

УДК 547.256.2+547.311

ХИМИЯ

В. П. ЮРЬЕВ, Г. А. ТОЛСТИКОВ, А. В. КУЧИН, Т. О. ЯКОВЛЕВА,
В. И. ХВОСТЕНКО, Е. Г. ГАЛКИН, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мы исследовали превращения циклических олефинов под действием алюминийорганических соединений с радикалами, соответствующими олефину. Так, винилциклогексен в присутствии трис-2-(3-циклогексенил)-этил-алюминия (I) (¹), взятого в количестве 10–20% от веса олефина, при 150° за 8 час. количественно превращается в бицикло[3.2.1]-октен-2 (II). Если реакцию проводить в более жестких условиях (200°, 12 час.), то наряду с соединением II образуется димерный углеводород, который

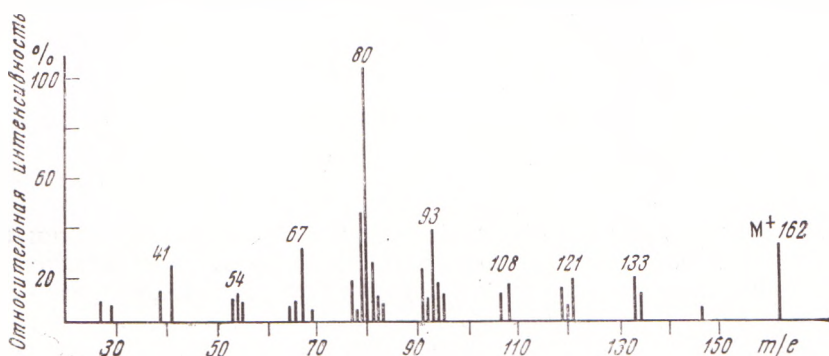
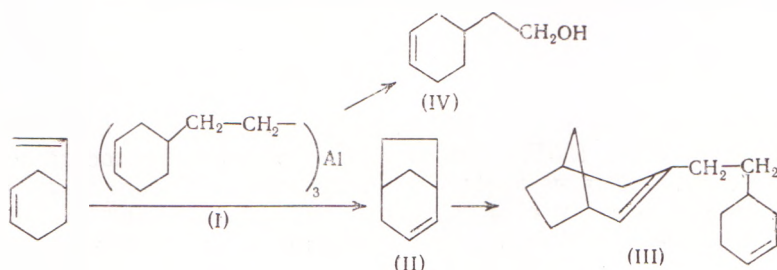


Рис. 1

был идентифицирован как 2-(циклогексен-4-ил)-этилбицикло[3.2.1]-октен-2 (III). Строение последнего следует из данных спектра п.м.р. и масс-спектра.

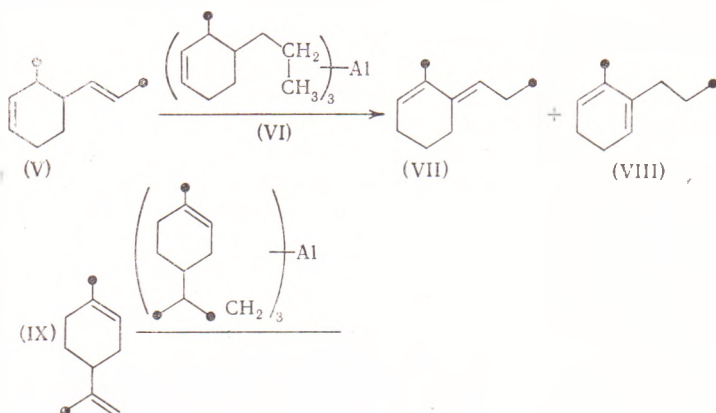
Следует отметить, что сам бицикло[3.2.1]-октен-2 не димеризуется под действием I, однако если нагревать в присутствии указанного катализатора смесь винилциклогексена и соединение II, то с высоким выходом образуется соединение III. Как видно, бицикло[3.2.1]-октен-2 имеет весьма реакционноспособную связь, что обуславливает параллельное протекание как реакции внутримолекулярного алкилирования в молекуле винилциклогексена, так и реакции взаимодействия между соединением II и винилциклогексеном.



Алюминийорганическое соединение в процессе реакции частично изменяется. Об этом говорит тот факт, что окисление остатка после отгонки олефинов II и III наряду с известным циклогексенилэтанолом (IV) ⁽¹⁾ дает высокомолекулярное гидроксилсодержащее вещество.

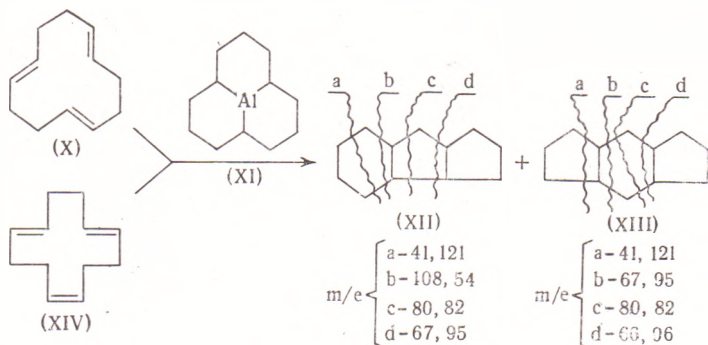
В отличие от винилциклогексена, циклический димер пиперилена 1-(пропен-2-ил)-2-метил-3-циклогексен (V) под действием трис-1-(2-метил-3-циклогексенил)-пропил-2 алюминия (VI) ⁽²⁾ претерпевает лишь сдвиг двойных связей. Продуктами реакции являются 1-пропилиден-2-метил-2-циклогексен (VII) и 1-пропил-2-метил-2,6-циклогексадиен (VIII).

Совершенно не изменяется динептен (IX) под действием соответствующего триалкилалюминия. Таким образом, внутримолекулярному алкилированию препятствует наличие заместителей как в цикле, так и при двойной связи в боковой цепи.



Транс-транс-транс-1,5,9-циклододекатриен (X) при нагревании (200°, 5 час.) с пергидро-9в-алюмофеноленом (XI) количественно изомеризуется в смесь трициклических олефинов, которые были идентифицированы как трицикло[6,4,0,0^{3,7}]-додецен-3 (XII) и трицикло[7,3,0,0^{3,7}]-додецен-3 (XIII). Соединение XI было получено при взаимодействии соединения X с триизобутилалюминием.

В этих же условиях транс-транс-цис-1,5,9-циклододекатриен (XIV) дает идентичные трициклены (XII и XIII). Строение последних следует из химических превращений и данных масс-спектров. Так, оба углеводорода при гидрировании на Pd/C в метаноле поглощают 1 моль водорода.



В масс-спектре соединения XII наблюдается молекулярный пик с большой интенсивностью (30%), что указывает на циклическое строение углеводорода ⁽³⁾. Отрыв нейтральных фрагментов массового числа 67 и 66 является свидетельством существования пятичленного кольца в структуре молекулы. Основные процессы фрагментации молекулярного иона вы-

глядят так: 1) образование ионов m/e 41 и 121; 2) ионов m/e 108 и 54; 3) ионов m/e 80 и 82; 4) ионов m/e 67 и 95. Разрыв двух связей приводит к перемещению атомов водорода от заряженного и от нейтрального осколков, что приводит к появлению интенсивных пиков с m/e 119, 93, 79 (см. рис. 1).

Дальнейшими опытами было установлено, что изомеризацию указанных олефинов можно проводить с применением триизобутилкалия, получая соответствующий алюминийтриалкил непосредственно в реакционной смеси.

Таким образом, взаимодействие циклических диенов и триенов с алюминийорганическими соединениями является новым методом синтеза би- и трицикленов.

У.-ф. спектры измеряли на приборе «Specord UV Vis» для спиртовых растворов веществ; и.-к. спектры записаны на спектрофотометре UR-20, спектры п.м.р. на приборе BS-487В для растворов в CCl_4 внутренний эталон ГМДС. Масс-спектры получены на приборе MX-13-06 с энергией ионизирующих электронов 50 эв.

Изомеризация винилциклогексена. В стальную бомбу $V=200 \text{ см}^3$ загружали 6 г I и 80 г винилциклогексена. Нагревали до 190° в течение 12 час. После вакуумной разгонки реакционной смеси получили бицикло[3.2.1]-октен-2 II 45 г (58%). Т. кип. 135° ; n_D^{20} 1,4810; и.-к. спектр ν , см^{-1} : 740, 1450, 1650, 3030; m/e 108; и III 30 г (38%). Т. кип. $150-151^\circ/7 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,5150; и.-к. спектр ν , см^{-1} : 730, 810, 1650, 1670, 3030; масс-спектр, m/e M (10,4%), 135 (10,4%), 121 (9,2%), 120 (12,5%), 108 (24,2%), 95 (16,7%), 93 (26,2%), 91 (21,7%), 81 (42,3%), 79 (100%), 54 (12,5%), 41 (24%).

При кипячении 40 г винилциклогексена с 10 г соединения I в колбе при $140-150^\circ$ в течение 8 час. получали II 33 г (85%) и III 3 г (5%).

Изомеризация 1-(пропен-2-ил)-2-метил-3-циклогексена (V). Из 50 г V и 15 г VI при кипячении в колбе при $170-180^\circ$ в течение 15 час. получили 43 г смеси, состоящей по данным г.ж.х. из 8% VII и 73% VIII. После препаративного разделения смеси получили VII. Т. кип. $43-45^\circ/3 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4735; и.-к. спектр ν , см^{-1} : 810, 850, 1380, 1460, 3040; у.-ф. спектр: λ_{max} 240 мк, $\lg \epsilon$ 3,65; спектр п.м.р. (δ м.д.): 0,98 (3H $J=7$ гц), 1,65 (3H, синглет), 5,30 (H), 5,60 (H).

1-Пропил-2-метил-2,6-циклогексadiен (VIII). Т. кип. $50-53^\circ/5 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4953; и.-к. спектр ν , см^{-1} : 800, 850, 1380, 1460, 3030; у.-ф. спектр: λ_{max} 247, $\lg \epsilon$ 4,21; спектр п.м.р. (δ м.д.): 0,95 (3H $J=7$ гц), 1,69 (3H, синглет), 5,27 (H), 5,49 (H).

Изомеризация транс-транс-транс-1,5,9-циклододекатриена (X). Из 38 г X и 9 г XI при кипячении в колбе при $200-210^\circ$ в течение 15 час. получили 32 г (85%) смеси, состоящей по данным г.ж.х. из 41% XII и 34% XIII. После препаративного разделения смеси получили XII. Т. кип. $80^\circ/8 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4962; и.-к. спектр ν , см^{-1} : 745, 1450, 3060; п.м.р. спектр (δ м.д.): 5,59 (2H); m/e 162.

Трицикло [7,3,0,0^{3,7}]-додецен-3 (XIII). Т. кип. $83-85^\circ/8 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,5048; и.-к. спектр ν , см^{-1} : 750, 1450, 3055; п.м.р. спектр (δ м.д.): 5,39 (2H); масс-спектр, m/e : M (76%), 121 (41%), 96 (10,7%), 93 (46,1%), 82 (21%), 81 (48%), 80 (100%), 41 (32%).

Институт химии
Башкирского филиала
Академии наук СССР
Уфа

Поступило
11 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков, ЖОХ, т. 42 (104), 2111 (1972).
- ² В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков, ЖОХ, т. 42, (104), 2459 (1972).
- ³ А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Масс-спектрометрия в органической химии, Л., 1972, стр. 287.