

УДК 547.841

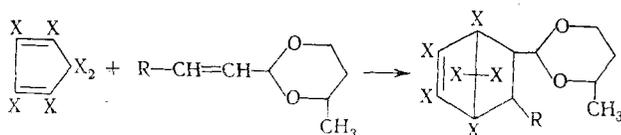
ХИМИЯ

Д. Л. РАХМАНГУЛОВ, А. Ф. АНИЩЕНКО, В. В. СИМОНОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ,  
академик АН АрмССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ

### ДИОКСАНЫ-1,3 В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Поведение 1,3-диоксановых структур, получаемых с высоким выходом в результате реакции Принса — Исагулянца с сопряженными диолефинами <sup>(1)</sup> или конденсацией ненасыщенных альдегидов с диолами-1,3 <sup>(2)</sup>, в диеновом синтезе не изучено.

Нами установлено, что алкенилдиоксаны-1,3 присоединяются к циклопентадиену и гексахлорциклопентадиену с образованием бициклогептеновых производных



Ia, б; IIa, б

I. а — X = Cl; R = H; б — X = Cl; R = CH<sub>3</sub>. II. а — X = H; R = H; б — X = H; R = CH<sub>3</sub>.

Независимо от строения исходных реагентов в лучших опытах выход аддуктов превышает 65%. С увеличением продолжительности и температуры выход целевых продуктов заметно снижается (табл. 1), вероятно,

Таблица 1

Конденсация некоторых алкенилдиоксанов-1,3 с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном

Исходные продукты			Условия синтеза			
диоксан-1,3	диен	аддукт	т-ра, °С	продолж. опыта, мин.	мольн. отнош. диена к диокс.	выход аддукта, %
4-Метил-2-винилдиоксан-1,3	Гексахлорбутадиен	Ia	165	45	1:1	68,7
4-Метил-2-пропенилдиоксан-1,3	Гексахлорбутадиен	Iб	165	75	1:1	20,6
4-Метил-2-винилдиоксан-1,3	Циклопентадиен	IIa	185	600	3:1	16,1
4-Метил-2-пропенилдиоксан-1,3	Циклопентадиен	IIб	195	600	3:1	8,6

за счет реакций расщепления 1,3-диоксанового кольца и последующего смолообразования. Синтез осуществлялся в автоклаве. Продукты выделялись путем вакуумной перегонки в колонке четкой ректификации (т.т. 15). Структуры их доказывались общепринятыми способами. Чистота определялась на хроматографе Froctovar, Model D с детектором по теплопроводности. В качестве адсорбента использовался аьезон α (7%) на цеолите (фракция 80—100 меш.) или силикон SE-30 (5%) на хроматоне (фракция 60—80 меш.), промытом соляной кислотой и силанизированном диметилхлорсиланом. Режим анализа: температура колонки 190—200° (в завп-

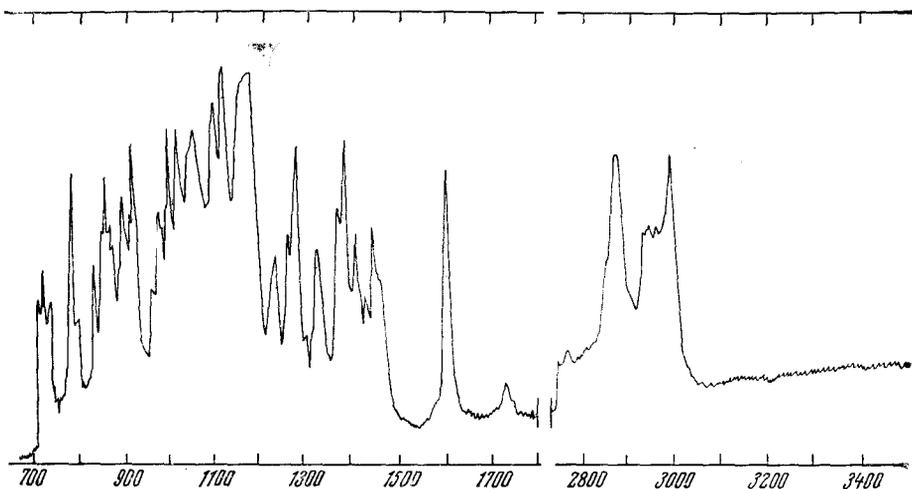


Рис. 1. И.-к. спектр 4-метил-2-[1,4,5,6,7,7-гексахлорбипцикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2-ил]-диоксана-1,3

симости от физико-химических свойств исходных реагентов), скорость газа-носителя (водорода) 150 мл/мин, длина колонки 0,5–1 м, диаметр 3 мм.

Физико-химические свойства полученных аддуктов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства продуктов конденсации некоторых алкенилдиоксанов с диенами

Полученное соединение	Т. кип., °С (мм)	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	Cl	С	Н	Cl
4-Метил-2-[бипцикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2-ил]-диоксан-1,3 (IIa)	36–37 (0,2)	1,4954	74,23	9,28	—	74,16	9,42	—
4-Метил-2-[3-метилбипцикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2-ил]-диоксан-1,3 (Ib)	40–41 (0,2)	1,4927	75,28	9,56	—	75,00	9,61	—
4-Метил-2-[1,4,5,6,7,7-гексахлорбипцикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2-ил]-диоксан-1,3 (Ia)	103–104 (0,2)	1,5333	36,08	2,92	53,45	35,97	3,00	53,21
4-Метил-2-[1,4,6,5,7,7-гексахлор-3-метилбипцикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2-ил]-диоксан-1,3 (Ib)	106–108 (0,2)	1,5322	37,46	3,44	51,42	37,58	3,37	51,32

В и.-к. спектрах выделенных веществ (рис. 1) присутствуют характерные полосы поглощения (<sup>3</sup>) в области 1180–1010 см<sup>-1</sup> (O—C—O) и 1620 см<sup>-1</sup> (C=C).

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

Поступило  
22 VI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Исагуляпц, Т. С. Хаймова, А. И. Архипова, ЖПХ, 41, № 3 690 (1968). <sup>2</sup> R. F. Fischer, J. Org. Chem., 25, 31 (1960). <sup>3</sup> Е. Г. Иванюк, М. П. Ковалев, Журн. прикл. спектроскоп., 6, 1 (1967).