EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVI KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1967, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVI
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1967, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1967.4.03

К. ЛЭЭТС, С. ТЕНГ

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ *ЦИС*- И *ТРАНС*-ИЗОМЕРОВ НЕРИЛХЛОРИДА И ГЕРАНИЛХЛОРИДА

Одним из нас опубликован ряд исследований по получению геранилхлорида и его изомеров с помощью реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [1–3] и реакции их превращения [4–6]. Кроме того, имеется несколько более ранних работ по получению геранилхлорида из соответствующих спиртов при помощи хлористого водорода [7–10], треххлористого фосфора [8, 11], пятихлористого фосфора [11, 12] и хлористого тионила [13, 14]. Однако в опубликованных работах точных исследований о изомерном составе, в особенности о количественном составе соответствующих *цис*- и *транс*-изомеров, не производилось. О разнородности полученного из спиртов различными способами геранилхлорида свидетельствует большое расхождение в физических константах полученных образцов. В связи с возрастающим практическим и научным интересом к реакциям получения геранилхлорида, а также реакциям его превращений нами были предприняты исследования по получению возможно более чистых образцов геранил- и нерилхлорида с использованием для характеристики и идентификации исходных и целевых продуктов современных физико-химических методов анализа, в особенности газовой хроматографии.

В качестве исходных веществ для получения геранил- и нерилхлорида нами использованы гераниол и нерол, специально полученные и очищенные по методике, разработанной в нашей лаборатории [18], и представляющие собой, как показали данные газохроматографического анализа, индивидуальные вещества. Реакции получения геранил- и нерилхлоридов в этом случае относятся к типу реакций замещения аллильных соединений, которые в большинстве случаев сопровождаются аллильной перегруппировкой [15]. Ввиду отсутствия методов определения и разделения отдельных аллильных изомерных хлоридов, описываемые в литературе методы синтеза геранилхлорида не охарактеризованы в достаточной степени с точки зрения изомерного состава продукта и выхода геранилхлорида. Использование индивидуальных гераниола и нерола и определение содержания первичных аллильных хлоридов в продуктах реакций по методу, описанному в работе [16], устранили главные трудности количественной оценки отдельных методов получения геранил- и нерилхлоридов и дали возможность выбирать необходимые условия для их получения с наибольшим выходом.

Результаты исследования реакций гераниола с $SOCl_2$, PCl_3 и PCl_5 приведены в табл. 1. Выходы геранилхлорида вычислены на основе определения содержания первичного аллильного хлора в продуктах реакций по методу, описанному в [16]. Как видно из таблицы, при использовании пятихлористого фосфора геранилхлорид образуется с наи-

большим выходом. Результаты опытов по дальнейшему изучению условий проведения этой реакции (табл. 2) показали, что лучшим растворителем является петролейный эфир, а температуру реакции целесообразно поддерживать в пределах $-10 \div -12°$ С. При этом время прибавления реагента и последующего перемешивания не оказывали значительного влияния на выход геранилхлорида.

Так как в литературе отсутствуют данные о получении нерилхлорида, для проведения реакций нерола с $SOCl_2$, PCl_3 и PCl_5 мы использовали данные соответствующих реакций с гераниолом. Как показали результаты опытов (табл. 3), нерилхлорид образуется во всех случаях с меньшими, чем у геранилхлорида, выходами. Подобно гераниолу и в случае нерола лучшим способом получения хлорида оказалось применение пятихлористого фосфора.

Для выделения геранил- и нерилхлорида из смесей, полученных вышеуказанными способами, мы не применяли перегонку ввиду отмеченной ранее [3, 14] термической неустойчивости геранилхлорида, а использовали метод, разработанный для селективного выделения геранилхлорида в виде хлористого геранилдиметилфениламмония [6]. В данном случае путем термического разложения образующегося соединения диметиланилина с геранилхлоридом был получен хлорид со следующими свойствами: т. кип. 60—62° (2 *мм*); $n_D^{20} = 1{,}4792$; $d_4^{20} = 0{,}9188$.

Как видно из приведенных физических констант, выделенный хлорид почти идентичен с хлоридом, полученным из продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [6].

С целью выяснения возможностей использования реакции нерилхлорида с диметиланилином для извлечения его подобно геранилхлориду из продукта реакции была изучена кинетика данной реакции. Определением количества образовавшихся аммониевых солей в смесях нерилхлорида с диметиланилином установлено, что при комнатной температуре (15—20°) реакция заканчивается через 30 дней. Анализ водного раствора хлористого нерилдиметилфениламмония показал, что за 30 дней в соединение с диметиланилином вступило около 42% нерилхлорида. Путем термического разложения хлористого нерилдиметилфениламмония был получен хлорид со следующими свойствами: т. кип. 58—60° (2 *мм*); $n_D^{20} = 1{,}4782$; $d_4^{20} = 0{,}9172$.

Для проверки чистоты выделенных через комплексы с диметиланилином хлоридов из них были синтезированы соответствующие ацетаты [5] и альдегиды [1], состав которых исследовался методом газовой хроматографии с применением в качестве эталонов природных геранилацетата и цитраля. Хроматограммы ацетатов, полученных из хлористого геранилдиметилфениламмония (рис. 1) и хлористого нерилдиметилфениламмония (рис. 2), представляют собой хроматограммы почти чистых геранилацетата и нерилацетата. На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы цитраля-*а* и цитраля-*б*, синтезированных из выделенных через комплексы с диметиланилином геранилхлорида и нерилхлорида.

Получение почти чистых производных свидетельствует об отсутствии заметной изомеризации при получении и выделении геранил и нерилхлорида по вышеприведенной схеме.

Экспериментальная часть

1. Получение геранилхлорида и нерилхлорида с $SOCl_2$. В колбу, охлажденную смесью льда и хлористого натрия, помещали 15,4 *г* гераниола и около 100 *г* безводного эфира. При перемешивании в течение 0,5 *ч* прибавляли 13,0 *г* хлористого тионила, после чего перемешивание продолжали еще 3,5 *ч*. Температуру поддерживали около 0°. Реакционную смесь промывали охлажденным раствором бикарбоната натрия (до слабощелочной реакции промывной воды) и 40%-ным раствором хлористого кальция. Продукт высушивали над безводным сульфатом магния, и бо́льшую часть растворителя перегоняли при уменьшенном давлении (температура бани не выше 45°). Получили 23,0 *г* продукта с содержанием 4,2% общего Cl и 3,0% первичного аллильного Cl. Выход геранилхлорида составил 19,5% от теоретического.

В случае использования в качестве растворителей петролейного эфира (т. кип. 40—60°) и петролейного эфира с добавлением 12,0 *г* триэтиламина, выходы геранилхлорида составили 35,0 и 49,6% (табл. 1).

Таблица 1

№ опыта	Реагент	Растворитель	Состав реакционной смеси, *г*			Температура реакции, °C	Время реакции, *ч*	Выход геранилхлорида, % от теоретического
			гераниол	реагент	растворитель			
1	$SOCl_2$	Эфир	15,4	13,0	100	0	4	19,5
2	„	Петролейный эфир	15,4	14,0	100	от —5 до 0	3	35,0
3	„	Петролейный эфир и триэтиламин	15,4	13,0	100	от —10 до —5	3	49,6
4	PCl_3	Петролейный эфир	15,4	10,0	100	от —5 до 0	2	43,2
5	„	То же	15,4	10,0	100	от —10 до 0	2	56,0
6	PCl_5	„ „	15,4	28,0	100	от —10 до —8	3	76,0

Из 21,0 *г* нерола и 17,9 *г* хлористого тионила в аналогичных условиях получили 27,3 *г* продукта с содержанием 11,1% общего Cl и 1,8% первичного аллильного Cl. Выход нерилхлорида составил 10,1% от теоретического (табл. 3).

2. Получение геранилхлорида и нерилхлорида с PCl_3. К раствору 15,4 *г* гераниола в 100 *г* петролейного эфира при перемешивании прибавляли 10,0 *г* треххлористого фосфора. Температуру реакционной смеси поддерживали около —5°, время реакции — 2 *ч*. Реакционную смесь выдерживали 4 суток при комнатной температуре. Продукт промыли и обработали так же, как в опыте 1. Получили 23,6 *г* продукта с содержанием 11,1% общего Cl и 6,5% первичного аллильного Cl. Выход геранилхлорида составил 43,2% (табл. 1).

Из 8,6 *г* нерола и 6,0 *г* треххлористого фосфора в аналогичном случае получили 9,7 *г* продукта с содержанием 18,0% общего Cl и 10,1% первичного аллильного Cl. Выход нерилхлорида составил 49,4% от теоретического.

3. Получение геранилхлорида и нерилхлорида с PCl_5. К хорошо измельченному пятихлористому фосфору (23 *г*) в безводном петролейном эфире (100 *г*) прибавляли при интенсивном перемешивании 15,4 *г* гераниола в течение 1 *ч*. Температуру реакционной смеси поддерживали от —12 до —10°. Перемешивание при этой температуре продолжали 3 *ч*. Выделение продукта реакции производили так же, как в опыте 1. Получили 21,9 *г* продукта с содержанием 12,8% общего Cl. Выход геранилхлорида составил 79,0% от теоретического (см. табл. 2).

Таблица 2

№ опыта	Растворитель	Состав реакционной смеси, *г*			Температура реакции, °C	Время реакции, *ч*	Содержание в продукте Cl, %		Выход	
		гераниол	PCl_5	растворитель			общего	первичного аллильного	*г*	%
1	Эфир	15,4	23	100	—15	4	18,7	14,0	14,9	58,8
2	Петролейный эфир	15,4	23	100	—3	1,5	16,4	11,0	24,0	74,4
3	„ „	15,4	23	100	от —12 до —10	4	18,7	12,8	21,9	79,0
4	„ „	15,4	23	100	—15	2	21,2	10,0	27,3	77,0
5	„ „	15,2	23	100	от —35 до —30	3	14,0	11,5	19,6	64,4
6	„ „	15,4	23	100	—70	6,5	13,7	10,1	21,2	60,4

В аналогичных условиях из 16,4 *г* нерола и 24,4 *г* PCl_5 получили 29,0 *г* продукта с содержанием 16,8% общего Cl и 8,5% первичного аллильного Cl. Выход нерилхлорида составил 65,2% от теоретического (табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	Реагент	Состав реакционной смеси, *г*			Температура реакции, °C	Время реакции, *ч*	Содержание в продукте Cl, %		Выход	
		реагент	нерол	растворитель			общего	первичного аллильного	*г*	%
1	PCl_3	6,0	8,6	100	—10	1,0	18,0	10,1	9,7	49,4
2	$SOCl_2$	17,9	21,0	100	—10	2,5	11,1	1,8	27,3	10,1
3	PCl_5	24,4	16,4	100	от —10 до —8	4,0	16,8	8,5	29,0	65,2
4	„	12,0	8,9	100	—75	5,5	—	9.2	11,5	51,6
5	„	13,0	8,4	100	от —35 до —30	4,5	12,9	8,6	12,7	56,5

4. Выделение геранилхлорида. Смесь 21,0 *г* реакционного продукта с содержанием 12,8% первичного аллильного хлора и 14,5 *г* диметиланилина выдерживали 20 суток при комнатной температуре. Образовавшиеся аммониевые соли растворяли в 30 *мл* воды и многократно экстрагировали петролейным эфиром. В водном растворе определяли общее содержание ионов хлора (2,69 *г*) и количество хлора, содержащееся в виде соляной кислоты (титрованием 0,05 *n* NaOH в присутствии фенолфталеина) (0,59 *г*). Вычисленное на основании этих данных содержание хлористого геранилдиметилфениламмония в водном растворе составляет 68,8% от теоретического.

Четвертичную соль высаливали из водного раствора поташем, растворяли в ацетоне и сушили, меняя несколько раз осушитель — безводный поташ. Затем отгоняли растворитель при уменьшенном давлении (температура бани не выше 45°) и остаток разлагали перегонкой при давлении 2 *мм* и температуре бани до 95°. Промывкой охлажденным раствором 5%-ной соляной кислоты и 20%-ного хлористого кальция из полученной смеси диметиланилина и геранилхлорида удаляли диметиланилин. Оставшийся геранилхлорид растворяли в петролейном эфире, промывали 40%-ным раствором хлористого кальция, высушивали над безводным хлористым кальцием и перегоняли. В результате было получено 4,5 *г* хлорида со следующими показателями: т. кип. 60—62° (2 *мм*); $n_D^{20} = 1{,}4792$; $d_4^{20} = 0{,}9188$. Найденное количество первичного аллильного хлора составило 19,9%, вычисленное — 20,53%.

Из 2,2 *г* полученного хлорида и 2,1 *г* уротропина синтезировали альдегид [1]. Получено 0,75 *г* продукта с $n_D^{20} = 1{,}4883$; хроматограмму см. на рис. 3.

Для синтеза ацетата [5] применяли 6,5 *г* продукта реакции получения геранилхлорида с содержанием 11,1% первичного аллильного Cl и 4,0 *г* диметиланилина. Ацетата получили 1,1 *г*, его $n_D^{20} = 1{,}4648$; хроматограмму см. на рис. 1.

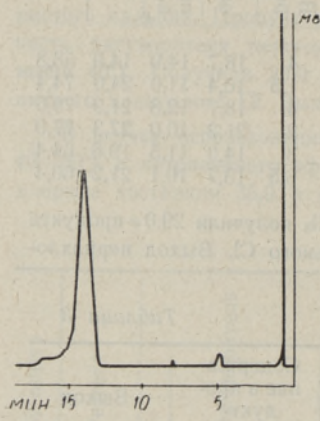

Рис. 1. Хроматограмма геранилацетата.

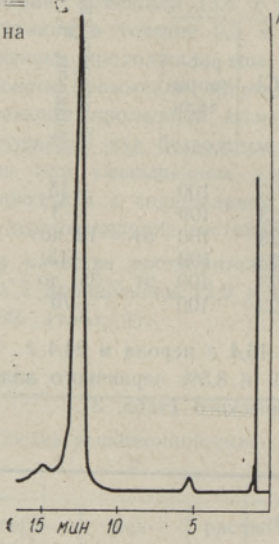

Рис. 2. Хроматограмма нерилацетата.

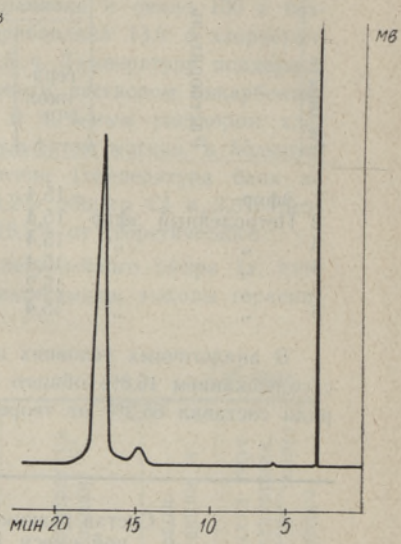

Рис. 3. Хроматограмма цитраля-*а*.

5. Выделение нерилхлорида. Для исследования скорости образования хлористого нерилдиметилфениламмония при комнатной температуре были поставлены пробы, содержавшие около 1 *г* реакционного продукта с содержанием 9,8% первичного аллильного хлора и 0,6 *г* диметиланилина, в которых через определенное время определяли содержание ионного хлора и количество хлора, содержащееся в виде соляной кислоты. Вычисленное на основании этих данных содержание хлористого нерилдиметилфениламмония в процентах от общего содержания нерилхлорида следующее: через 14 дней — 29,1%, через 24 дня — 35,6%, через 33 дня — 42,1% и через 40 дней 41,4%.

Выделение и разложение хлористого нерилдиметилфениламмония из смеси 26,6 *г* реакционного продукта (содержание первичного аллильного хлора 9,8%) и 14,0 *г* диметиланилина после 30-суточного выдерживания производили аналогично выделению хлористого геранилдиметилфениламмония. Получили 2,5 *г* хлорида со следующими показателями: т. кип. 58—60° (2 *мм*); $n_D^{20} = 1{,}4782$; $d_4^{20} = 0{,}9172$. Найденное количество первичного аллильного хлора составило 19,6%, вычисленное — 20,53%.

Из 0,6 *г* полученного хлорида и 0,5 *г* уротропина синтезировали 0,25 *г* альдегида [1], хроматограмма которого приведена на рис. 4.

Для синтеза соответствующего ацетата [5] приме-

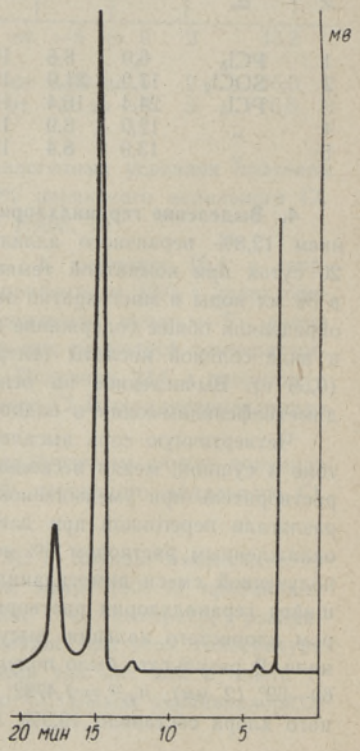

Рис. 4. Хроматограмма цитраля-*б*.

няли 4,8 *г* продукта реакции получения нерилхлорида с содержанием 10,6% первичного аллильного Cl и 2,8 *г* диметиланилина. Ацетата получено 0,75 *г*, хроматограмму его см. на рис. 2.

6. Хроматографический анализ. Анализ альдегидов и ацетатов проводился при температуре 120° на хроматографе «Хром-1» с колонкой из медной трубки длиной 160 *см* и внутренним диаметром 4 *мм*. В качестве твердого носителя использовали каолин К = 1 (с крупностью зерен 0,16—0,25 *мм*), пропитанный 1%-ным полиэтиленгликолем. Скорость газа-носителя CO_2 — 35 *мл/мин*. Величина проб — 0,5—1,0 *мкл*.

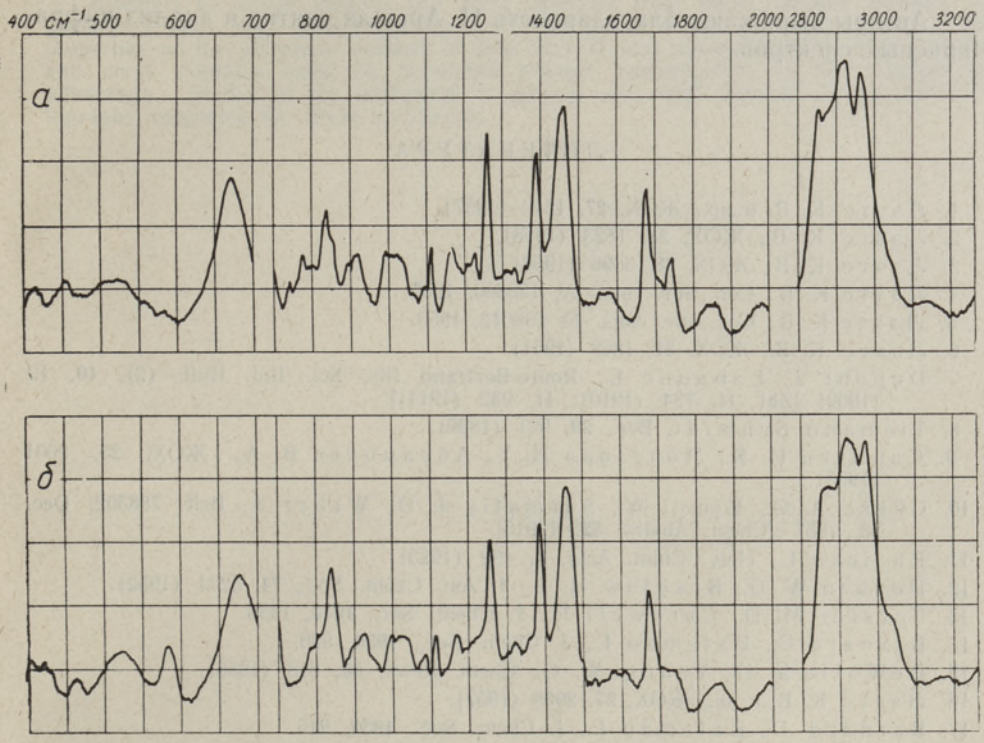

Рис. 5. Инфракрасные спектры: *а* — геранилхлорида; *б* — нерилхлорида.

7. Инфракрасные спектры. Инфракрасные спектры геранил- и нерилхлорида (рис. 5, *а*, *б*) измерялись на приборе UR = 10. Изучение инфракрасных спектров и их сравнение с данными литературы [17] не выявили заметных противоречий строению геранил- и нерилхлорида. Максимумы поглощения характеризуют следующие элементы структуры и функциональные группы: при 840 $см^{-1}$ — изопропилиденовую форму; при 1680 и 835 $см^{-1}$ — трехзамещенную двойную связь; при 1255 $см^{-1}$ — первичный (геранил-)хлорид; при 675 $см^{-1}$ — хлор (?). Отсутствует заметное поглощение при 845 и 1665 $см^{-1}$, характерное для винильной группы, и при 1010 $см^{-1}$, характерное для гераниола и нерола.

Выводы

1. Изучены реакции получения геранил- и нерилхлорида из соответствующих чистых спиртов при помощи хлористого тионила, трех- и пятихлористого фосфора.

2. Найдено, что лучшие выходы геранил- и нерилхлорида дает метод с применением пятихлористого фосфора.

3. Изучена возможность выделения чистых геранил- и нерилхлори-

дов из получаемых смесей изомерных хлоридов через соответствующие соединения с диметиланилином.

4. Найдено, что выделенные через соединения с диметиланилином образцы представляют собой почти чистые геранил- и нерилхлориды, что свидетельствует о том, что в применяемых реакциях не происходит *цис-* и *транс*-изомеризации.

5. Разработаны методы получения чистых геранил- и нерилхлоридов из соответствующих спиртов.

Авторы выражают благодарность И. Арро за снятие и анализ инфракрасных спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. и др., ЖОХ, **27**, 1510 (1957).
2. Лээтс К. В., ЖОХ, **28**, 1823 (1958).
3. Лээтс К. В., ЖОХ, **28**, 3096 (1958).
4. Лээтс К. В., Сов. авт. свид. № 128860, 1959.
5. Лээтс К. В., Сов. авт. свид. № 130042, 1959.
6. Лээтс К. В., ЖОХ, **31**, 1869 (1961).
7. Dupont J., Labaune L., Roure-Bertrand fils, Sci. Ind. Bull. (2), **10**, 19 (1909) [Zbl. II, 734 (1910); II, 932 (1914)].
8. Tiemann, Schmidt, Ber., **29**, 921 (1896).
9. Сарычев И. К., Морозова Н. Т., Абрамович В. А., ЖОХ, **25**, 2001 (1955).
10. Chase A. O., Kimel W., Surmatis J. D., Weber J., Brit. 788302, Dec. 23, 1957 [Chem. Abstrs, **52**, 12915].
11. Ruzicka L., Helv. Chim. Acta, **6**, 492 (1923).
12. Dauben W. G., Bradlow H. L., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5204 (1952).
13. Forster M. D., Cardwell D., J. Chem. Soc., **1913**, 1338.
14. Barnard D., Bateman L., J. Chem. Soc., **1950**, 926.
15. DeWolfe R. H., Young W. G., Chem. Rews, **56**, 813 (1956).
16. Лээтс К. В. и др., ЖОХ, **27**, 2969 (1957).
17. Barnard D., Bateman L., J. Chem. Soc., **1950**, 915.
18. Лээтс К., Тенг С., Изв. АН ЭССР. Химия * Геология, см. наст. номер журнала, стр. 284.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/II 1967

K. LÄÄTS, S. TENG

PUHASTE *cis*- JA *trans*-ISOMEERSETE NERÜÜL- JA GERANÜÜLKLORIIDI SAAMISE MEETODITE UURIMINE

Sünteesiti geranüül- ja nerüülkloriid, lähtudes vastavalt geranioolist või neroolist ja tionüülkloriidist, fosfortrikloriidist või fosforpentakloriidist. Määrati reaktsiooniproduktides sisalduva primaarse allüülse kloriidi hulk ning arvutati sellest lähtudes geranüül- ja nerüülkloriidi saagised, kus selgus, et nii geranüül- kui ka nerüülkloriidi saagis on kõige suurem fosforpentakloriidi kasutamisel.

Uuriti geranüül- ja nerüülkloriidi eraldamise võimalust dimetüülaniliiniga moodustuvate kvaternaarsete soolade kujul. Eraldatud kloriidide omaduste uurimine näitas, et sel meetodil on võimalik saada puhast geranüül- ja nerüülkloriidi. Sama kinnitab geranüül- ja nerüülkloriidist sünteesitud derivaatide gaasikromatograafiline analüüs.

K. LÄÄTS, S. TENG

EXPERIMENTS RELATING TO THE PREPARATION OF PURE *cis* AND *trans* ISOMERIC NERYL AND GERANYL CHLORIDES

Geranyl and neryl chlorides from geraniol and nerol were prepared by using thionyl chloride, phosphorus trichloride and phosphorus pentachloride. Primary allylic chlorides were determined in these reaction products. Different yields of geranyl and neryl chlorides were obtained in each case. It was found that geranyl and neryl chlorides with the best yields were prepared by using phosphorus pentachloride.

Attempts to isolate geranyl and neryl chlorides from these reaction products as quaternary salts with dimethylaniline were successful. From an examination of the properties of the chlorides isolated in this way it was concluded that pure geranyl and neryl chlorides could be separated without isomerization by this method to advantage. Studies of the derivatives of geranyl and neryl chlorides by gas chromatography supported the above conclusion.