

Т. САКС, Т. ПЕХК, Х. РАНГ, А. ИВАНОВ

СОСТАВ ИРОНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

В работе изучен состав и структура компонентов ирона, который синтезировали из 6-метилгеранилхлорида, полученного реакцией теломеризации.

Компоненты синтезированного продукта разделяли методом препаративной газовой хроматографии. Полученные индивидуальные компоненты были идентифицированы при помощи масс-спектров и спектров ядерно-магнитного резонанса (^{13}C). При этом доказано, что во всех пробах имеются α -ирион, *транс*-4-метил- α -ирион, *транс*- α -ирион, *цис*- α -ирион и β -ирион, которые составляли от 98,1 до 99,3% от состава синтетического ирона.

Экспериментальная часть

Газохроматографический анализ ирона проводили на хроматографе Хром-31 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка из нержавеющей стали, длиной 4 м и с внутренним диаметром 4 мм, стационарная фаза: гептафениловый эфир (5% от веса носителя), твердый носитель: Хроматон-N-AW (0,25—0,315 мм).

Анализ ирона проводили при следующих условиях:

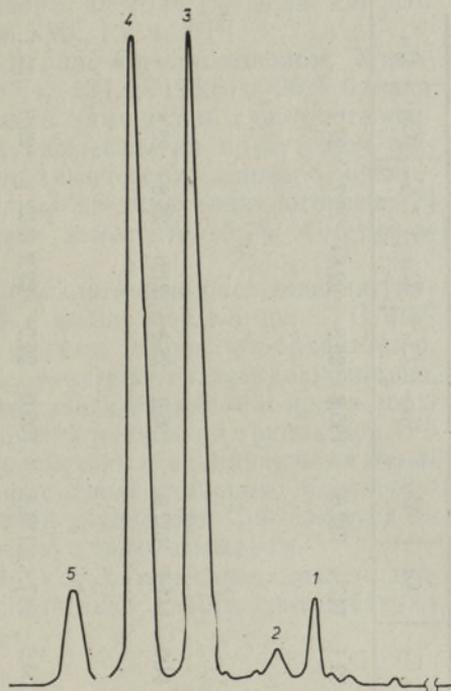
температура колонки	— 200 °C
температура испарителя	— 300 °C
давление газа-носителя (He) на входе	— 1,5—1,0 кг/см ² .

Таблица 1

Результаты анализа, препаративного разделения и идентификации компонентов ирона

Порядок выхода компонентов при анализе	Содержание компонентов в разных партиях ирона, %	Содержание компонентов ирона после препаративного разделения, %		Результаты идентификации компонентов
		Первичная очистка	Вторичная очистка	
1	1,95—5,06	85	96—98	α -Ирион
2	1,98—5,23	80	98—99	4-Метил- <i>транс</i> - α -ирион
3	40,71—55,22	95,0—96,0	—	<i>транс</i> - α -Ирион
4	30,45—44,66	96,0—97,0	—	<i>цис</i> - α -Ирион
5	4,64—7,87	75	95—97	β -Ирион

Аналитическая хроматограмма синтетического ирона. 1 — α -ионон, 2 — 4-метил-транс- α -ионон, 3 — транс- α -ирон, 4 — цис- α -ирон, 5 — β -ирон. (Остальные компоненты не идентифицированы).



В табл. 1 приведены результаты анализа синтетического ирона, а на рисунке — хроматограмма, иллюстрирующая разделение компонентов.

Препаративное газохроматографическое разделение компонентов синтезированного ирона проводили на хроматографе Хром-31 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка длиной 4,5 м и с внутренним диаметром 10 мм, стационарная фаза: гептафениловый эфир (10% от веса носителя), твердый носитель: Хроматон-N-AW (0,4—0,63 мм). Условия препаративного разделения:

температура колонки	— 175°
температура испарителя	— 350°
давление газа-носителя (He) на входе	— 0,75 кг/см ² .

Вводимая доза:

1. 200 мкл — для получения компонентов, содержание которых в исходной смеси более 30% (табл. 1; рисунок).

2. 700 мкл — для получения компонентов, содержание которых в исходной смеси менее 10% (табл. 1; рисунок). В этом случае для получения веществ предусмотренной чистоты (>90%) проводили вторичное хроматографирование. Результаты препаративного разделения приведены в табл. 1.

Для идентификации пяти индивидуальных компонентов ирона использовали спектральные методы анализа:

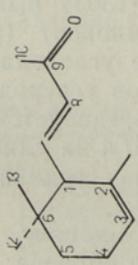
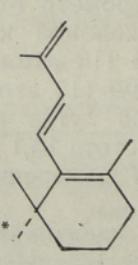
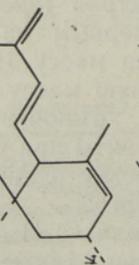
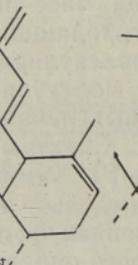
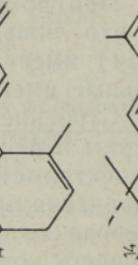
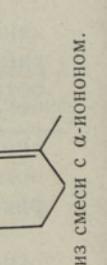
1. При помощи масс-спектров (спектрометр МХ-1303) было доказано, что лишь выходящий первым из колонки компонент (рисунок; табл. 1) имеет молекулярную массу 192 (13 атомов углерода), а все остальные имеют молекулярную массу 206 (14 атомов углерода).

2. Строение выделенных компонентов легко определяется по их спектрам ЯМР¹³C. Спектры сняты при частоте 15,1 МГц на универсальном спектрометре [1]. Химические сдвиги измеренных соединений без растворителя приведены в табл. 2.

Первая выделенная фракция C₁₃H₂₀O идентична α -ионону, химические сдвиги которого определены также из отдельного образца — смеси α - и β -ионона. Данные полученных химических сдвигов α -ионона незначительно отличаются от опубликованных [2], за исключением сигнала при 29,0 м. д., который отсутствует в спектре α -ионона. На основе химических сдвигов метилциклогексенов [3] и ненасыщенных кетонов [4] следует изменить отнесение некоторых линий α -ионона, приведенных в работе [2]. Химические сдвиги β -ионона в смеси с α -иононом незначительно

Таблица 2

Химические сдвиги ядер ^{13}C (δТМС) α- и β-ионона и компонентов иронового масла

Соединение	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
α-Ионон 	54,2	132,1	122,3	23,1	31,4	32,4	147,4	132,6	195,8	26,8	22,8	26,7	27,7	
β-Ионон * 	136,0	134,6	33,5	19,1	39,9	34,0	141,7	132,0	196,0	26,9	21,6	28,8	28,8	
4-транс-Метил-α-ионон 	54,2	131,5	128,9	28,1	46,1	33,9	147,4	134,4	195,6	26,9	22,9	22,1	29,9	22,1
транс-α-Ирон 	56,5	132,3	122,9	32,6	32,0	35,3	147,1	132,7	195,7	26,8	22,7	20,8	26,5	15,3
цис-α-Ирон 	56,1	132,3	122,7	32,60	38,1	35,7	147,5	134,7	195,5	26,7	23,0	15,5	26,5	14,9
β-Ирон 	136,3	132,8	32,2	26,9	39,1	37,2	142,6	132,8	195,9	26,8	21,7	22,1	27,5	16,3

* Измерен из смеси с α-иононом.

отличаются от сдвигов β -иона в растворе ацетона [5], если считать химическим сдвигом ГМДС относительно ТМС 1,2 м. д. [6].

Вторая фракция $C_{14}H_{22}O$ является 4-*транс*-метил- α -ионом. Химические сдвиги при 54,2; 131,5; 22,9; 147,4; 134,4; 195,6 и 26,9 близки сдвигам С-1, 2, 11, 7, 8, 9, 10 в α -ионе, а химический сдвиг оставшегося ненасыщенного углеродного атома указывает на присутствие метильного заместителя у С-4 [3]. Равенство химических сдвигов 4-метильной группы в 4-метил- α -ионе и *транс*-3,6-диметилциклогексене [3] позволяет определить *транс*-ориентацию заместителей в 4-метил- α -ионе.

В следующих двух фракциях $C_{14}H_{22}O$ аналогичные рассуждения указывают на *транс*- (элюируется первым) и *цис*-изомеры α -иона. В *цис*- α -ионе заместители при С-1 и С-5 должны иметь $e'e$ -ориентацию. В *транс*- α -изомере заместитель при С-1 ориентирован псевдоаксиально, а при С-5 — экваториально. Химические сдвиги изомеров α -иона соответствуют этому предположению. Аксиальная метильная группа при С-6 имеет более сильные стерические взаимодействия с вицинальными заместителями в *цис*-изомере, по сравнению с *транс*-изомером. Соответственно, в *цис*-изомере аксиальная метильная группа при С-6 сдвинута на 5,3 м. д. в более высокое поле, по сравнению с *транс*-изомером.

Последний выделенный изомер $C_{14}H_{22}O$ по химическим сдвигам должен быть гомологом β -иона, и его химические сдвиги соответствуют предполагаемому β -иону.

Обсуждение результатов

Проведенная работа позволила идентифицировать пять компонентов синтетического ирона, содержание которых составляло от 98,1 до 99,3% от состава продукта синтеза (табл. 1, 2; рисунок). Три компонента из пяти являются изомерами ирона (*транс*- α -ион, *цис*- α -ион и β -ион), их синтезируют на основе 6-метилгеранилхлорида. Последний получают реакцией теломеризации 2,3-диметил-1-хлоро-2-бутена и изопрена [7]. На следующем этапе из 6-метилгеранилхлорида синтезируют (реакция Соммета) 6-метилцитрал [8, 9] и, конденсируя его с ацетоном, получают псевдоион. На последнем этапе циклизируют его с BF_3 и получают ирон [10].

α -Ион образуется при приведенных реакциях из геранилхлорида. Образование последнего связано с тем, что при реакции теломеризации между 2,3-диметил-1-хлоро-2-бутеном и изопреном в небольших масштабах происходит и дегидрохлорирование 2,3-диметил-1-хлоро-2-бутена. За счет освобождающегося при этом хлористого водорода образуется изопренгидрохлорид, который при реакции теломеризации с изопреном дает геранилхлорид.

транс-4-Метил- α -ион 4(2,4,6,6-тетраметилцикло-2-гексенил)3-бутен-2-он синтезируется при приведенных реакциях из 5-метилгеранилхлорида. Последний образуется за счет 2-метилпентадиена, содержащегося в диметилбутадиене, при реакции его хлорида с изопреном.

Неидентифицированными компонентами синтетического ирона (рисунок) являются, вероятно, α -1,2,6,6-тетраметил-, α -1,2,5,6,6-пентаметил- и β -2,4,6,6-тетраметилциклогексенилбутеноны. Образование последних связано с синтезом 2-метилгеранилхлорида и 2,6-диметилгеранилхлорида. Кроме названных, вероятно присутствие и β -иона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lippmaa, E., Pehk, T., Past, J. Carbon-13 double resonance absorption spectra of strained molecules. — ENSV TA Toim., Füüs. Matem., 1967, k. 16, nr. 3, lk. 345—356.
2. Jautelat, M., Grutzner, J. B., Roberts, J. D. Natural-abundance ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of terpenes and carotenes. — Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1970, v. 65, p. 288—292.
3. Пехк Т., Кооскора Х., Липпмаа Э., Лысенков В. И., Бардышев И. И. Химические сдвиги ядер ^{13}C алкилциклогексенов. — Изв. АН БССР, Сер. хим., 1976, № 2, с. 27—32.
4. Stothers, J. B. Carbon-13 NMR spectroscopy. New York, Academic Press, 1972, p. 436.
5. Rowan, R., Sykes, B. D. A carbon-13 nuclear magnetic resonance study of the visual chromophores and model compounds. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96 (22), p. 7000—7007.
6. Engelhardt, G., Janke, J., Mägi, M., Pehk, T., Lippmaa, E. Über die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer verzweigter und cyclischer Methylsiloxanverbindungen. — J. Organometallic Chemistry, 1971, v. 28, p. 293—300.
7. Лээтс К. В. Авт. свид. № 105428, 1955.
8. Лебедев И. М., Фабричный Б. П., Черняк Н. В. Авт. свид. № 95174, 1951.
9. Angyal, S. J., Penman, D. R., Warwick, G. P. The Sommelet reaction. Part IV. The preparation of aliphatic aldehydes. — J. Chem. Soc., 1953, N 6, p. 1737—1739.
10. Белов В. Н., Даев Н. А., Кустова С. О., Лээтс К. В., Поддубная С. С., Скворцова Н. И., Шепельникова Е. И., Шумейко А. К. Новый синтез ирона. — ЖОрХ, 1957, т. 27, № 5, с. 1384—1389.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/XI 1977

T. SAKS, T. PEHK, H. RANG, A. IVANOV

TELOMERISATSIOONIREAKTSIOONI TEEL SÜNTEESITUD IROONI KOOSTIS

Tehnoloogilisel seadmel telomerisatsioonireaktsiooni teel saadud 6-metüülgeranüülklooriidist sünteesitud iroon lahutati komponentideks preparatiivse gaasikromatograafia meetodil ning komponendid identifitseeriti massispektrite ja tuumamagnetresonants-spektroskoopia (^{13}C) abil. Peamised irooni komponendid on α -jonoon, *trans*-4-metüül- α -jonoon, *trans*- α -iroon, *cis*- α -iroon ja β -iroon; nad moodustavad 98,1—99,3% kogu irooni koostisest.

T. SAKS, T. PEHK, H. RANG, A. IVANOV

THE COMPOSITION OF IRON SYNTHESIZED BY TELOMERIZATION REACTION

The components of iron synthesized from 6-methyl geranyl chloride were separated by preparative gas chromatography. The components obtained were identified by their mass spectra and NMR-spectra (^{13}C).

It was proved that synthetic iron contains α -ionon, *trans*-4-methyl- α -ionon, *trans*- α -iron, *cis*- α -iron and β -iron. The amounts of these components in iron reaches 98.1—99.3 per cent.

Syntheses of identified components are described.