

К. ЛЭАТС, А. КОГЕРМАН,
Кадри АММОН, И. КУДРЯВЦЕВ

СИНТЕЗ 3,7,10,11-ТЕТРАМЕТИЛ-2,6,10-ДОДЕКАТРИЕН-1-ОЛА И ЕГО АЦЕТАТА ИЗ ТЕЛОМЕРА ИЗОПРЕНА С ГИДРОХЛОРИДОМ ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА

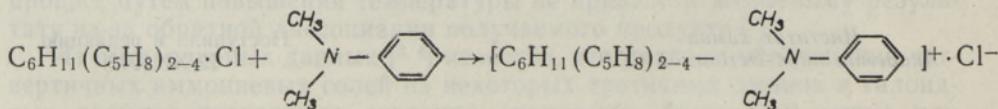
K. LAATS, A. KOGERMAN, Kadri AMMON, I. KUDRIAVTSEV. 3,7,10,11-TETRAMETUUL-2,6,10-DODEKATRIEEN-1-OOLI JA TEMA ATSETAADI SÜNTEES ISOPREENI JA DIMETUÜLBUTADIIEENI HÜDROKLORIIIDI TELOMERISATSIOONIPRODUKTIDEST

K. LAATS, A. KOGERMAN, Kadri AMMON, I. KUDRYAVTSEV. SYNTHESIS OF 3,7,10,11-TETRAMETHYL-2,6,10-DODECATRIEN-1-OL AND ITS ACETATE FROM TELOMERIZATION PRODUCTS OF ISOPRENE WITH HYDROCHLORIDE OF 2,3-DIMETHYLBUTADIENE

Известна реакция теломеризации изопрена с гидрохлоридом диметил-бутадиена [1]. Из первичного аддукта этого теломера был ранее выделен 6-метил-геранилхлорид, и на основе последнего разработан способ синтеза ценного душистого вещества — ирона. Недавно были выделены также 6-метиллиналоол и 4-метил-2-терпинеол [2]. Однако до сих пор ничего неизвестно о составе высших аддуктов этого теломера.

В настоящей работе мы изучили возможность селективного химического выделения хлоридов с первичной аллильной структурой из высших аддуктов этого теломера по способу [3].

Путем воздействия N,N-диметиланилина на высшие аддукты этого теломера, представляющие смесь изомерных метилированных сесквитерпеновых ди- и тритерпеновых хлоридов, были селективно превращены в четвертичные аммониевые соли хлориды с первичной аллильной структурой:



Полученные четвертичные аммониевые соли затем превращались под действием уксуснокислого калия в ацетаты метилированных терпеноидных спиртов [4, 5]. Вакуумной разгонкой была выделена узкокипящая фракция ацетата спирта $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}$. Омылением этой фракции был получен спирт. Небольшой образец полученного спирта был окислен хромовым ангидридом в альдегид. Из альдегида получен семикарбазон, температура плавления которого оказалась равной описанной в литературе для семикарбазона 10-метилфарнезаля (3,7,10,11-тетраметил-2,6,10-додекатриен-1-оля) [6]. Полученные результаты дают основание приписать полученному спирту строение 10-метилфарнезола (3,7,10,11-тетраметил-

2,6,10-додекатриен-1-ола), а ацетату — строение 10-метилфарнезилацетата. Газовая хроматография синтезированного 10-метилфарнезола показала, что он является смесью *цис-транс*-изомеров. Необходимо отметить, что ввиду приятного запаха эти соединения могут представлять интерес для парфюмерии.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали теломер гидрохлорида диметилбутадиена с изопреном, полученный по методике, описанной ранее [1]. Фракция хлоридов C_{11} была выделена из теломера вакуумной перегонкой при 70—95 °С (2 мм рт. ст.). Кубовый остаток, который в основном состоял из хлоридов C_{16-31} , содержал 25,6% 10-метилфарнезилхлорида.

К кубовому остатку (300 г) было добавлено 90 г N,N-диметиланилина и 90 г метанола. Смесь выдерживалась при комнатной температуре 24 ч. Затем ее разбавляли петролейным эфиром, и образовавшиеся четвертичные соли аммония растворяли в 60%-ном водном метаноле. Метанольную вытяжку промывали петролейным эфиром и затем метанол отгоняли в небольшом вакууме при температуре бани не выше 40°. При насыщении оставшегося в колбе водного раствора кристаллическим поташем высаливалась четвертичная аммониевая соль, которая отделялась от водного слоя, затем растворялась в толуоле и сушилась над прокаленным поташем. Затем толуол отгонялся в вакууме вместе с остатками влаги. Выделенные сухие четвертичные аммониевые соли (146,5 г) растворялись в безводном ацетоне (400 г) и добавлялось 69 г свежeproкаленного измельченного уксуснокислого калия. Смесь перемешивалась при комнатной температуре до исчезновения из ацетонового раствора ионов хлора (20 ч). Осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. Промывной ацетон присоединяли к основному раствору и затем ацетон удаляли отгонкой в небольшом вакууме. Остаток в колбе нагревали в более глубоком вакууме (5—10 мм) при температуре 110—115°, при этом отгонялся диметиланилин. Остаток охлаждали, разбавляли петролейным эфиром и промывали 5%-ной H_2SO_4 , затем раствором $NaHCO_3$ и водой и высушивали прокаленным поташем. После отгонки петролейного эфира остаток (51 г) был перегнан в вакууме. Была выделена фракция в количестве 25,2 г (выход 37,5% в пересчете на содержащийся в теломере 10-метилфарнезилхлорид): т. кип. 133—142/2; n_D^{20} 1,4819.

Полученная фракция была затем омылена путем 4-часового кипячения на водяной бане с 10%-ным водно-метанольным раствором КОН. Реакционная смесь была разбавлена водой, продукт омыления извлечен эфиром. Эфирная вытяжка промывалась водой до нейтральной реакции, высушивалась над $MgSO_4$, и затем эфир отгонялся. Остаток (22 г) был перегнан в вакууме при 1 мм рт. ст. Была получена фракция 10-метилфарнезола: т. кип. 128—130,5°; n_D^{20} 1,4882; в количестве 16,1 г. Найдено, %: С 81,61; Н 11,88. Вычислено, %: ($C_{16}H_{26}O$) С 81,29; Н 11,94.

Окисление 10-метилфарнезола в 10-метилфарнезаль. 3 г полученного 10-метилфарнезола было окислено двуххромистым калием по методике, описанной в [6]. Получено 0,4 г 10-метилфарнезали. Т. кип. 121—125/1; n_D^{20} 1,4952; найдено, %: С 81,70; Н 11,05; для $C_{16}H_{26}O$ вычислено, %: С 81,99; Н 11,18; семикарбазон — т. кип. 131—132° (получен трехкратной перекристаллизацией из спирта). По литературным данным [6], т. пл. семикарбазона 133,5°.

Вывод

Синтезированы метилфарнезилацетат и 10-метилфарнезол на основе теломера изопрена с гидрохлоридом диметилбутадиена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В. Н., Даев Н. А., Кустова С. Д., Лээтс К. В., Поддубная С. С., Скворцова Н. И., Шепеленкова Е. И., Шумейко А. К. Новый синтез ирона. — ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1384—1389.
2. Лээтс К., Каал Т., Линдсаар А. Метилированные терпеновые спирты из теломера изопрена с гидрохлоридом диметилбутадиена. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1975, т. 24, № 4, с. 303—305.
3. Лээтс К. В., Когерман А. П., Кудрявцев И. Б., Таммару У. Э., Ранг Х. А., Краав Л. П. Способ выделения β -непредельных первичных хлоралкилов. Авт. свид. СССР № 582241. — Бюл. изобретений, 1977, № 44.
4. Лээтс К. В. Способ получения сложных эфиров замещенных первичных алиловых спиртов. Авт. свид. СССР № 130042. — Бюл. изобретений, 1960, № 14.
5. Лээтс К., Когерман А. Получение гераниола и фарнезола на базе теломера изопрена с его гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, т. 17, № 4, с. 368—373.
6. Скворцова Н. И., Токарева В. Я., Белов В. Н. Синтез неролидола, метилнеролидола, фарнезала и метилфарнезала. — ЖОХ, 1959, т. 29, вып. 9, с. 3113—3117.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/XI 1978