

Сигне ТЕНГ, Т. ВЯЛИМЯЭ, К. ЛЭЭТС

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ГЕРАНИОЛА И НЕРОЛА

Signe TENG, T. VALIMAE, K. LAATS. GERANIOOLI JA NEROOLI ESTRID

Signe TENG, T. VALIMAE, K. LAATS. THE ESTERS OF GERANIOL AND NEROL

Сложные эфиры терпеновых спиртов известны главным образом как компоненты эфирных масел и душистых веществ [1]. Недавно в составе половых феромонов шелкоунов определены сложные эфиры гераниола и нерола. В связи с возможностью использования их в качестве аттрактантов для данного семейства вредителей полевых культур [2] стало актуальным получение индивидуальных эфиров.

Терпеновые спирты — гераниол (3,7-диметил-2(E),6-октадиен-1-ол) и нерол (3,7-диметил-2(Z),6-октадиен-1-ол) — имеют аллильное строение. Этерификация таких спиртов часто сопровождается аллильной перегруппировкой с получением, кроме целевого продукта, эфира изомерного аллильного спирта (в данном случае линалоола). Аллильная перегруппировка минимальна в случае получения эфиров ангидридами или хлорангидридами кислот в присутствии третичного амина (пиридина), связывающего образующуюся кислоту. Реакцию целесообразно проводить в среде пентана или бензола, где гидрохлорид пиридина нерастворим и, следовательно, нет изомеризирующего и дегидратирующего действия иона пиридина [3]. Такая методика применялась при получении эфиров из гераниола, нерола [4] и хлорангидридов кислот [5]. Выходы эфиров составляют 60—75% от теоретического (таблица) при содержании целевого продукта не ниже 95%.

ЛИТЕРАТУРА

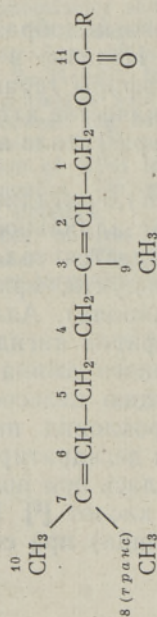
1. Morel, Ch. Essentials of perfume compounding XXI. The terpene esters. — Soap, Perfum. and Cosmet., 1953, 26, 67—69 [Chem. Abstr., 1953, 47, 6095].
2. Олещенко И. Н., Яцынин В. Г., Ковалев Б. Г., Адаменко Е. А., Серебрякова Т. П. Половой аттрактант для самцов шелкоуна *Agriotes litigiosus* Rossi. — Авт. свид. № 617875 от 15.01.79. Бюлл. № 2 (1979); Олещенко И. Н., Яцынин В. Г., Ковалев Б. Г., Исмаилов В. Я., Адаменко Е. А., Рубанова Е. В., Серебрякова Т. П. Половой аттрактант для самцов шелкоуна *Agriotes gurgistanus* Fald. — Авт. свид. № 622215 от 15.03.79. Бюлл. № 10 (1979); Олещенко И. Н., Яцынин В. Г., Исмаилов В. Я., Рубанова Е. В., Лээтс К. В., Тенг С. Э., Когерман А. П. Аттрактантный состав для *Agriotes lineatus* L. — Авт. свид. № 688165 от 30.09.79. Бюлл. № 36 (1979).
3. Mills, J. A. The esterification of unstable alcohols. — J. Chem. Soc., 1951, 2332—2336.
4. Лээтс К., Тенг С. О методах выделения и получения гераниола и нерола. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1967, 16, № 4, 284—291.
5. Brown, H. C. A convenient preparation of volatile acid chlorides. — J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1325—1328.

Институт химии
 Академии наук Эстонской ССР

Институт химической и биологической физики
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
 15/IV 1983

Физико-химические константы и химические сдвиги ядер ^{13}C эфиров (отн. тетраметилсилана)



| Изомер | R | $T_{\text{кнп}}/^\circ\text{M}$ | n_D^{20} | d_4^{20} | 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 | C-15 |
|--------|---|---------------------------------|------------|------------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| E | $^{12}\text{—CH}_2^{13}\text{CH}_3$ | 82/1 | 1,4600 | — | 61,3 | 118,7 | 142,0 | 39,6 | 26,4 | 123,9 | 131,8 | 25,7 | 16,5 | 17,7 | 174,4 | 27,7 | 9,2 | — | — |
| Z | " | 88/1,5 | 1,4598 | 0,9046 | 61,0 | 119,6 | 142,3 | 32,3 | 26,8 | 123,8 | 132,1 | 25,7 | 23,5 | 17,7 | 174,3 | 27,7 | 9,2 | — | — |
| Z | $^{12}\text{—CH}_2^{13}\text{CH}_2^{14}\text{CH}_3$ | 97/1,5 | 1,4571 | 0,8991 | 60,9 | 119,6 | 142,3 | 32,3 | 26,8 | 123,8 | 132,1 | 25,7 | 23,5 | 17,6 | 173,5 | 36,3 | 18,6 | 13,7 | — |
| E | $^{12}\text{—CH}^{13}(\text{CH}_3)^{14}\text{CH}_3$ | 86/1 | 1,4552 | 0,8983 | 61,2 | 118,8 | 141,8 | 39,6 | 26,4 | 123,9 | 131,7 | 25,7 | 16,4 | 17,7 | 177,0 | 34,1 | 19,0 | 19,0 | — |
| Z | " | 91/1 | 1,4569 | 0,8957 | 61,0 | 119,6 | 142,2 | 32,3 | 26,8 | 123,8 | 132,1 | 25,7 | 23,5 | 17,7 | 177,1 | 34,1 | 19,0 | 19,0 | — |
| E | $^{12}\text{—CH}_2^{13}\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2^{15}\text{CH}_3$ | 104/1 | 1,4589 | 0,8946 | 61,1 | 118,9 | 141,9 | 39,7 | 26,5 | 124,0 | 131,7 | 25,7 | 16,4 | 17,7 | 173,6 | 34,1 | 27,2 | 22,4 | 13,8 |
| Z | " | 113/1,5 | 1,4595 | 0,8962 | 60,9 | 119,6 | 142,3 | 32,3 | 26,8 | 123,8 | 132,1 | 25,7 | 23,5 | 17,6 | 173,8 | 34,2 | 27,2 | 22,4 | 13,7 |
| E | $^{12}\text{—CH}^{13}(\text{CH}_3)^{14}\text{CH}_2^{15}\text{CH}_3$ | 97/1 | 1,4580 | — | 61,1 | 118,9 | 141,9 | 39,6 | 26,4 | 123,9 | 131,7 | 25,7 | 16,4 | 17,7 | 176,6 | 41,2 | 27,0 | 11,6 | 16,6 |
| E | $^{12}\text{—CH}_2^{13}\text{CH}^{14}(\text{CH}_3)^{15}\text{CH}_3$ | 101/1 | 1,4580 | 0,8952 | 61,1 | 118,7 | 142,0 | 39,6 | 26,4 | 123,9 | 131,8 | 25,7 | 16,5 | 17,7 | 173,1 | 43,5 | 25,8 | 22,4 | 22,4 |
| Z | " | 108/1,5 | 1,4575 | 0,9013 | 60,8 | 119,5 | 142,3 | 32,2 | 26,7 | 123,7 | 132,0 | 25,7 | 23,5 | 17,6 | 173,0 | 43,5 | 25,8 | 22,4 | 22,4 |