

Т. КААЛ, К. ЛЭЭТС

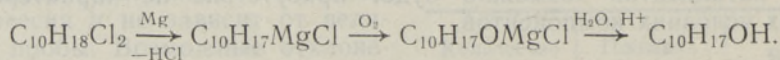
ПОЛУЧЕНИЕ ЛАВАНДУЛОЛА ИЗ ДИМЕРА ГИДРОХЛОРИДА ИЗОПРЕНА

T. KAAL, K. LAATS. LAVANDULOOI SAAMINE ISOPREENI HUDROKLORIIDI DIMEERIST

T. KAAL, K. LAATS. PREPARATION OF LAVANDULOL FROM ISOPRENE HYDROCHLORIDE DIMER

Ранее уже сообщалось, что при теломеризации изопрена с его гидрохлоридами в некоторой степени (10—15%) происходит димеризация гидрохлоридов с образованием дихлорида 2,6-диметил-3-хлорметилгептен-5-хлора-2 [1]. Этот димер получен также А. А. Петровым и М. Л. Генусовым [2] из гидрохлорида изопрена в хлористом метиле в присутствии SnCl_4 . Дегидрохлорирование дихлорида спиртовой КОН привело к образованию лавандулилхлорида (2,6-диметил-3-хлорметилгептадиена-1,5). Однако лавандулол из этого хлорида не был получен. Недавно японскими авторами [3] показано, что галогениды лавандулола не подвергаются омылению; они могут быть превращены в соответствующий спирт косвенным путем, а именно окислением образующихся из них магнийорганических соединений.

Нами найдено, что получить лавандулол можно значительно проще, превращая димер гидрохлорида изопрена в упомянутый спирт без промежуточной стадии дегидрохлорирования. Отщепление молекулы хлористого водорода происходит при образовании магнийорганического соединения:



Частично отщепляется также вторая молекула HCl , о чем свидетельствует значительное количество терпеновых углеводов в продукте реакции. Содержание спиртов в полученных продуктах (по активному водороду) составляет 40—45%. Оно не повышается и при проведении реакции с лавандулилхлоридом вместо димера гидрохлорида изопрена. Образовавшиеся спирты отделялись от углеводов через борный эфир [4] и анализировались при помощи газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Как видно из хроматограммы (рис. 1), продукт реакции состоит из шести изомерных спиртов с преобладанием 3-го компонента. Последний был выделен из смеси при помощи препаративной газо-жидкостной хроматографии (ПГЖХ). Его ИК-спектр не отличался от ИК-спектра лавандулола, приведенного В. Куном и Х. Шинцем [5]. Остальные компоненты выделить в чистом виде не удалось. Они, по всей вероятности, представляют собой изомеры лавандулола с другим расположением двойных связей. Теоретически, помимо лавандулола (2,6-диметил-3-метилгептадиена-1,5), возможно образование 2,6-диметил-3-метилгептадиенов-1,4 (цис- и транс-); -1,6; -1,5; -2,6; -3,6 и -4,6 (цис-

и *транс*-). Полученный при гидрировании смеси спиртов на окиси платины тетрагидролавандулол, по данным ГЖХ, является индивидуальным веществом.

Экспериментальная часть

1. Получение лавандулола. К 12 г магниевых стружек, покрытых слоем безводного тетрагидрофурана и помещенных в двухгорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой, для начала реакции прибавляли 1 мл бромистого этила в 50 мл тетрагидрофурана и затем 52 г димера гидрохлорида изопрена (т. кип. $86-90^{\circ}\text{C}/4\text{ мм}$, d_4^{20} 1,0238 и n_D^{20} 1,4791) в 300 мл тетрагидрофурана. После замедления реакции колбу нагревали на водяной бане до полного прекращения реакции. Через охлажденный льдом продукт реакции в течение 6 ч пропускали ток сухого кислорода. Затем большую часть тетрагидрофурана отгоняли в вакууме и продукт реакции разлагали 5%-ным раствором HCl. Образовавшийся терпеновый спирт экстрагировали эфиром, промывали 10%-ным раствором соды и высушивали над безводным поташом. После перегонки в вакууме получили 37,9 г продукта с т. кип. $60-95^{\circ}$ (2 мм), содержащего 41% $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ (по активному водороду). Выход спиртов 40,3% от теоретического. Очисткой через борный эфир получили 10,4 г спиртов с т. кип. $77-80^{\circ}$ (5 мм), d_4^{20} 0,8780 и n_D^{20} 1,4667.

Из 10,7 г лавандулилхлорида [1] и 1,5 г магния в 150 мл тетрагидрофурана по описанной методике получили 7,2 г продукта, из которого через борный эфир выделили 2,4 г спиртов с т. кип. $96-99^{\circ}$ (11 мм), d_4^{20} 0,8791 и n_D^{20} 1,4698.

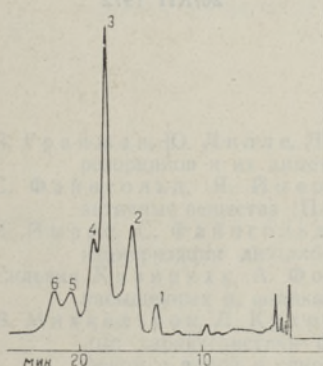


Рис. 1. Хроматограмма спиртов, полученных из димера гидрохлорида изопрена. «Хром-1», колонка 5 м, \varnothing 4,5 мм, заполненная 3% этиленгликольадипата на хромосорбе W (30—60 меш), рабочая температура 162°C . 3 — лавандулол, 1, 2, 4, 5, 6 — не идентифицированы.

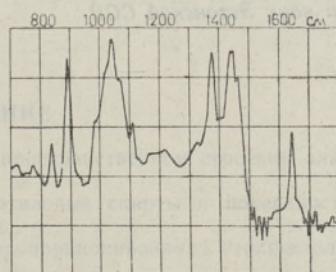


Рис. 2. Инфракрасный спектр лавандулола. Прибор UR-10. Раствор в CCl_4 .

На рис. 1 приведена хроматограмма спиртов, полученных из димера гидрохлорида изопрена. Главный компонент (пик 3) выделили из смеси при помощи ПГЖХ при 180°C на колонке длиной 5 м и диаметром 10 мм, заполненной 20% этиленгликольадипата на пороците (0,25—0,31 мм). Полученный лавандулол имел n_D^{20} 1,4691. Его ИК-спектр приведен на рис. 2.

Хроматограмма спиртов, полученных из лавандулилхлорида, мало отличалась от приведенной выше хроматограммы.

Данные литературы для лавандулола [6]: т. кип. 94—95° (13 мм), d_4^{17} 0,8785, n_D^{17} 1,4683.

2. Получение тетрагидролавандулола. 0,7 г спиртов, полученных из димера гидрохлорида изопрена, прогидрировали в «утке» в 10 мл ледяной уксусной кислоты на 30 мг окиси платины согласно [7]. Уксусную кислоту нейтрализовали раствором соды. Продукт экстрагировали эфиром и высушивали поташом. Перегонкой в вакууме получили 0,4 г тетрагидролавандулола [8] с n_D^{20} 1,4419. По данным ГЖХ чистота — 93%.

Выводы

1. Осуществлен синтез лавандулола из димера гидрохлорида изопрена.
2. Установлено, что, помимо основного продукта, образуются и другие изомерные спирты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., ЖОХ, 28, 3096 (1958); Каал Т., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 269 (1972).
2. Петров А. А., Генусов М. Л., ЖОХ, 1, 2105 (1965).
3. Takabe K., Katagiri T., Tanaka J., Nippon Kagaku Zasshi, 90, 943 (1969).
4. Gildemeister E., Hoffmann Fr., Die ätherischen Öle, Band II, S. 287, Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
5. Kuhn W., Schinz H., Helv. Chim. Acta, 35, 2008 (1952).
6. Schinz H., Seidel C. F., Helv. Chim. Acta, 25, 1572 (1942).
7. Schinz H., Bourquin J.-P., Helv. Chim. Acta, 25, 1591 (1942).
8. Schinz H., Schäppi G., Helv. Chim. Acta, 30, 1483 (1947).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/XII 1972