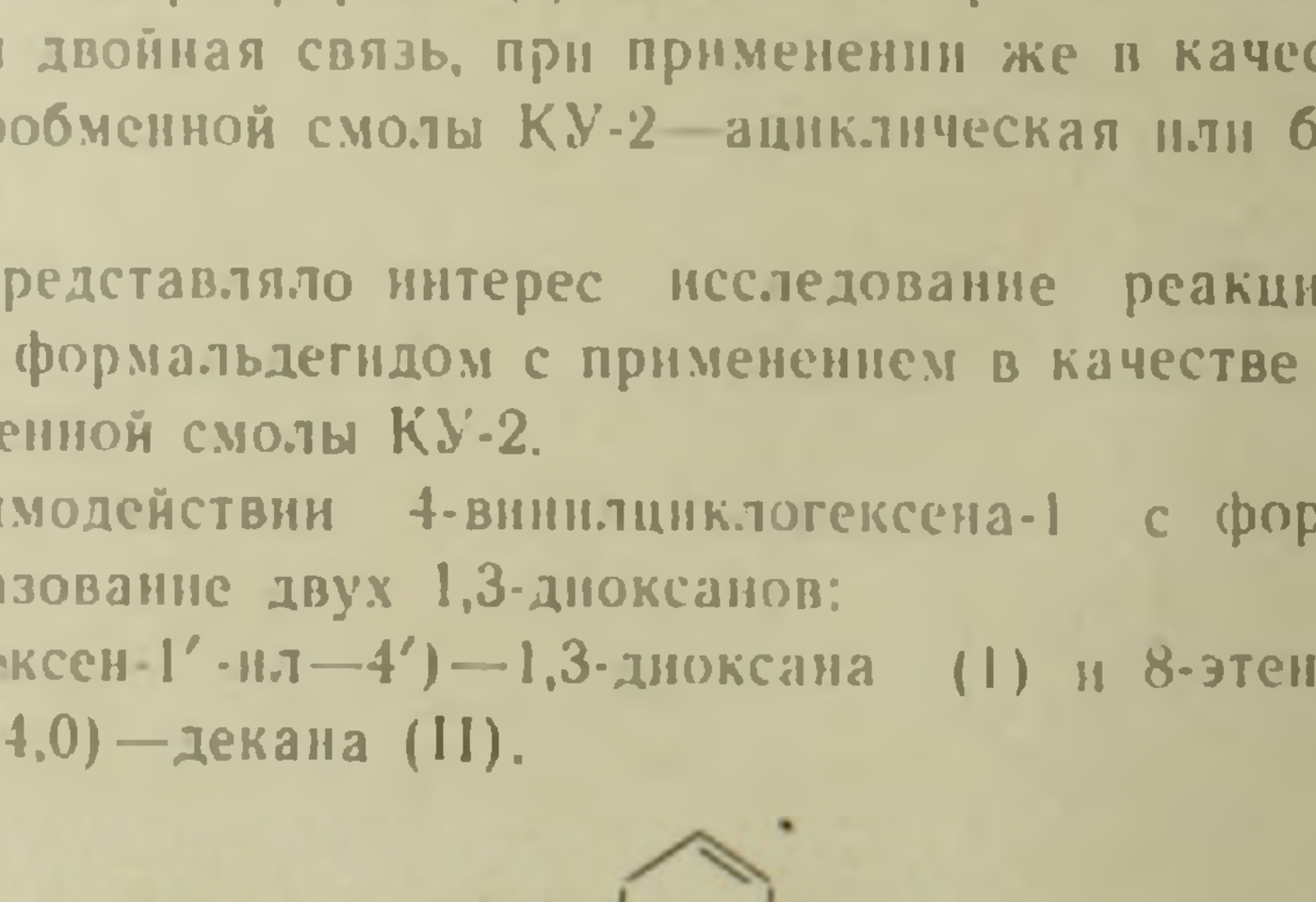
При изучении реакции Принса циклические олефины с ненасыщенными связями в цикле и боковой цепи служат удобными объектами для выяснения избирательной реакционной способности двойных связей в олефинах, которая в значительной степени зависит от природы катализатора.

Так, при взаимодействии дипентена с формальдегидом в присутствии серной ([1]) или фосфорной ([2]) кислот избирательно взаимодействует циклическая двойная связь, при применении же в качестве катализатора катионообменной смолы КУ-2—ациклическая или боковая двойная связь ([3]).

Поэтому представляло интерес исследование реакции 4-винилциклогексена-1 с формальдегидом с применением в качестве катализатора катионообменной смолы КУ-2.

При взаимодействии 4-винилциклогексена-1 с формальдегидом возможно образование двух 1,3-диоксанов:

4 (циклогексен-1′-ил—4′)—1,3-диоксана (I) и 8-этенил-2′,4′-диоксабицикло—(4,4,0)—декана (II).



I

II

Хроматографический анализ диоксановой фракции (т. кип. 88—90°С при 5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4848, d_4^{20} 1,0143, молекулярный вес: найд. 166, вычисл. 168, MR_D (найд.) 46,87, MR_D (вычисл.) 46,93, элементарный состав: найдено, % С—71,21, Н—9,59, вычислено, % С—71,50; Н—9,55) показал, что образуется смесь двух соединений в соотношении 1:6.

Хроматографический анализ проводился на хроматографе «Цвет». В качестве жидкой фазы применялся полиэтиленгликоль молекулярного веса 20000, нанесенный на хромосорб, длина колонки 2 *м*, диаметр 4 *мм*. Условия хроматографирования: температура 170°С, скорость подачи гелия 2 *мл/мин*.

Наличие 1,3-диоксанового кольца в соединениях (I) и (II) доказывалось при помощи ИК-спектров и метанолизом. В ИК-спектрах наблюдались интенсивные полосы поглощения в области 1200—900 *см*$^{-1}$ характерные для 1,3-диоксанового кольца.

В литературе указывается, что применение спектров комбинационного рассеяния для определения положения двойных связей в циклических олефинах основано на характеристичности следующих полос: 1660—1650 *см*$^{-1}$, что соответствует незамещенной двойной связи в шестичленном кольце, 1640 *см*$^{-1}$ — внециклической двойной связи [4].

Спектр РК снимался на стеклянном трехпризменном спектрографе ИСП-51*. Сравнение интенсивностей полос 1638 *см*$^{-1}$ ($I_1=12$) и 1660 *см*$^{-1}$ ($I_2=2$) в спектре КР дало основание предположить, что реакция в основном протекает по циклической двойной связи и соотношение соединений (I):(II) составляет 1:6, что хорошо согласуется с данными хроматографического анализа.

С целью выделения чистых соединений (I) и (II) диоксановая фракция подвергалась препаративному разделению по разработанной нами методике. Наибольшая эффективность деления достигнута при использовании в качестве жидкой фазы «реоплакса-400», представляющего собой эфир полиэтилен-гликоля и адипиновой кислоты с молекулярным весом 400, взятом в количестве 13% от веса твердого носителя. Степень чистоты выделенных соединений—97—99,4%.

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ, Վ. Ռ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Մ. Ա. ԿՈՒԿԻՆԱ

4-Վինիլցիկլոհեքսեն-1-ի բնտրողական ռեակցիոն ունակությունը Պրինսի ռեակցիայում

Օլեֆինների կոնդենսացումը ալդեհիդների հետ հանդիսանում է հարմար եղանակ տեղակալված 1,3-դիօքսաններ ստանալու համար (Պրինսի ռեակցիա)։

Սույն աշխատանքում ուսումնասիրված է 4-վինիլցիկլոհեքսեն-1-ի ռեակցիան ֆորմալդեհիդի հետ կատիոնիտ КУ-2-ի ներկայությամբ։ Ցույց է տրված, որ այդ դեպքում ռեակցիան տեղի է ունենում գերազանցապես ցիկլի կրկնակի կապի հաշվին։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *A. Arai*, Юки госей Когаки, 21, 329 (1963). [2] Watanabe, Nippon Kogagi Zasshi, 81, 931 (1960). [3] *В. И. Исагулянц, С. В. Хомко*, ЖПХ, XLI, 665 (1968). [4] *А. Х. Фрейдлин, А. Ф. Платэ, И. Ф. Жукова, Н. А. Беликова*, „Нефтехимия", 4, № 3, 382 (1964).

* Авторы выражают благодарность Е. Г. Трущелевой (МГУ) за снятие спектров комбинационного рассеяния.