

Э. ЛИППМАА, Ю. ПУСКАР, К. ЛЭЭТС, А. ЭРМ

НЕРЕГУЛЯРНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБОНиеВОГО ИОНА К МОЛЕКУЛЕ ИЗОПРЕНА В ПОЛОЖЕНИИ 4 В РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

В предыдущем сообщении [1] изложены результаты исследования реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой в присутствии кислотных катализаторов [2]. Из фракции C₁₀, продукта реакции теломеризации, были выделены после гидролиза гераниол, α-терпинеол и несколько терпеновых спиртов неизвестного строения.

В данной статье приводятся результаты изучения спектров ядерного магнитного двойного резонанса (ЯМДР) высокого разрешения указанных фракций терпеновых оксипроизводных [3].

В итоге проведенных исследований удалось определить вероятную структуру большинства терпеновых оксипроизводных фракции C₁₀ — продукта реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой.

На основании установленного нами изомерного состава фракции C₁₀ (см. таблицу) можно сделать вывод, что реакция теломеризации изопрена с уксусной кислотой протекает через образование карбониевого катиона $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$, структура которого сохраняется во всех выделенных продуктах реакции. Атака этим ионом следующей молекулы изопрена может произойти в положении 1, 3 или 4. Элементы уксусной кислоты присоединяются к полученным карбониевым ионам соответственно в положениях 2 или 4 и 1 или 3, образуя определенные продукты реакции.

Определение структуры выделенных монотерпеновых спиртов по спектрам ЯМДР

Методом препаративной газовой хроматографии в описанных ранее условиях [1] очищались ректифицированные фракции монотерпеновых спиртов и ацетатов, синтезированных из изопрена и уксусной кислоты в присутствии серной кислоты в качестве катализатора реакции. Данные о выделенных фракциях приведены в таблице.

Структуры для гераниола и α-терпинеола (см. таблицу, фр. 8 и 5) доказаны заранее. Структуры для линалоола (фр. 1) и нерола (фр. 6) наиболее вероятны и установлены на основе сравнения их удельного времени удерживания с временем удерживания эталонных веществ в известных условиях хроматографирования, так как из-за малого количества их не удалось препаративно выделить и непосредственно определить. Не доказана также структура циклического спирта (фр. 4) из-за его недо-

Основные изомеры и свойства терпеновых спиртов, полученных при реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4

Номер фракции	Вещество	Время удерживания	Содержание по хроматограмме, %	Т. кип., °С при 5 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	—ОН С=C		Чистота не менее, %
							на мол.		
1	3,7-Диметилоктадиен-1,6-ол-3 (линалоол)	0,26	1,4	—	—	—	—	—	—
2	2,7-Диметилоктадиен-1,6-ол-3	0,43	13,9	76—79	1,4676	0,8770	1	2	95
3	2,6-Диметил-3-гидрокси-метилтенгептадиен-1,5 (лавандулол)	0,47	7,9	77—79	1,4706	—	1	2	85
4	Циклический спирт $C_{10}H_{17}OH$	0,49	3,6	79—81	1,4816	—	1	1	80
5	1-Метил-4-(2'-гидроксиизопронил)циклогексен-1 (α-терпинеол)	0,51	29,4	80—82	1,4826	0,9314	1	1	99
6	цис-3,7-Диметилоктадиен-2,6-ол-1 (-нерол)	0,86	3,0	—	—	—	—	—	—
7	2,7-Диметилоктадиен-2,6-ол-1	0,93	6,2	88—92	1,4758	—	1	2	85
8	транс-3,7-Диметилоктадиен-2,6-ол-1 (гераннол)	1,00	17,8	92—94	1,4765	0,8785	1	2	98
9	Ацетат 2,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3	0,41	—	78—80	1,4502	—	—	2	95

Примечание. Выход $C_{10}H_{17}OH$ составляет 9,9% от изопрена.

статочной чистоты. Структуры остальных спиртов (фр. 2, 3 и 7) определены на основе интерпретации их спектров ЯМР методом двойного резонанса.

Все эти соединения исследовались на универсальном спектрометре ЯМР [4] при комнатной температуре на частоте 40 мГц в виде 20%-ного раствора в четыреххлористом углероде с прибавкой 1—3% тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Все резонансные частоты (спектральные пики) измерялись печатающим частотометром. С целью однозначного отнесения химических сдвигов отдельных протонов и для повышения точности измерения была применена развязка протонов сильным возмущающим высокочастотным полем (селективный коллапс мультиплетов).

Ниже приводятся данные о ЯМР и ЯМДР спектрах и результатах определения химических сдвигов для фракций 2, 3 и 7.

Из спектра ЯМР фракции 3 (рис. 1) следует, что все метильные группы связаны с непредельными углеродными атомами ($\delta = 1,67$ м. д.), группа $=CH_2$ имеет химический сдвиг 4,75 м. д., аналогичный сдвиг наблюдается в спектре β-терпинеола (4,62 м. д.). В группе $-CH_2OH$ химический сдвиг метилена ($\delta = 3,38$ м. д.) является характерным, так как наблюдается диамагнетический сдвиг по сравнению со спектром гераннола (δ для $-CH_2O-$ равен 3,86 м. д.); следовательно, группа $-CH_2OH$ связана с насыщенным атомом углерода.

По спектрам ЯМДР найдены химические сдвиги для $-CH=$ ($\delta = 5,04$ м. д.) и $-CH_2O-$ ($\delta = 3,38$ м. д.) и подтверждена спин-спиновая связь групп $-CH=$ и $-CH_2-$ с метильными группами. На основании этого можно подтвердить структуру лавандулола, которая раньше приписывалась фракции по ИК спектру [1].

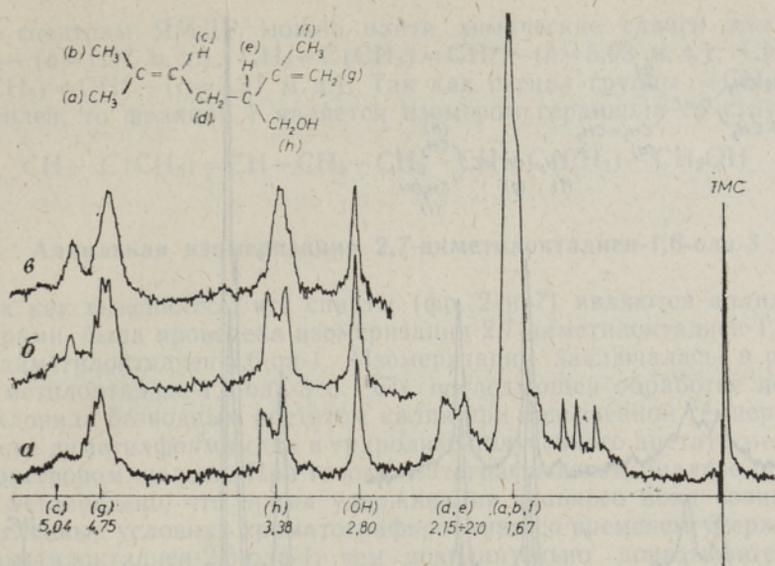


Рис. 1. Спектры ЯМР (а) и ЯМДР для лавандулола в 20%-ном растворе ССl₄ на частоте 40 Мгц. Частота возмущающего поля 1,66 м. д. (б) и 2,0 м. д. (в), амплитуда 8 гц.

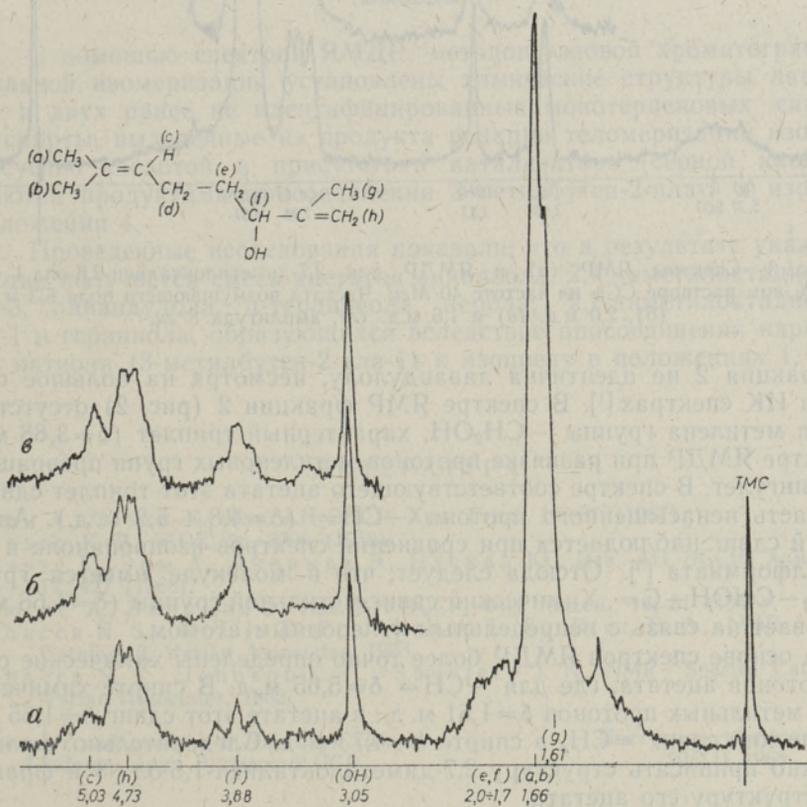


Рис. 2. Спектры ЯМР (а) и ЯМДР для 2,7-диметил-октадиен-1,6-ола-3 в 20%-ном растворе ССl₄ на частоте 40 Мгц. Частота возмущающего поля 1,66 м. д. (б) и 2,0 м. д. (в), амплитуда 8 гц.

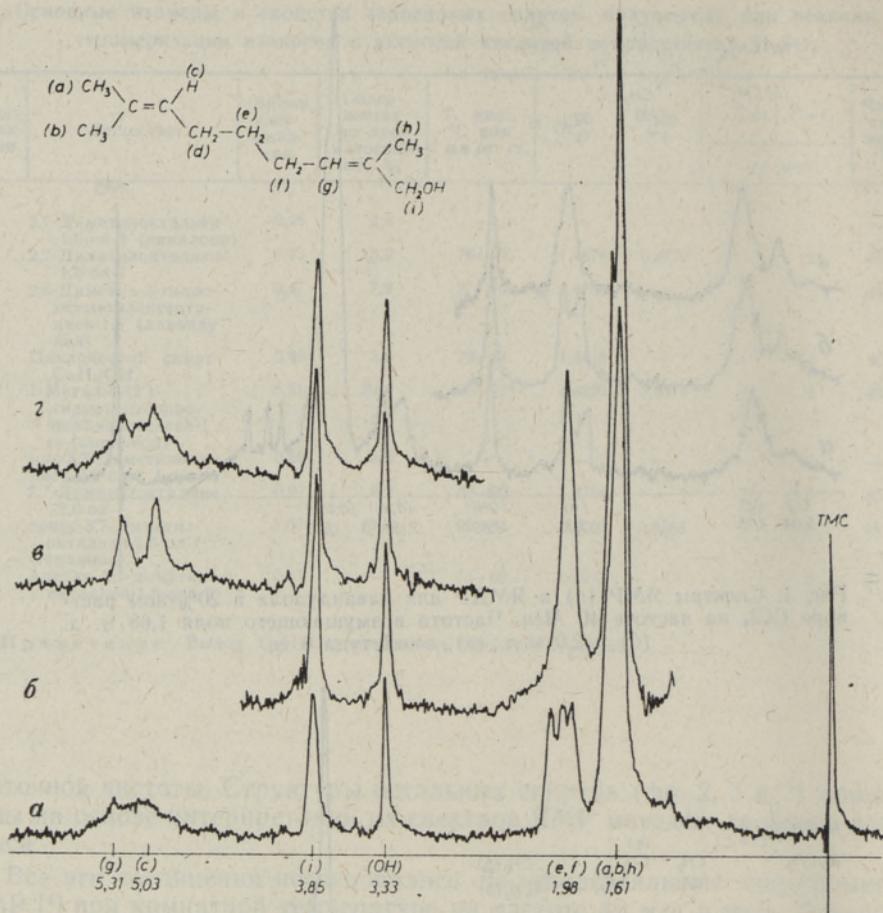


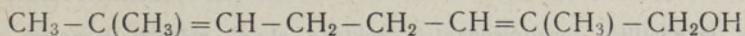
Рис. 3. Спектры ЯМР (а) и ЯМДР для 2,7-диметилоктадиен-2,6-ола-1 в 20%-ном растворе CCl_4 на частоте 40 Мгц. Частота возмущающего поля 5,3 мд. (б), 2,0 мд. (в) и 1,6 мд. (з), амплитуда 8 гц.

Фракция 2 не идентична лавандулолу, несмотря на большое сходство в ИК спектрах [1]. В спектре ЯМР фракции 2 (рис. 2) отсутствует сигнал метилена группы $-\text{CH}_2\text{OH}$, характерный триплет ($\delta=3,88$ м. д.) в спектре ЯМДР при развязке протонов метиленовых групп превращается в синглет. В спектре соответствующего ацетата этот триплет сдвинут в область ненасыщенного протона $-\text{CH}=\text{C}$ ($\delta=4,8 \div 5,2$ м. д.). Аналогичный сдвиг наблюдается при сравнении спектров изопропанола и изопропилформиата [5]. Отсюда следует, что в молекуле имеется группа $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}$. Химический сдвиг метильной группы ($\delta=1,66$ м. д.) указывает на связь с неопределенным углеродным атомом.

На основе спектров ЯМДР более точно определены химические сдвиги протонов ацетата, где для $-\text{CH}=\text{C}$ $\delta=5,05$ м. д. В спирте химический сдвиг метильных протонов $\delta=1,61$ м. д., в ацетате этот сдвиг $\delta=1,55$ м. д. Химический сдвиг $-\text{CH}_2$ в спирте $\delta=4,73$ м. д. Следовательно, фракции 2 можно приписать структуру 2,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3 и фракции 9 — структуру его ацетата.

Спектр ЯМР фракции 7 (рис. 3) имеет большое сходство со спектром ЯМР гераниола [6] и отличается от него только нерасщепленным сигналом протонов группы $-\text{CH}_2\text{O}-$ ($\delta=3,85$ м. д.).

По спектрам ЯМДР можно найти химические сдвиги для групп $-\text{CH}_2-$ ($\delta=1,97$ м. д.), $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}^*$ ($\delta=5,03$ м. д.), $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}^*$ ($\delta=5,31$ м. д.). Так как сигнал группы $-\text{CH}_2\text{O}-$ не расщеплен, то фракция 7 является изомером гераниола со структурой



Аллильная изомеризация 2,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3

Так как выяснилось, что спирты (фр. 2 и 7) являются аллильными изомерами, была проведена изомеризация 2,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3 в 2,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1. Изомеризация заключалась в реакции 2,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3 с PCl_5 , последующей обработке полученного хлорида безводным ацетатом калия при повышенной температуре в растворе диметилформамида и гидролизе полученного ацетата метанольным раствором щелочи. При газохроматографическом анализе продукта было установлено, что время удерживания главного пика совпадает в определенных условиях хроматографирования со временем удерживания 2,7-диметилоктадиен-2,6-ола-1, чем дополнительно доказывается правильность определения структуры этих соединений.

Выводы

1. С помощью спектров ЯМДР, методов газовой хроматографии и аллильной изомеризации установлены химические структуры лавандулола и двух ранее не идентифицированных монотерпеновых спиртов. Эти спирты, выделенные из продукта реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой в присутствии катализатора (серной кислоты), являются продуктами присоединения 3-метилбутен-2-ила-1 к изопрену в положении 4.

2. Проведенные исследования показали, что в результате указанной реакции получается смесь ацетатов линалоола, 2,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3, лавандулола, α -терпинеола, нерола, 2,7-диметилоктадиен-2,6-ола-1 и гераниола, образующихся вследствие присоединения карбониевого катиона (3-метилбутен-2-ила-1) к изопрену в положениях 1, 3 и 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эрм А., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 37 (1967).
2. Лээтс К. В., ЖОХ, **28**, 3096 (1958).
3. Лээтс К., Эрм А., Липпмаа Э., Пускар Ю., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 427 (1968).
4. Сьугис А., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, 81 (1967).
5. Bhacca N. S., Hollis D. P., Johnson L. F., Bier, E. A., NMR Spectra Catalog, **2**, Varian Associates, 1963.
6. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoolery J. N., NMR Spectra Catalog, **1**, Varian Associates, 1962.

E. LIPPMAA, J. PUSKAR, K. LAATS, A. ERM

**KARBOONIUMIOONI EBAREEGLIPÄRANE LIITUMINE ISOPREENIGA
ASENDIS 4 ISOPREENI TELOMERISATSIOONIL AÄDIKHAPPEGA**

Tuumse magnetilise topeltresonantsi spektrite alusel määrati isopreeni telomerisatsioonil aädikhappega happeliste katalüsaatorite toimel tekkivate mõningate monoterpeenalkoholide struktuur.

E. LIPPMAA, J. PUSKAR, K. LAATS, A. ERM

**NONREGULAR ADDITION OF CARBONIUM ION TO ISOPRENE
MOLECULE AT POSITION 4 IN THE TELOMERIZATION
OF ISOPRENE WITH ACETIC ACID**

The structure of some monoterpenic alcohols — products of nonregular addition of carbonium ion to isoprene in acid catalyzed telomerization reaction of isoprene with acetic acid has been established by NMDR spectroscopy.