

А. ЭРМ, Маре ХЕЙНВАЛИ, Т. ВЯЛИМЯЭ, К. ЛЭЭТС

О СОСТАВЕ ФРАКЦИИ C₁₀ ТЕЛОМЕРА ИЗОПРЕНА С ЕГО ГИДРОХЛОРИДАМИ

A. ERM, Mare HEINVALI, T. VALIMAE, K. LAATS. ISOPREENI JA TEMA HUDROKLORIIDIDE
TELOMERISATSIOONIPRODUKTI C₁₀ FRAKTSIOONI KOOSTISEST

A. ERM, Mare HEINVALI, T. VALIMAE, K. LAATS. ON THE COMPOSITION OF C₁₀ FRACTION OF
ISOPRENE TELOMERIZATION PRODUCT WITH ITS HYDROCHLORIDES

Газохроматографически уточнены качественный и количественный составы фракции C₁₀ теломера изопрена с его гидрохлоридами. Дополнительно к определенному [1] установлено наличие во фракции 1-хлор-3,5,5-триметил-2(Е),6-гептадиена (I) и 1-метил-5-(1'-хлор)-изопропил-1-циклогексена (II). Соответствующие оксипроизводные идентифицированы ранее в составе синтетического цитраля [2] и в продуктах гидролиза остаточных хлоридов [3].

Хлорид (I) синтезирован по методике [4] из соответствующего спирта, выделенного с помощью ПГХ из фракции ректификации сырого гераниола, полученного по методу [5]. Фракция 3,5,5-триметил-2(Е),6-гептадиен-1-ола (III) и полученный из нее хлорид (I) идентифицированы по спектрам ЯМР ¹³C путем сравнения расчетных и экспериментальных химических сдвигов. Расчетные значения химических сдвигов получены использованием принципа структурной аддитивности на базе модельных соединений, которыми служили некоторые алканы [6], алкены [6-8], спирты [6, 9-11] и галогенопроизводные углеводов [6, 10-12].

Таблица 1

Экспериментальные химические сдвиги углерода-13.

Соединение	Атом углерода									
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰
$ \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} & 9 & & 8 & & & \\ & \text{C} & & \text{C} & & & \\ 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ 10 \\ \text{C} \end{array} \end{array} $	58,6	128,9	134,6	53,0	37,3	148,9	110,0	18,7	27,2	27,2
$ \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} & 9 & & 8 & & & \\ & \text{C} & & \text{C} & & & \\ 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ 10 \\ \text{C} \end{array} \end{array} $	40,4	124,8	139,9	52,7	37,5	148,5	110,5	18,4	27,2	27,2

Экспериментальные химические сдвиги соединений (I) и (III) представлены в табл. 1.

Спектры ЯМР ^{13}C сняты на спектрометре WH-90 фирмы «Bruker» с резонансной частотой для углерода-13 равной 22,63 Мгц в растворе CDCl_3 при комнатной температуре с полной развязкой от протонов. Для определения структуры и конфигурации сняты также спектры с внерезонансной развязкой от протонов. Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта — тетраметилсилана (ТМС).

Хлорид (II) синтезирован также по методике [4] из образца 1-метил-5(1'-гидрокси)-изопропил-1-циклогексена (*m*-ментен-8-ола) [3] для метки при хроматографировании фракции хлоридов C_{10} теломера изопрена с его гидрохлоридами. Результаты анализа фракции хлоридов C_{10} теломера изопрена приведены в табл. 2. Хроматограмма выполнена на приборе «Хром 41» со стеклянной капиллярной колонкой длиной 38 м \times 0,2 мм с нанесенным на модифицированную карбонатом бария поверхность 1,2,3-трис-(2-цианоэтоксиг)-пропаном; температура анализа 50°C, скорость потока газа-носителя (аргона) 0,4 мл/мин, разделение потока 1:100.

Таблица 2

Состав фракции C_{10} теломера изопрена с его гидрохлоридами

Номер пика	Соединение	Относительное время удерживания	Содержание, %
1	Углеводороды (неидентифицировано)	0,1—0,15	0,5
2	Неидентифицировано	0,22	0,7
3	2-Хлор-2,3,6-триметил-5-гептен	0,25	1,1
4	Неидентифицировано	0,30	0,6
5	Линалилхлорид	0,32	7,1
6	3-Хлор-2,7-диметил-1,6-октадиен	0,40	6,7
7	Лавандулилхлорид	0,46	2,4
8	1-Хлор-3,5,5-триметил-2(Е),6-гептадиен	0,49	1,2
9	1-метил-5-изопропил(1'-хлор)-циклогексен-1	0,62	1,4
10	α -Терпинилхлорид	0,65	8,1
11	1-Хлор-2,7-диметил-2(Е),6-октадиен	0,81	5,2
12	Нерилхлорид	0,86	3,5
13	Геранилхлорид	1,00	54,1
14	2-Хлор-3-хлорметил-2,5-диметил-5-гептен	1,92	7,4

Структура пика 3 приведена на основе совпадения его времени удерживания с временем удерживания 2-хлор-2,3,6-триметил-5-гептена — продукта теломеризации гидрохлорида изопрена с 2-метил-2-бутеном — примесью изопрена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К., Каал Т., Калья И., Кудрявцев И., Мукс Э., Тали М., Тенг С., Эрм А. Определение состава продукта катионной теломеризации изопрена с его изомерными гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 4, с. 305—309.
2. Эрм А. Ю., Сийрде К. Э., Пехк Т. И., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XVII. О составе синтетического цитраля. — ЖОрХ, 1979, т. 15, № 8, с. 1593—1598.
3. Каал Т., Лээтс К. Терпеновые спирты и ацетаты из продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1975, т. 24, № 4, с. 263—266.

4. Лээтс К., Тенг С. Получение чистых *цис*- и *транс*-изомеров геранилхлорида и нерилхлорида. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1967, т. 16, № 4, с. 292—299.
5. Лээтс К., Когерман А. Получение гераниола и фарнезола на базе теломера изопрена с его гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, т. 17, № 4, с. 368—373.
6. Stothers, J. B. Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York, 1972, p. 55—68; 69—76; 183—188.
7. Couperus, P. A., Claque, A. D. H., van Dongen, I. C. P. M. ^{13}C chemical shifts of some model olefins. — Org. Magn. Reson., 1976, v. 8, N 7, p. 426—431.
8. de Haan, J. W., van de Ven, L. J. M., Wilson, A. R. N., van de Hout-Lodder, A. E. Temperature effects on ^{13}C NMR chemical shifts of normal alkanes and some linear and branched 1-alkenes. — Org. Magn. Reson., 1976, v. 8, N 8, p. 477—482.
9. Пехк Т., Ранг Х., Чернышев В., Эрм А., Лээтс К. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для структурного анализа продуктов реакции теломеризации. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1978, т. 27, № 3, с. 184—188.
10. Engelhardt, G., Lippmaa, E., Pehk, T. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an funktionell substituierten Alkanen. — J. für praktische Chemie, 1970, Bd. 312, S. 935—939.
11. Miyajima, G., Nishimoto, K. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. VIII. Aliphatic hydrocarbon derivatives. — Org. Magn. Reson., 1974, v. 6, N 6, p. 313—321.
12. Чернышев В. О., Пехк Т. И., Ранг Х. А., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XIV. Теломеризация 2-хлор-*транс*-3-пентена с 1-пентаном. — ЖОрХ, 1977, т. 13, № 11, с. 2300—2304.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/V 1980

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР