EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1969, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1969.4.03

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 C_{10}, 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 C_{10} — продукта реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой.

На основании установленного нами изомерного состава фракции C_{10} (см. таблицу) можно сделать вывод, что реакция теломеризации изопрена с уксусной кислотой протекает через образование карбониевого катиона $CH_3-C(CH_3)=CH-\overset{+}{C}H_2$, 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}	—OH на мол.	C=C на мол.	Чистота не менее, %
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-гидроксиметиленгептадиен-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')-гидроксиизопропилциклогексен-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 (гераниол)	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 гераниола (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].

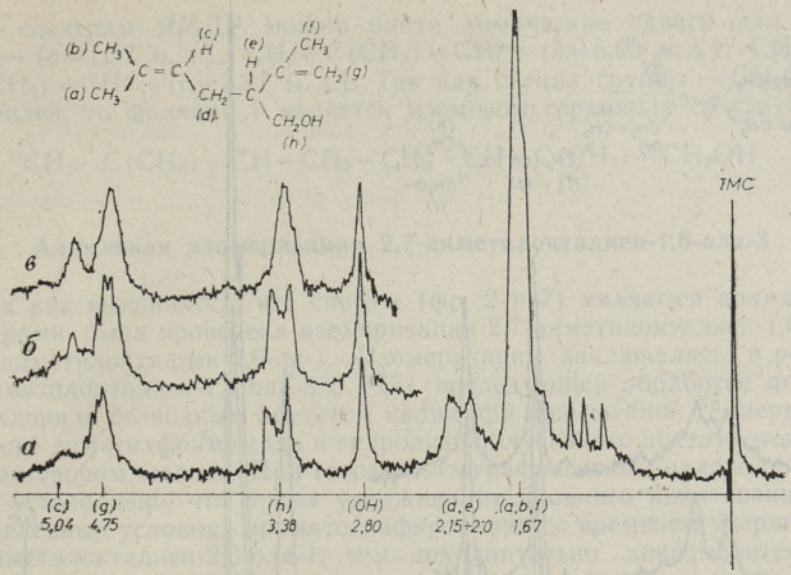

Рис. 1. Спектры ЯМР (*а*) и ЯМДР для лавандулола в 20%-ном растворе CCl_4 на частоте 40 *Мгц*. Частота возмущающего поля 1,66 м. д. (*б*) и 2,0 м. д. (*в*), амплитуда 8 *гц*.

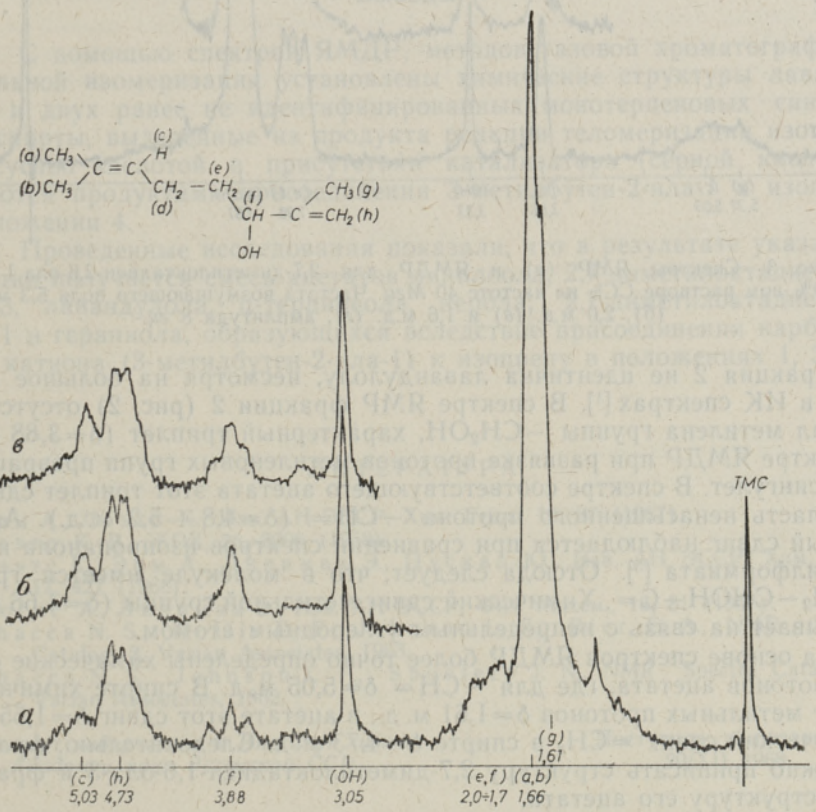

Рис. 2. Спектры ЯМР (*а*) и ЯМДР для 2,7-диметилоктадиен-1,6-ола-3 в 20%-ном растворе CCl_4 на частоте 40 *Мгц*. Частота возмущающего поля 1,66 м.д. (*б*) и 2,0 м.д. (*в*), амплитуда 8 *гц*.

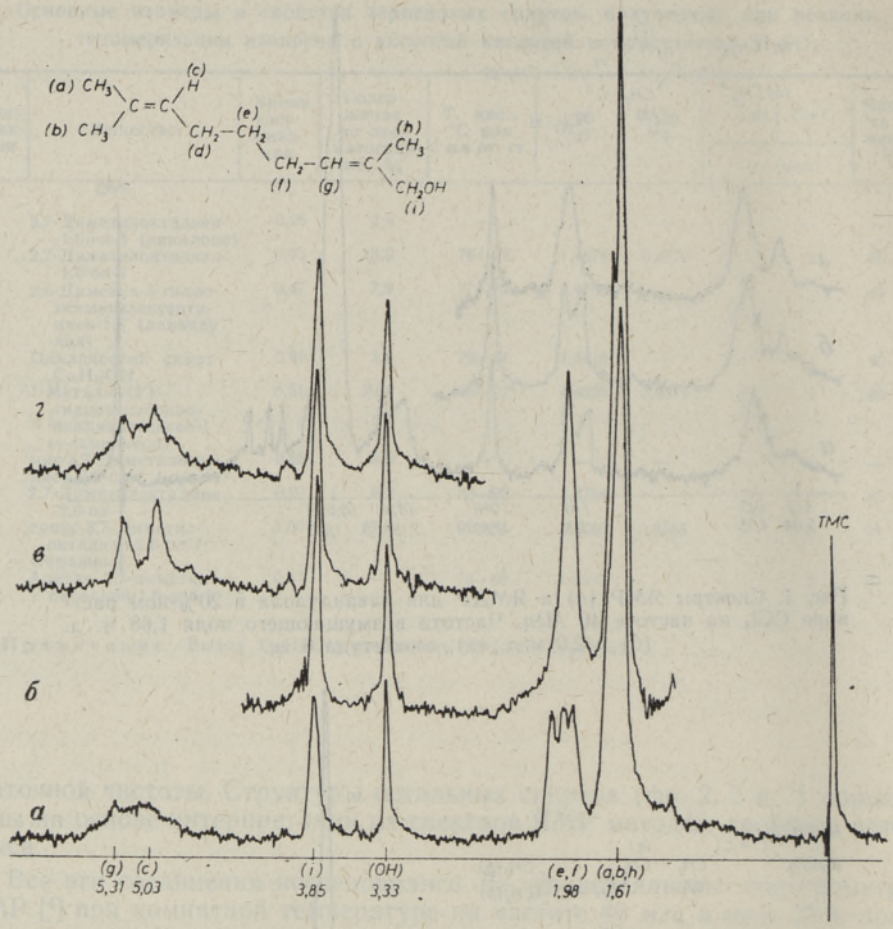

Рис. 3. Спектры ЯМР (*а*) и ЯМДР для 2,7-диметилоктадиен-2,6-ола-1 в 20%-ном растворе CCl_4 на частоте 40 *Мгц*. Частота возмущающего поля 5,3 м.д. (*б*), 2,0 м.д. (*в*) и 1,6 м.д. (*г*), амплитуда 8 *гц*.

Фракция 2 не идентична лавандулолу, несмотря на большое сходство в ИК спектрах [1]. В спектре ЯМР фракции 2 (рис. 2) отсутствует сигнал метилена группы $-CH_2OH$, характерный триплет ($\delta=3{,}88$ м. д.) в спектре ЯМДР при развязке протонов метиленовых групп превращается в сингулет. В спектре соответствующего ацетата этот триплет сдвинут в область ненасыщенного протона $-CH=$ ($\delta=4{,}8\div5{,}2$ м. д.). Аналогичный сдвиг наблюдается при сравнении спектров изопропанола и изопропилформиата [5]. Отсюда следует, что в молекуле имеется группа $-CH_2-CHOH-C=$. Химический сдвиг метильной группы ($\delta=1{,}66$ м. д.) указывает на связь с непредельным углеродным атомом.

На основе спектров ЯМДР более точно определены химические сдвиги протонов ацетата, где для $-CH=$ $\delta=5{,}05$ м. д. В спирте химический сдвиг метильных протонов $\delta=1{,}61$ м. д., в ацетате этот сдвиг $\delta=1{,}55$ м. д. Химический сдвиг $=CH_2$ 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 $-CH_2O-$ ($\delta=3{,}85$ м. д.).

По спектрам ЯМДР можно найти химические сдвиги для групп $-CH_2-$ ($\delta=1{,}97$ м. д.), $CH_3-C(CH_3)=CH^*-$ ($\delta=5{,}03$ м. д.), $CH_2OH-C(CH_3)=CH^*-$ ($\delta=5{,}31$ м. д.). Так как сигнал группы $-CH_2O-$ не расщеплен, то фракция 7 является изомером гераниола со структурой

$$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2OH$$

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. Сюгис 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.

Институт кибернетики и Институт химии Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию 20/XII 1968

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

KARBOONIUMIOONI EBAREEGLIPÄRANE LIITUMINE ISOPREENIGA ASENDIS 4 ISOPREENI TELOMERISATSIOONIL ÄÄDIKHAPPEGA

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

E. LIPPMAA, J. PUSKAR, K. LÄÄTS, 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.