

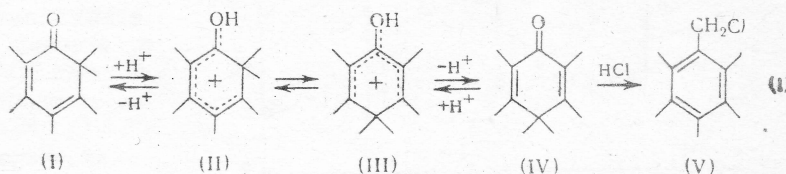
УДК 541.124 + 547.51

ХИМИЯ

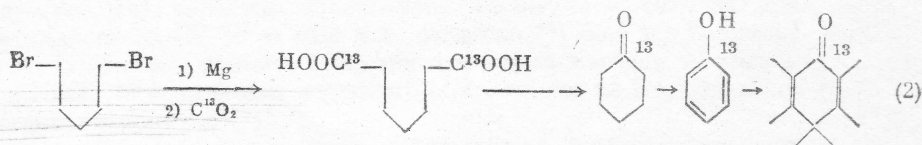
И. С. ИСАЕВ, Т. Г. ЕГОРОВА, И. А. ШЛЕЙДЕР, Э. Т. ЛИППОМАА,
Т. И. ПЕХК, член-корреспондент АН СССР В. А. КОПТЮГ

ПЕРЕМЕЩЕНИЕ МЕТКИ
В 2,3,4,4,5,6-ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНЕ-1- C^{13}

2,3,4,5,6-Гексаметилциклогексадиенон (I) при растворении в сильных кислотах (HSO_3Cl , H_2SO_4 и др.) превращается в оксигексаметилбензольный ион (II), который при $\sim 20^\circ$ довольно быстро и практически полностью изомеризуется путем внутримолекулярных 1,2-сдвигов CH_3 -группы в ион (III), являющийся сопряженной кислотой 2,3,4,4,5,6-гексаметилциклогексадиенона (IV) (1, 2). Последний при нагревании с концентрированной соляной кислотой гладко превращается в хлорметилпентаметилбензол (V)



Планируя более детальное изучение механизма этих перегруппировок, мы синтезировали диенон (IV), меченный изотопом C^{13} , используя следующую серию реакций:



Метилирование фенола до диенона (IV) осуществлялось при этом (ср. (3)) нагреванием его с избытком комплекса $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ в течение 26 час. при 130° . Выбранная схема синтеза позволяла полагать, что углерод-13 (избыточный над природным содержанием) в молекуле полученного диенона (IV- C^{13}) находится только в положении 1. Однако анализ и.-к. спектра диенона (IV- C^{13}) в области $1600-1700\text{ см}^{-1}$ заставил нас усомниться в этом.

В и.-к. спектре немеченного диенона (IV) в указанном выше интервале наблюдаются (рис. 1а) две полосы поглощения, характерные для кетонов этого типа (4), при 1635 и 1665 см^{-1} . Первая из них соответствует валентному колебанию $C=O$, так как замена C^{12} на C^{13} приводит к смещению ее до 1597 см^{-1} (рис. 1б; теоретически ожидаемое смещение равно 40 см^{-1} (5)). Образец диенона (IV- C^{13}), полученный по схеме (2) с использованием $BaC^{13}O_3$ 53%-го обогащения, содержал по данным масс-спектрометрии, немеченные и меченные молекулы в соотношении 48 : 52. В то же время интенсивность полосы поглощения при 1635 см^{-1} соответствовала содержанию в этом образце $57 \pm 2\%$ молекул, имеющих связь $C^{12}=O$, и, следовательно, лишь $43 \pm 2\%$ молекул могли иметь связь $C^{13}=O$. Это несоответствие позволило заключить, что часть молекул полученного диенона

(IV-C¹³) содержит углерод-13 не в положении 1, а в других положениях кольца.

Предположив, что частичное перераспределение метки по кольцу произошло на стадии метилирования фенола, мы подвергли полученный диенон (IV-C¹³) дополнительному нагреванию с избытком комплекса (CH₃)₂O·BF₃ при 130° в течение 50 час. Сопоставление и.к. спектров диенона (IV-C¹³) до и после этой обработки (рис. 16, в) свидетельствует о том, что в ходе нагревания происходит резкое уменьшение содержания углерода-13 в положении 1, хотя общее содержание углерода-13, по данным масс-спектрометрии, остается неизменным. Оценка, проведенная по интен-

сивности полосы при 1635 см⁻¹ (C¹² = 0), показала, что содержание углерода-13 в положении 1 диенона приблизилось к величине, соответствующей статистическому распределению метки между шестью положениями кольца. Аналогичный вывод может быть сделан и на основании сопоставления интенсивностей сигналов кольцевых атомов углерода в спектрах я.м.р. C¹³ диенона (IV-C¹³) до и после нагревания с (CH₃)₂O·BF₃ (рис. 2). Несколько завышенная по сравнению с ожидаемой для статистического распределения метки по кольцу интенсивность сигнала C₂- и C₆-атомов углерода (рис. 1а), вероятно, обусловлена наложением сигнала примеси гексаметилбензола-C¹³ (δ = 61,1 м.д., согласно (6) 60,4 м.д.), присутствие которого в образце диенона было подтверждено методом масс-спектрометрии и г.ж.х. (о возможных путях его образования из 2,4,4,5,6-гексаметилциклогексадиенона см. (7)).

В качестве возможного объяснения наблюдаемого перераспределения метки в диеноне (IV-1-C¹³) можно предложить следующую схему. Диенон, присоединяя электрофильную частицу A⁺ (например, H⁺, CH₃⁺, BF₃), пре-

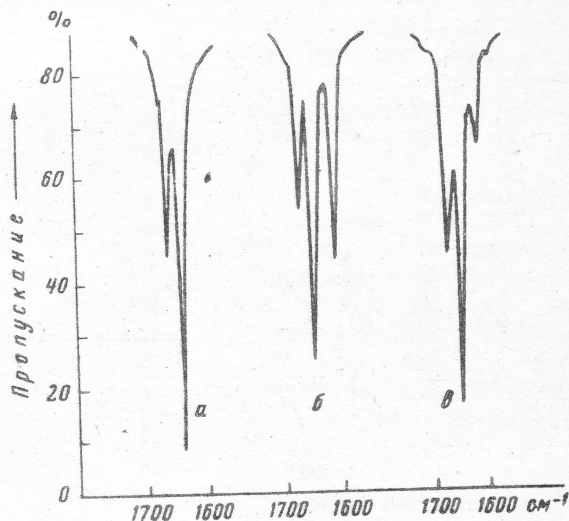
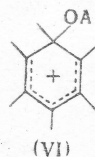


Рис. 1. И.к. спектры: а — немеченный диенон (IV); б — синтезированный диенон (IV-C¹³); в — диенон (IV-C¹³) после нагревания с (CH₃)₂O·BF₃.



вращается в арениониевый ион типа III, который в результате серии 1,2-сдвигов CH₃-групп (ср. (1, 2, 8)) может дать сравнительно малоустойчивый ион VI, в котором, видимо, и происходит изменение положения кислородной функции. Это изменение может быть либо результатом 1,2-сдвига АО-группы (такой сдвиг в подобных системах известен для CH₃O- (9) и RCOO-групп (10)), либо результатом нуклеофильной атаки C₂, C₄- или C₆-атома иона VI кислородсодержащей частицей с последующим отщеплением группы OA. Перегруппированный ион трансформируется затем

в более устойчивый пик типа III. Многократное повторение этого процесса приводит к статистическому распределению метки в молекуле диенона (IV- C^{13}).

Экспериментальная часть

И.-к. спектры записывали на приборе UR-10. Спектры я.м.р. C^{13} регистрировали на спектрометре с рабочей частотой 15,1 мГц и разверткой по частоте (¹¹). Необходимая чувствительность и стабильность нулевой линии обеспечивались применением метода разделения времени с высокой (4 кГц) частотой повторения измерительных импульсов в условиях полной развязки

ядер водорода сильным возмущающим высокочастотным полем. Содержание C^{13} в меченых соединениях определяли по масс-спектрам, записанным на приборе MX-1303; точность $\pm 1\%$.

Пимелиновая кислота- C^{13} получена (ср. (¹²)) с выходом 80% карбоксилированием в вакуумной установке реактива Гриньяра, приготовленного из 11,5 г 1,5-дибромпентана и 2,4 г магния, двуокисью углерода, генерированной из 14,2 г карбоната- C^{13} бария (53% C^{13}). Т. пл. 103–104° (из воды).

Циклогексанон-1- C^{13} (¹³). Смесь 3 г пимелиновой- $C_{1,7}^{13}$ кислоты и 0,1 г карбоната бария нагревали 5 час. при 320°, непрерывно отгоняя образующийся кетон. Выход 76%, n_D^{20} 1,4505.

Фенол-1- C^{13} . 6 г циклогексанона-1- C^{13} прибавили по каплям за 1 час в кварцевый реактор, наполненный катализатором, представляющим собой гранулированный активированный уголь, обработанный солями никеля, меди, хрома и натрия (¹⁴). Температура контактного слоя –400°. Из катализатора экстракцией раствором щелочи было выделено 2 г фенола-1- C^{13} .

2,3,4,4,5,6-Гексаметилциклогексациенон- C^{13} (V- C^{13}). 2 г фенола-1- C^{13} и 15,7 г комплекса $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ нагревали 26 час. при 130° (³). Реакционную смесь разбавили

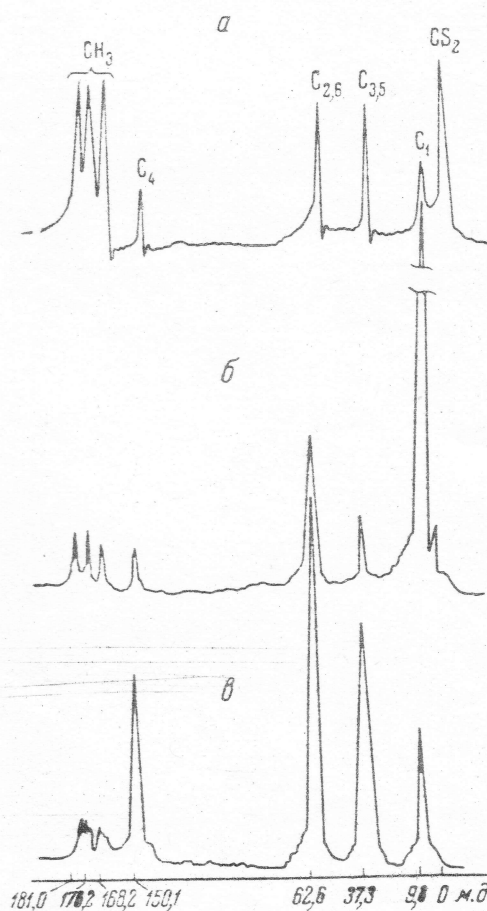


Рис. 2. Спектры я.м.р. C^{13} , записанные для растворов в CS_2 с применением двойного {H}- C^{13} резонанса. Обозначения те же, что на рис. 1

20 мл метилового спирта, вылили в водный раствор 8 г едкого кали в 500 мл воды и экстрагировали петролейным эфиром. Из полученного экстракта извлечением концентрированной соляной кислотой (ср. (^{1, 2})) выделили диенон- C^{13} , очищенный далее возгонкой в вакууме, выход 1,05 г (28%), т. пл. 114–115° (из петролейного эфира). П.м.р. спектр полученного диенона- C^{13} идентичен спектру немеченого соединения (¹).

С целью проверки возможности перераспределения метки в условиях получения диенона- C^{13} (V- C^{13}) последний нагревали с комплексом $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ (молярное соотношение 1 : 5) 50 час. при 130°. Выделенный обратно

линеон (67%) содержится по данным масс-спектрометрии и г.ж.х. в качестве единственной примеси гексаметилензол (~10%); после перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 117—118° (соляно), т. пл. 119°).

Получено
16 VI 1969

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Институт кибернетики
Академии наук БССР
Таллин

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Шубин, В. П. Чжу, А. И. Резавухин, В. А. Коптук, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 2056.
2. В. Т. Шубин, В. П. Чжу, А. И. Резавухин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2365.
3. В. И. Морозов, П. Адоменас, В. А. Коптук, Журн. опр. хим., 3, 2255 (1967).
4. A. J. Watling, Advances in Alicyclic Chemistry, 1, 1966, p. 129, 184.
5. Применение спектроскопии в химии, ред. В. Бест, ИЛ, 1959, стр. 269.
6. P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc., 83, 1838 (1961).
7. A. П. Крысин, В. А. Коптук, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1596.
8. В. А. Коптук, П. Адоменас, Журн. опр. хим., 5, 718 (1969).
9. D. M. Brown, C. Maclean, E. L. Maskot, Disc. Farad. Soc., 39, 121 (1965).
10. A. J. Watling, In: Advances in Alicyclic Chemistry, 1, 129, 215 (1966).
11. О. А. Рейтов, Т. Н. Шаткина и др., ДАН, 181, 1400 (1968).
12. V. Grignard, G. Vignon, C. R., 144, 1358 (1907).
13. О. А. Рейтов, Т. Н. Шаткина, ДАН, 142, 835 (1962); A. Mappes, D. J. Wiley, Синтезы органических соединений с изотопами углерода, 2, ИЛ, 1962, стр. 249.
14. Англ. пат. 970835, Chem. Abstr., 61, 13240 (1964).