

УДК 542.953

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

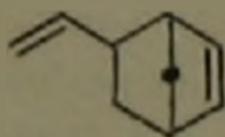
Академик АН Армянской ССР В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, В. В. Покровская

К вопросу о реакционной способности 5-винилбицикло-[2, 2, 1]-
 гептена-2 и 5-этилиденбицикло-[2, 2, 1]-гептена-2 в реакции Принса

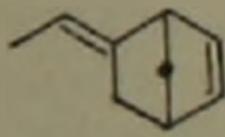
(Представлено 19/1 1972)

Изучение взаимодействия 4-винилциклогексена-1 с формальдегидом на катионообменной смоле КУ-2 показало, что реакция протекает преимущественно по циклической ненасыщенной связи (1).

Настоящая работа поставлена с целью выяснения направления реакции 5-винилбицикло-[2, 2, 1]-гептена-2 (I) и 5-этилиденбицикло-[2, 2, 1]-гептена-2 (II) с формальдегидом на катионите КУ-2.

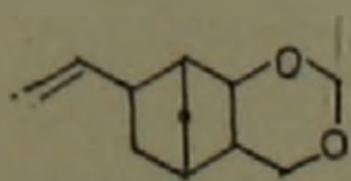


I

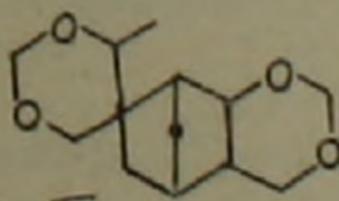


II

Результаты исследования показали, что конденсация (I) с формальдегидом протекает по ненасыщенной связи в бицикло-[2, 2, 1] гептановом кольце с образованием соответствующего диоксина-1,3 (III), а (II) реагирует с формальдегидом по двум двойным связям почти одновременно, превращаясь в бис-диоксан-1,3 (IV).



III



IV

Следует отметить, что конденсация (II) с формальдегидом протекает в значительно более мягких условиях, чем для (I).

Полученные данные позволяют проследить характер присоединения формальдегида к изученным циклическим ненасыщенным системам в зависимости от их строения в присутствии протонных катализаторов, как, например, КУ-2.

1. 6'-винилбицикло-[2, 2, 1]-гепто-[5, 6-в]-диоксан-1,3 (III). Смесь 12 г (0,1 моля) (I), 12 г (0,4 моля) формальдегида (37%-ый раствор формалина) и 12 г катионита КУ-2 (СОЕ 4,95 мг-экв/г) перемешивали 6

часов при температуре 94°. Реакционную массу экстрагировали эфиром. После высушивания и удаления растворителя продукт разгонили в вакууме. Выделено 4,5 г (25%) (III) т. кип. 118—120/5 мм, n_D^{20} 1,4992; d_4^{20} 1,0679; M_{R_d} (найд.) 49,481; M_{R_d} (вычислено) 49,198.

Найдено %: С—72,99; Н—8,69.

$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С—73,33; Н—8,88.

В ИК-спектре (III) наблюдаются частоты, отвечающие колебаниям винильной связи: 908, 992, 1640, 3081 cm^{-1} , и полосы, характерные для 1,3-диоксанового кольца: 1160, 1128, 1070, 1045 cm^{-1} . В КР-спектре имеется частота 1640 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $C=C$ винильной связи.

2. Бицикло-[2, 2, 1]-гепто-[5, 6-в]-диоксан-1,3—7,5'-спиро[6'-метил]диоксан—1,3. Смесь 12 г (0,1 моля) (II), 12 г (0,4 моля) формальдегида (37%-ый раствор формалина) и 6 г катионита КУ-2 перемешивали 4 часа при температуре 50°. После обычной обработки (экстракция эфиром, высушивание и отгонка растворителя) реакционную массу разгонили в вакууме. Получено 8,4 г (35%) (IV) т. кип. 148—150/5 мм, n_D^{20} 1,5032; d_4^{20} 1,1460; M_{R_d} (найд.) 61,232; M_{R_d} (вычисл.) 60,461.

Найдено %: С—64,83; Н—8,21. $C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: С—65,0; Н—8,33.

В ИК-спектре наблюдаются полосы 1160, 1132, 1072, 1045 cm^{-1} , характерные для 1,3-диоксанового кольца.

При метаболизме соединений (III) и (IV) выделялся метилаль с выходом 51 и 63%, соответственно.

ИК-спектры снимались на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре марки UR—20. Вещества снимались в тонком слое без растворителя. Спектры КР снимались на стеклянном трехпризменном спектрографе ИСП—51.

Московский институт нефтехимической промышленности им. И. М. Губкина

Հայկական ՍՍՀ ԳՈՒ ակադեմիկոս Վ. Ի. ԻՍԱԿՆԵԼՅԱՆԻ,
Վ. Ի. ԻՆԵՎՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՈՒՐՈՂՍԿԱՅԻՆ

5-Վինիլբիցիկլո-[2,2,1]-հեպտեն-2-ի և 5-էթիլիդենբիցիկլո-[2,2,1]-հեպտեն-2-ի ռեակցիոն ունակությունը Պրինսի ռեակցիայում

Այս առիթով չ. որ երբ 5-վինիլբիցիկլո-[2,2,1]-հեպտեն-2-ը ենթարկվում է կոնդենսացիայի ֆորմալդեհիդի հետ, ռեակցիան ընթանում է կրկնակի կապով, որը գտնվում է բիցիկլո հեպտենի օղակի մեջ, իսկ 5-էթիլիդենբիցիկլո-[2,2,1]-հեպտեն 2-ը կոնդենսացիայի է ենթարկվում երկու կրկնակի կապերով:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒՔՅՈՒՆ

В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, М. А. Кукина, ДАН Арм. ССР, т. 49, 5, 246 (1969).