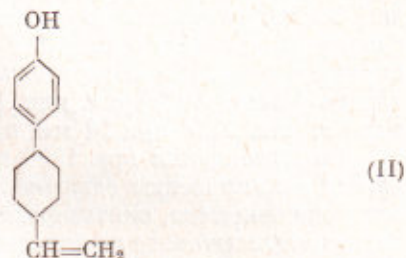
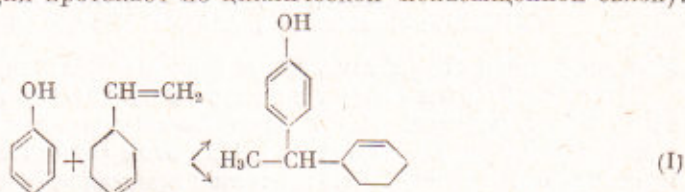


Академик АН АрмССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ, В. Р. МЕЛИКЯН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА-1 В РЕАКЦИИ С ФЕНОЛОМ

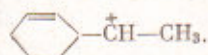
Ранее было показано, что 4-винилциклогексен-1 реагирует с формальдегидом (реакция Принса) преимущественно по циклической ненасыщенной связи (¹). Представлялось интересным изучить по какой из ненасыщенных связей циклической или в боковой цепи протекает реакция фенола с 4-винилциклогексеном-1 на катионообменной смоле марки КУ-2.

В зависимости от того, по какой из ненасыщенных связей будет реагировать исходный 4-винилциклогексен-1 могут получиться либо соединение I (реакция протекает по ненасыщенной связи в боковой цепи), либо соединение II (реакция протекает по циклической ненасыщенной связи).



Структуру полученного соединения определяли с помощью спектров ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии. Спектр я.м.р. однозначно показывает, что полученное соединение имеет структуру I. Таким образом, 4-винилциклогексен-1 реагирует с фенолом по двойной связи в боковой цепи.

Полученные результаты хорошо согласуются с принятыми в настоящее время предположениями о карбоний-ионном механизме алкилирования фенола олефинами на катионообменных смолах. Вероятно, реакция протекает через образование более устойчивого промежуточного карбоний-иона типа



Получение 1-(4-гидроксифенилен)-1-(3-циклогексен-1-ил)-этана. К смеси 94 г фенола и 12 г сухой катионообменной смолы марки КУ-2 в H⁺ форме (СОЕ 4,85 мг экв/г, влажность 2—3%) при перемешивании в течение 2 час. прибавляли 54 г 4-винилциклогексена-1 при температуре 125—130°. Получили фракцию с т. кип. 144—147° при 1 мм рт. ст., которая закристаллизовывалась при стоянии. После нескольких перекристаллизаций из *n*-гептана выделили белые кристаллы с т. пл. 71—72°.

Найдено %: С 83,05; Н 7,82
C₁₁H₁₈O. Вычислено %: С 83,2; Н 7,9

И.-к. спектр * (рис. 1а) подтверждает предполагаемую структуру полученного соединения. В спектре наблюдается интенсивная полоса в области 830 см^{-1} , обусловленная неплоскими деформационными колебаниями

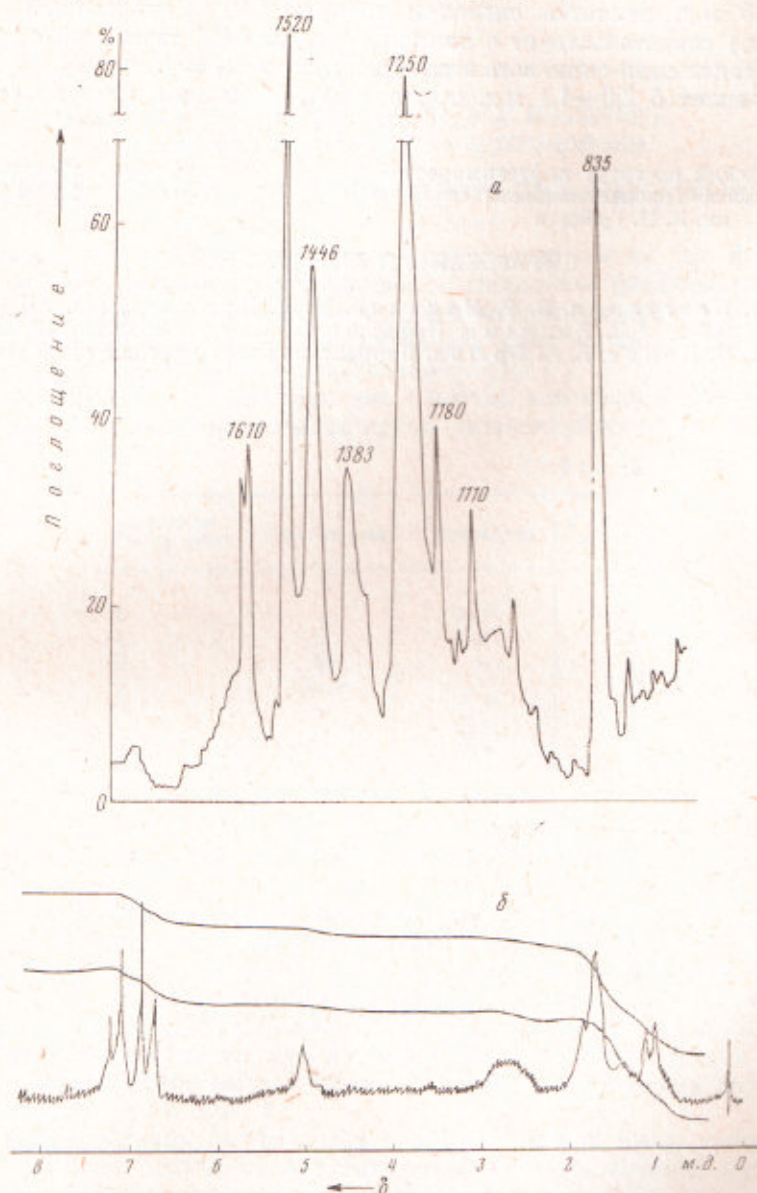


Рис. 1. И.-К. спектр (а) и спектр я.м.р. (б) 1-(4-гидроксифенилен)-1-(3-циклогексен-1-ил)-этана

2 соседних водородных атомов бензольного кольца, соответствующая 1,4-замещению в бензольном ядре. Присутствие гидроксильной группы доказываается интенсивной полосой колебаний ОН в области $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ (*). В спектре я.м.р. ** (рис. 1б) сигнал при $\delta\ 5,0$ м.д. принадлежит протонам группы ОН.

* И.-к. спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое без растворителя.

** Спектры я.м.р. сняты на спектрометре R-12 с рабочей частотой 60 Мгц с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

Спектр бензольного кольца является характерным спектром типа АВ, что свидетельствует о том, что заместитель в феноле находится в паре-положении по отношению к группе ОН (²). Неразрешенный мультиплет δ 3,0—2,5 м.д. является сигналом группы СН. Характерный дублет (δ 1,1 м.д.) свидетельствует о наличии группы СН₃, связанной с группой СН. Константа спин-спинового взаимодействия $J_{H-H} = 6$ гц.

Мультиплет δ 2,0—1,1 м.д. принадлежит протонам циклогексенового кольца.

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

Поступило
22 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Исагулянц, В. Р. Меликян, М. А. Кукина, Докл. АН АрмССР, № 5, 246 (1969). ² Л. Беллам, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963. ³ Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, Применение я.м.р. в органической химии, Л., 1967.