

УДК 668.546

К. СИИРДЕ, А. ЭРМ, Т. ВЯЛИМЯЭ,  
 Эльви МУКС, Ильме ЛЫЙВЕКЕ,  
 К. ЛЭЭТС

### ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА С ГЕРАНИЛХЛОРИДОМ И СИНТЕЗ *E, E*-ФАРНЕЗИЛАЦЕТАТА

Катионная теломеризация 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена) (I) с изопренгидрохлоридами является ключевой стадией в разработанной ранее схеме синтеза моно- и сесквитерпеновых кислородных производных [1, 2]. В настоящей работе для синтеза сесквитерпеновых кислородных производных через 1-хлор-3,7,11-триметил-2(*E*),6(*E*),10-додекатриен (*E, E*-фарнезилхлорид) (II) использована катионная теломеризация изопрена (I) с 1-хлор-3,7-диметил-2(*E*),6-октадиеном (геранилхлоридом) (III). В опытах теломеризации использовалась фракция монотерпеновых хлоридов [3], в которой (III) (вместе с его аллильными изомерами) является единственным реакционноспособным телогеном в данных условиях [4-6]. Исследование зависимости выхода и содержания *E, E*-фарнезилхлорида (II) от степени конверсии геранилхлорида (III) (рис. 1), а также изменения содержаний основных компонентов теломеризации в ходе реакции (табл. 1), найденных ГЖХ-анализом реакционной смеси теломеризации, показало, что оптимальными для синтеза *E, E*-фарнезилхлорида (II) являются соотношение (I) и (III) 2:1 и степень конверсии геранилхлорида (III) 20-40%. Полученные в этих условиях

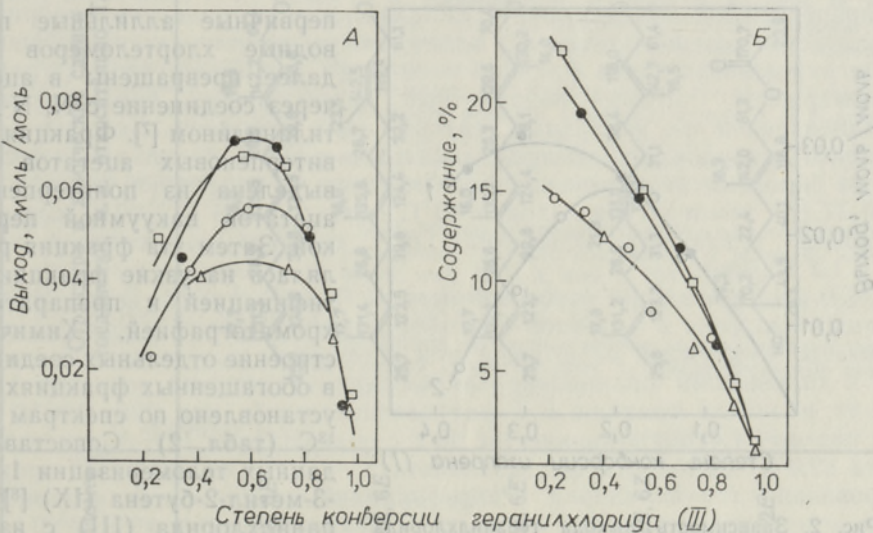


Рис. 1. Зависимость выхода *E, E*-фарнезилхлорида (II) на исходный геранилхлорид (А) и содержание *E, E*-фарнезилхлорида (II) в теломере (Б) от степени конверсии геранилхлорида (III). Соотношение исходных концентраций геранилхлорида (III) и изопрена (I):  $\Delta$  — 1,0 : 0,94;  $\bullet$  — 1,0 : 1,53;  $\square$  — 1,0 : 1,89;  $\circ$  — 1,0 : 2,41.

## Кинетика теломеризации

Концентрации, моль/л:  $y$  — 2-метил-1,3-бутадиен;  $x_2$  — 1-хлор-3,7-диметил-2(*E*), 6-октадиен + 1-хлор-3,7-диметил-2(*Z*), 6-октадиен + 3-хлор-3,7-диметил-1,6-октадиен;  $x_3$  — 3-хлорметил-2,6-диметил-1,5-гептадиен;  $x_4$  — 1-хлор-2,7-диметил-2(*E*), 6-октадиен + 3-хлор-2,7-диметил-1,6-октадиен;  $x_5$  — 1-метил-5-(2-хлор-2-пропил)-циклогексен-1 + 1-метил-4-(2-хлор-2-пропил)-циклогексен-1;  $x_6$  — 2-хлор-3-хлорметил-2,6-диметил-5-гептен;  $x_F$  — 1-хлор-3,7,11-триметил-2(*E*), 6(*E*), 10-додекатриен

$y$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_F$
1,95	2,09	0,040	0,35	0,92	0,31	0
1,61	1,23	0,040	0,35	1,04	0,28	0,086
1,41	0,56	0,046	0,34	1,04	0,25	0,090
1,32	0,23	0,030	0,28	1,00	0,23	0,059
1,18	0,08	0,024	0,29	1,00	0,26	0,025
1,05	0,04	0,030	0,27	0,95	0,25	0,001
2,91	1,90	0,030	0,39	0,86	0,27	0
2,63	1,27	0,040	0,36	1,03	0,21	0,086
2,33	0,86	0,032	0,31	1,05	0,22	0,136
2,24	0,58	0,034	0,30	1,10	0,23	0,134
2,10	0,34	0,026	0,31	1,04	0,22	0,095
1,84	0,11	0,024	0,27	0,89	0,19	0,022
3,35	1,78	0,028	0,36	0,81	0,25	0
2,92	1,34	0,030	0,36	0,99	0,17	0,090
2,83	0,78	0,028	0,33	1,00	0,20	0,122
2,48	0,47	0,018	0,31	1,01	0,21	0,115
2,30	0,19	0,017	0,31	0,99	0,19	0,069
2,10	0,06	0,010	0,29	0,99	0,19	0,026
4,01	1,77	0,071	0,29	0,86	0,090	0
3,59	1,38	0,091	0,29	0,93	0,085	0,042
3,43	1,12	0,065	0,29	0,99	0,090	0,074
3,32	0,87	0,058	0,25	0,97	0,100	0,094
3,06	0,75	0,046	0,20	0,85	0,066	0,099
2,81	0,32	0,041	0,23	0,91	0,079	0,093

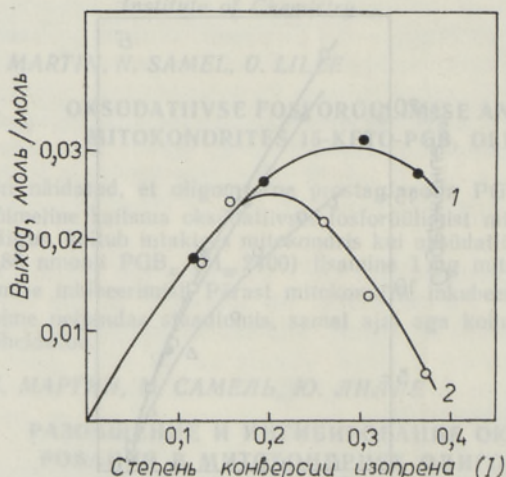


Рис. 2. Зависимость выхода геранилхлорида (III) в реакции изопрена (I) с пренилхлоридом (IX) (кривая 1) и *E, E*-фарнезилхлорида (II) в реакции изопрена (I) с геранилхлоридом (III) (кривая 2). Исходное молярное соотношение  $RCl$  и изопрена 1 : 2.

первичные аллильные производные хлортеломеров были далее превращены в ацетаты через соединение с *N, N*-диметиланилином [7]. Фракция сесквитерпеновых ацетатов была выделена из политерпеновых ацетатов вакуумной перегонкой. Затем эта фракция разделялась на узкие фракции ректификацией и препаративной хроматографией. Химическое строение отдельных соединений в обогащенных фракциях было установлено по спектрам ЯМР  $^{13}C$  (табл. 2). Сопоставление данных теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена (IX) [8] и геранилхлорида (III) с изопреном (I) (рис. 2) показывает, что в начальных стадиях реакции относительные скорости образования основных моно-

Характеристика выделенных соединений из сесквитерпеновых ацетатов

Номер соед.	Изомер	Структура и химические сдвиги $^{13}\text{C}$ соединений, м. д. относительно ТМС	$T$ кип. фракции (2 мм. рт. ст.), $^{\circ}\text{C}$	Проба для идентификации		Содержание в исходной смеси сесквитерпеновых ацетатов, %	Относительное время удерживания
				$n_D^{20}$	содержание компонента, %		
IV	2E, 6E		126—127	1,4780	95	82,0	1,0
V	2Z, 6E		125—126	1,4770	50	6,0	0,92
VI	2E, 6E		125—126	1,4774	24	4,0	0,94
VII	2E, 6Z		121—122	1,4771	50	2,0	0,87
VIII	2E		110—111	1,4752	55	1,0	0,84

аддуктов 1,4-присоединения — соответственно геранилхлорида (III) и *E,E*-фарнезилхлорида (II) — практически равны. Следовательно, относительные реакционные способности хлоридов (IX) и (III) близки. Прирост содержания (II) прекращается уже при умеренных степенях конверсии изопрена (I), что обусловлено изомеризацией исходного геранилхлорида (III) в  $\alpha$ -терпинилхлорид [9], а также значительной таксогенной активностью  $\alpha$ -метилзамещенных двойных связей исходных телогенов, дающих значительное количество гомотеломеров. Низкое содержание 2*E*,6*Z*-изомера (VII) по сравнению с содержанием 2*E*,6*E*-изомера фарнезилацетата (IV) (табл. 2) обусловлено низкой концентрацией исходного телогена с *Z*-конфигурацией. Кроме изомеров фарнезилацетата (IV, V, VI, VII), идентифицирован 7-гидроксигеранилацетат (VIII), образовавшийся, по-видимому, за счет частичной гидратации геранилхлорида в условиях реакции получения его соединения с *N,N*-диметиланилином. Выделенный *E,E*-фарнезилацетат при биотестах показал высокую феромонную активность для жука шелкокуна полосатого — *Agriotes lineatus* L.

### Экспериментальная часть

Монотерпеновые хлориды с 50,1% геранилхлорида, 1,7% нерилхлорида и 3,2% линалилхлорида,  $n_D^{20}$  1,4728,  $d_4^{20}$  0,9188, выделяли из хлортеломера изопрена с изопренгидрохлоридами [6]. В качестве таксогена использовали товарный изопрен (99,5%), высушенный над металлическим натрием и свежеперегранный. Реакцию теломеризации проводили в стеклянной колбе, снабженной мешалкой и приспособлением для взятия пробы. При наружном охлаждении и интенсивном перемешивании к реакционной смеси добавляли рассчитанное количество катализатора — 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_4$  в 1,2-дихлорэтане, поддерживая температуру в колбе 21—23°C. Через определенные промежутки времени отбирали пробы. Катализатор извлекали при помощи этиленгликоля. Для удаления остатков гликоля пробы обрабатывали безводным  $\text{CaCl}_2$ . Полученные таким образом пробы анализировали методом ГЖХ. Содержание теломера в пробе определяли по данным материального баланса отгонки непрореагировавших исходного изопрена и монотерпеновых хлоридов. Количество сесквитерпеновых хлоридов вычисляли по соотношению интегрированных пиков фракций хлоридов  $\text{C}_{10}$  и  $\text{C}_{15}$  на хроматограмме теломеризата, учитывая поправочные коэффициенты, предварительно установленные по модельным смесям этих хлоридов. Условия ГЖХ анализа хлоридов: хроматограф «Chrom 4» с ПИД, капиллярная колонка из боросиликатного стекла 12000×0,3 мм с нанесенной жидкой фазой ТСЕР; температура колонки 40°C для хлоридов  $\text{C}_{10}$ , 90°C для хлоридов  $\text{C}_{15}$ , температура испарителя 170°C, скорость газа-носителя (аргона) 1,2 мл/мин.

510 г хлортеломера (кубовый остаток после отгонки непрореагировавших изопрена и хлоридов  $\text{C}_{10}$ ) известным способом [7] превращали в ацетаты. Вакуумной перегонкой при остаточном давлении 0,05 мм рт. ст. и дальнейшим фракционированием при остаточном давлении 1 мм рт. ст. получали фракцию *E,E*-фарнезилацетата (т. кип. 120—126°/1 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,4805) в количестве 96 г с содержанием *E,E*-фарнезилацетата 82,0%. Выход *E,E*-фарнезилацетата — 10% на исходный прореагировавший геранилхлорид. Ректификацией на роторной колонке [10] при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и среднем флегмовом числе 20 (скорость испарения 1,5 мл/мин) получали 51 г *E,E*-фарнезилацетата ( $n_D^{20}$  1,4780, содержание по ГЖХ 95%) и узкие фракции его изомеров. Последние обогащали методами препаративной хроматографии. Условия аналитической ГЖХ для сесквитерпеновых ацетатов: хроматограф

«Цвет 6-69А» с ПИД, колонка стеклянная капиллярная  $47000 \times 0,3$  мм с нанесенным PDEAS; температура колонки  $150^\circ\text{C}$ , испарителя  $270^\circ\text{C}$ , скорость газа-носителя (аргона) 2,0 мл/мин. Препаративную газовую хроматографию проводили на хроматографе «Сhrom 3» в разреженной атмосфере газа-носителя [1]. Условия препаративного разделения: стеклянная колонка  $3000 \times 8$  мм, 5% SE 30 на инертоне AW-HMDS  $0,20 - 0,25$  мм, температура колонки  $215^\circ\text{C}$ , детектора (катарометра)  $250^\circ\text{C}$ , испарителя  $280^\circ\text{C}$ , давление газа-носителя (гелия) 7 мм рт. ст. на выходе из колонки. Препаративную жидкостную хроматографию проводили на жидкостном препаративном хроматографе PVK-2 (СКБ АН ЭССР). Колонка  $250 \times 10$  мм, заполненная силикагелем «Silasorb 600», 5 мкм, подвижная фаза — 1% изопропилового спирта в гексане, скорость элюента 4,0 мл/мин, детектор UV — 254 нм. Спектры ЯМР<sup>13</sup>C снимали на спектрометре WH-90 фирмы «Bruker» (ФРГ) с рабочей частотой для углерода 22,63 МГц при комнатной температуре. В качестве растворителя и источника сигнала для стабилизации магнитного поля использовали  $\text{CDCl}_3$ . Внутренний стандарт — тетраметилсилан (ТМС).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. Способ получения терпеновых и сесквитерпеновых галогенопроизводных и их гомологов. — Бюл. изобр., 1957, № 3, авт. свид. СССР № 105428.
2. Лээтс К. Синтез терпеновых производных из изопрена методом теломеризации. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, 17, № 4, 355—360.
3. Эрм А., Хейнвяли М., Вялимяз Т., Лээтс К. О составе фракции  $\text{C}_{10}$  теломера изопрена с его гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 56—58.
4. Мукс Э. А., Кабрал С. К., Эрм А. Ю., Пехк Т. И., Вялимяз Т. К., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XIX. Сотеломеризация 1-хлор-2-метил-2-бутена и 3-хлор-2-метил-1-бутена с 1-хлор-3-метил-2-бутеном. — Ж. орган. хим., 1979, 15, вып. 11, 2249—2252.
5. Мукс Э. А., Лээтс К. В. О влиянии присутствия 2-хлор-2-метилбутана на теломеризацию 2-метил-1,3-бутадиена с 1-хлор-3-метил-2-бутеном. — Ж. орган. хим., 1980, 16, вып. 5, 1088—1089.
6. Лээтс К. В., Каал Т. А., Каляя И. А., Кудрявцев И. Б., Мукс Э. А., Тали М. А., Тенг С. Э., Эрм А. Ю. К изучению ионно-каталитической теломеризации. V. Определение изомерного состава фракции  $\text{C}_{10}$  теломера изопрена с его изомерными гидрохлоридами. — Ж. орган. хим., 1974, X, вып. 2, 159—161.
7. Лээтс К., Козерман А., Аммон К., Таммару К., Кудрявцев И. Изучение влияния некоторых растворителей на скорость реакции фарнезилхлорида с N,N-диметиланилином. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, 212—213.
8. Лээтс К. В., Мукс Э. А. К изучению ионно-каталитической теломеризации. VIII. О влиянии условий реакции на кинетику теломеризации. — Ж. орган. хим., 1974, X, вып. 4, 683—687.
9. Лээтс К. В., Тенг С. Э., Савич Т. О. К изучению ионно-каталитической теломеризации. VII. Об изомеризации терпеновых галогенопроизводных в условиях катионной теломеризации. — Ж. орган. хим., 1974, X, вып. 2, 164—167.
10. Михельсон В., Кыбу А., Эйзен О. Исследование работы колонки с щеточным ротором. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 2, 109—112.
11. Сакс Т., Иванов А., Самель Н. Разделение метиловых эфиров высших жирных кислот методом препаративной газовой хроматографии. I. Предварительные опыты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 3, 208—210.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
15/XI 1985

Институт химической и биологической физики  
Академии наук Эстонской ССР

ISOPRENI JA GERANÜÜLKLOORIIDI TELOMERISATSIOON NING  
*E,E*-FARNESÜLATSETAADI SÜNTEES

On uuritud 2-metüül-1,3-butadieeni ja 1-kloor-3,7-dimetüül-2(*E*),6-oktadieeni telomerisatsioonireaktsiooni. Kasutades gaasi-vedelikukromatograafia, vaakumrektilfikatsiooni, preparatiivse kromatograafia ja TMR <sup>13</sup>C meetodeid, määrati telomerisatsiooniproduktist sünteesitud seskviterpensete atsetaaside isomeerne koosseis.

K. SIIRDE, A. ERM, T. VÄLIMÄE, Elvi MUKS, Ilme LÕIVEKE, K. LAATS

TELOMERIZATION OF ISOPRENE WITH GERANYLCHLORIDE AND SYNTHESIS  
OF *E,E*-FARNESYLACETATE

The telomerization reaction of 2-methyl-1,3-butadiene with 1-chloride-3,7-dimethyl-2(*E*),6-octadiene was investigated. Using the methods of GLC, vacuum rectification, preparative chromatography and NMR <sup>13</sup>C spectroscopy, the isomeric composition of the sesquiterpene acetates synthesized from the telomerization product was established.

Экспериментальная часть

Монотерпеновые хлориды с 50,1% геранилхлорида, 1,7% нерилхлорида и 3,2% линалилхлорида, по <sup>13</sup>C NMR, синтезированные из хлоридомера изопрена с изопренгидрохлоридами [1]. В качестве катализатора использовали тетраэтилсвинец (СЭТ) в количестве 0,05 г на 1 г натриевой соли. Полимеризацию проводили в течение 2 часов при 50°C в вакуумированном реакторе. Для выделения продукта использовали вакуумную перегонку. Для анализа использовали методы газовой жидкостной хроматографии (ГЖХ), вакуумной ректификации, препаративной газовой жидкостной хроматографии (ПГЖХ) и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии. Для анализа использовали методы газовой жидкостной хроматографии (ГЖХ), вакуумной ректификации, препаративной газовой жидкостной хроматографии (ПГЖХ) и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии. Для анализа использовали методы газовой жидкостной хроматографии (ГЖХ), вакуумной ректификации, препаративной газовой жидкостной хроматографии (ПГЖХ) и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии.