

Т. КААЛ, К. ЛЭАТС

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАВАНДУЛИЛХЛОРИДА И ЕГО ГИДРАТА

T. KAAL, K. LAATS. LAVANDULOULKLORIIDI JA TEMA HÜDRAADI SAAMINE

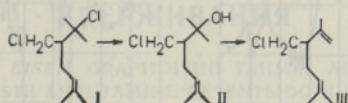
T. KAAL, K. LAATS. PREPARATION OF LAVANDULYL CHLORIDE AND ITS HYDRATE

Способность гидрохлоридов изопрена образовывать димер 2,6-диметил-2-хлор-3-хлорметилгептен-5 (I) известна из работ некоторых авторов [1-3]. В этом дихлориде омылению подвергается один атом хлора [1], однако образующийся при этом продукт до сих пор не выделялся.

В настоящей работе изучалось омыление димера гидрохлорида изопрена с $Pb(NO_3)_2$ в присутствии $PbCO_3$ в водно-спиртовом растворе с применением для анализа продуктов реакции газо-жидкостной хроматографии и инфракрасных спектров. Хроматографический анализ показал наличие двух компонентов (85 и 15%), которые были выделены из смеси при помощи препаративной газовой хроматографии.

Инфракрасный спектр основного продукта свидетельствует о наличии в молекуле метиленовой и трехзамещенной двойных связей и об отсутствии гидроксильной группы. Содержание хлора соответствует терпеновому хлориду $C_{10}H_{17}Cl$. На основании этих данных, а также сравнения физических констант с литературными [2], полученное соединение идентично с лавандулилхлоридом (2,6-диметил-3-хлорметилгептадиеном-1,5).

Другой продукт на основании инфракрасного спектра и физических констант был идентифицирован как гидрат лавандулилхлорида 2,6-диметил-3-хлорметилгептен-5-ол-2, образующийся из исходного дихлорида омылением третичного атома хлора. В реакции, по всей вероятности, вначале целиком образуется именно этот продукт (II), который с отщеплением воды переходит в лавандулилхлорид (III)



Для сравнения нами был получен лавандулилхлорид также по известной методике [2] дегидрохлорированием дихлорида (I) спиртовой щелочью. Анализ полученного продукта при помощи газо-жидкостной хроматографии показал присутствие двух изомерных хлоридов в отношении 5 : 1, а также значительного количества терпеновых углеводородов.

В данном случае отщепление HCl , по-видимому, происходит частично с отрывом водорода у третьего углеродного атома, в то время как при дегидратации продукта (II) участвует только водород у первого углерод-

ного атома. Такая селективность объяснима более мягкими условиями дегидратации гидрата (II) в сравнении с дегидрохлорированием дихлорида (I) под влиянием спиртового раствора КОН.

Экспериментальная часть

1. Получение лавандулилхлорида. К 11,1 г димера гидрохлорида изопрена (т. кип. 86—90° С/4 мм, d_4^{20} 1,0238, n_D^{20} 1,4791) добавляли 20 г $Pb(NO_3)_2$, 10 г $PbCO_3$, 75 мл воды и 120 мл этанола. Реакционную смесь кипятили 1,5 ч с обратным холодильником. Продукт реакции разбавляли водой и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт сушили над безводным $MgSO_4$. Растворитель отгоняли, и остаток перегоняли в вакууме. Получено 7,1 г продукта (77% от теоретического) с т. кип.

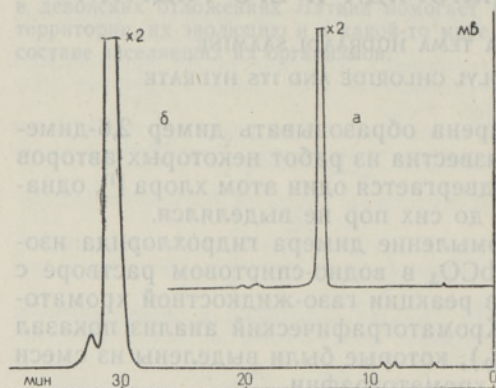


Рис. 1. Хроматограмма лавандулилхлорида (а) и его гидрата (б). «Хром-1», колонка 5 м, Ø 4,5 мм, заполненная 3% этиленгликольадипата на хромосорбе W (30—60 меш), рабочая температура 127° С (а) и 162° С (б).

73—105°/5 мм и содержанием лавандулилхлорида 85% (по данным газожидкостной хроматографии). Очистка его проводилась при 180° на препаративной колонке (5 м, Ø 10 мм, 20% этиленгликольадипата на поролите 0,25—0,315 мм). Полученный хлорид имел d_4^{20} 0,9168 и n_D^{20} 1,4672. Содержание хлорида составляло 94% (методом кислородной колбы). На рис. 1, а приведена хроматограмма лавандулилхлорида, на рис. 2, а — его инфракрасный спектр, согласно

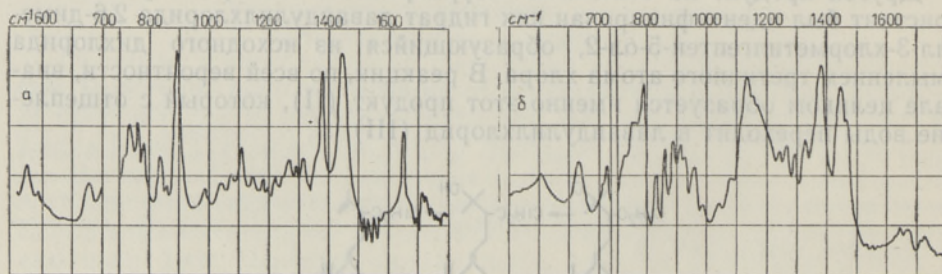
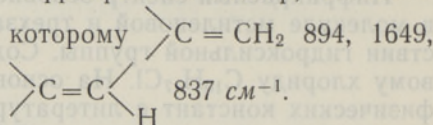


Рис. 2. Инфракрасные спектры лавандулилхлорида (а) и его гидрата (б). Прибор UR-10, раствор в CCl_4 .

2. Получение гидрата лавандулилхлорида. Гидрат лавандулилхлорида выделили из продукта омыления димера гидрохлорида изопрена на препаративной хроматографической колонке в приведенных выше условиях. Полученный продукт имел d_4^{20} 0,9986 и n_D^{20} 1,4771. Содержание $C_{10}H_{18}(OH)Cl$ 93%. Хроматограмма гидрата лавандулилхлорида приве-

дена на рис. 1, б, инфракрасный спектр — на рис. 2, б ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$ 1133, $\text{>C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}$ 832 cm^{-1}).

Выводы

1. В результате изучения омыления димера гидрохлорида изопрена с нитратом свинца в водно-спиртовом растворе найдено, что основным продуктом реакции является лавандулилхлорид.

2. При помощи препаративной газовой хроматографии из продуктов реакции выделены лавандулилхлорид и его гидрат.

Авторы выражают благодарность Э. Урбас и М. Панк за снятие инфракрасных спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лэетс К. В., ЖОХ, 28, 3096 (1958).
2. Петров А. А., Генусов М. Л., ЖОрХ, 1, 2105 (1965).
3. Tanaka I., Katagiri T., Takabe K., Nippon Kagaku Zasshi, 89, 872 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/XI 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1972, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1972, № 3

УДК 543.544.25

АЙМЕ ПИЛЬТ, СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ *n*-АЛКИНОВ C_6-C_{10} НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ ПО ИНДЕКСАМ УДЕРЖИВАНИЯ

AIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN. GRAFIIDITUD TAHMAL ADSORBEERITUD *N*-ALKÜÜNIDE C_6-C_{10} ADSORPTSIOONISOOJUSTE ARVUTAMINE RETENTSIOONIIINDEKSITE ALUSEL.
AIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN. CALCULATION OF HEATS OF ADSORPTION OF *N*-ALKYNES C_6-C_{10} ON GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK ON THE BASIS OF RETENTION INDICES

В [1] приведены результаты вычисления дифференциальных теплот адсорбции для *n*-алкенов C_6-C_{10} на графитированной термической саже. В данной работе этот же принцип [2] применен для вычисления дифференциальных теплот адсорбции *n*-алкинов C_6-C_{10} на том же адсорбенте.

Необходимые для расчета исходные данные — индексы удерживания *n*-алкинов C_6-C_{10} , а также объемы удерживания и теплоты адсорбции *n*-алканов — взяты из [1, 3, 4]. Вычисленные на основе этих данных диф-