

И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭТС, М. ТАЛИ

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИТРАЛЯ И ИОНОНОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ГЕРАНИЛХЛОРИДОВ

В работе [1] описан синтез цитраля из терпеновых хлоридов $C_{10}H_{17}Cl$, являющихся одним из компонентов реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами. Селективное выделение геранилхлорида из смеси изомерных хлоридов осуществляется при этом количественно с помощью комплексообразования с уротропином [2]. Для превращения соединения геранилхлорида с уротропином в цитраль использовалась реакция Соммле [1, 3]. Из синтезированного цитраля известными методами [4] были получены псевдоионон и смесь α - и β -ионов. Однако изомерный состав полученного альдегида и ионов детально не был исследован.

Сведения о синтезе цитраля по реакции Соммле из геранилхлорида, получаемого гидрохлорированием мирцена [5], в литературе не описаны.

В настоящей работе указанные реакции были исследованы более подробно с целью выяснения качества и изомерного состава получаемых продуктов.

Изучалась кинетика образования соединения геранилхлорида, содержащегося во фракции хлоридов C_{10} теломера изопрена, в растворе дихлорэтана с уротропином в зависимости от температуры и продолжительности реакции. Для выяснения характера протекания побочных реакций была разработана аналитическая методика анализа состава продуктов реакции. Установлено, что побочная реакция представляет собой отщепление хлористого водорода от изомерных терпеновых хлоридов фракции C_{10} . Ее скорость по отношению к скорости образования геранилхлорида с уротропином в изученных условиях остается почти постоянной и составляет около 20%, как это видно из табл. 1.

Таблица 1

Характеристика процесса получения соединения геранилхлорида с уротропином

Продолжительность процесса, ч	Т, °C	Содержание в реакционной смеси, вес. %					Соотношение скоростей побочной и основной реакций $C_{10}H_{17}Cl$
		$C_{10}H_{17}Cl$	$C_{10}H_{16}Cl$	$C_{10}H_{15}Cl$	$C_{10}H_{14}Cl$	соединение геранилхлорида с уротропином	
							$C_{10}H_{16}Cl - C_{10}H_{15}Cl$
0,0	13	2,70	—	—	—	—	—
1,0	20	2,10	0,149	0,019	0,13	0,15	0,15
2,5	20	1,86	0,450	0,070	0,38	3,34	0,19
6,25	20	1,65	0,830	0,126	0,704	6,20	0,18
16,0	20	0,92	1,18	0,240	0,940	8,27	0,25
28,0	20	0,39	1,76	0,28	1,480	13,0	0,19
32,0	20	0,07	2,04	0,33	1,710	15,0	0,19

Целесообразно было для более полного и быстрого извлечения целевого продукта провести реакцию с некоторым избытком уротропина при умеренно повышенной температуре (около 35°C). В избранных условиях выход соединения геранилхлорида с уротропином составил 92% от теоретического.

Из выделенного соединения геранилхлорида с уротропином синтетический цитраль был получен по методике [1]. Выход его составил 65% по альдегиду. Среднее содержание альдегида в сыром продукте после отгонки растворителя достигало 85—90%. Для выделения товарного цитраля были испытаны методы очистки полученного продукта вакуумной дистилляцией и гидродистилляцией непосредственно перед промывкой и после нее. Установлено, что товарный продукт отличного качества с наилучшим выходом можно получить вакуумной гидродистилляцией сырого продукта, предварительно промытого разбавленной минеральной кислотой. В выделенных товарных фракциях содержание цитраля составляет 96—100%, причем все они обладают отличными парфюмерными качествами. Хроматограмма полученного чистого цитраля приведена на рис. 1а.

В аналогичных условиях цитраль был синтезирован из геранилхлорида, полученного гидрохлорированием мирцена. Выход его составил 56% от теоретического. Хроматограмма полученного цитраля изображена на рис. 1б.

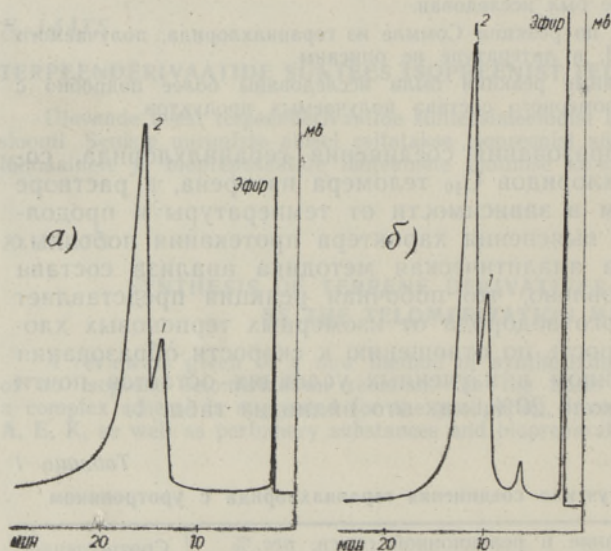


Рис. 1. Хроматограммы цитраля из геранилхлорида продуктов теломеризации изопрена (а) и из геранилхлорида, полученного гидрохлорированием мирцена (б): 1 — нераль, 2 — гераниаль.

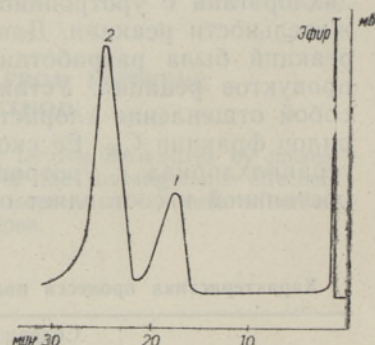


Рис. 2. Хроматограмма товарного псевдоионона: 1 — *цис*-псевдоионон; 2 — *транс*-псевдоионон.

Изомерный состав цитраля, синтезированного из продуктов теломеризации изопрена, незначительно отличается от состава цитраля, полученного из продуктов гидрохлорирования мирцена. В первом случае цитраль состоит из 80% гераниаля и 20% нералья, во втором — из 73% гераниаля и 27% нералья.

Получаемый по реакции Соммле цитраль не загрязнен побочными веществами и не требует специальной очистки через бисульфитные

соединения, обычно применяемой для выделения товарного продукта из природного сырья или из других синтетических продуктов.

Для проверки методики синтеза и изомерного состава цитраля, полученного из продуктов теломеризации, были синтезированы псевдоионон и β -ионон методами, описанными в [4, 6]. Установлено, что выход и качество псевдоиононов, синтезированных из сырого цитраля, полученного по реакции Соммле, и очищенного продукта практически не отличаются.

Как видно из хроматограммы (рис. 2), продукт содержит по крайней мере два изомера. Чтобы доказать наличие в полученном продукте только *цис-транс*-изомерии, он был превращен в β -ионон по методике [6]. Синтезированный β -ионон, хроматограмма которого приведена на рис. 3 и 4, по своим свойствам не отличается от β -ионона, полученного из природного цитраля по методике [6], и содержит лишь небольшую

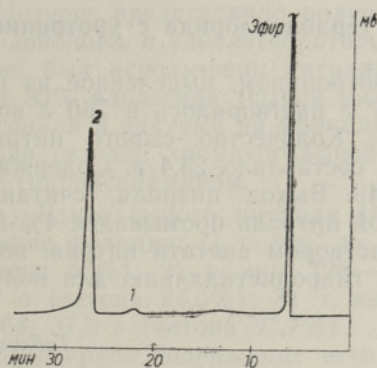


Рис. 3. Хроматограмма β -ионона (т. кип. 107—110°; 4 мм рт. ст.): 1 — α -ионон; 2 — β -ионон.

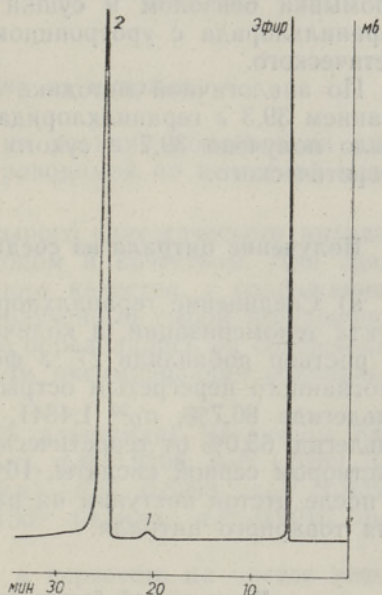


Рис. 4. Хроматограмма β -ионона (т. кип. 110—111°, 4 мм рт. ст.): 1 — α -ионон; 2 — β -ионон.

примесь α -ионона. Из этого можно сделать вывод, что установленные по хроматограммам изомеры синтетических цитралей и псевдоиононов являются *цис-транс*-изомерами, чем объясняется некоторое различие в физико-химических свойствах указанных продуктов и соответствующих веществ, полученных другими методами и из другого сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение соединения геранилхлорида с уротропином

Исходным сырьем служила фракция хлоридов C_{10} с содержанием 45% геранилхлорида. Реакция проводилась при 20° и 10%-ном избытке уротропина от стехиометрически необходимого количества. Растворитель был взят по весу в соотношении дихлорэтан : геранилхлорид 12 : 1. В соответствии с разработанной методикой контроля процесса в реак-

ционной смеси через известные промежутки времени определялось содержание первичного хлора ($Cl_{\text{перв}}$), хлориона, находящегося в виде $HCl(Cl_{HCl})$, и общее содержание хлориона ($Cl_{\text{ион}}$), характеризующих соответственно количество геранилхлорида, количество образовавшегося в результате вторичных реакций свободного хлористого водорода и суммарное количество хлорпроизводных в водной вытяжке анализируемой пробы. Количество соединения геранилхлорида с уротропином определялось по разности $Cl_{\text{ион}}$ и Cl_{HCl} . Так же определялось содержание свободного уротропина. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Из 158,0 г фракции хлоридов C_{10} и 63,3 г уротропина при температуре 35° и продолжительности процесса 16 ч было получено после промывки бензолом и сушки в вакууме 118,2 г чистого соединения геранилхлорида с уротропином, выход которого составил 92% от теоретического.

По аналогичной методике из 100,0 г мирценгидрохлорида с содержанием 39,3 г геранилхлорида и 32 г уротропина при температуре 35° было получено 39,7 г сухого продукта реакции с выходом 57,5% от теоретического.

2. Получение цитраля из соединения геранилхлорида с уротропином

а) Соединение геранилхлорида с уротропином, выделенное из продукта теломеризации, в количестве 63,7 г растворялось в 760 г воды. В раствор добавляли 27 г формалина. Количество сырого цитраля, отогнанного перегретым острым паром, составляло 23,4 г. Содержание альдегида 86,7%, n_D^{20} 1,4841, d_4^{20} 0,9349. Выход цитраля, считая на альдегид, 65,0% от теоретического. Сырой цитраль промывался 4%-ным раствором серной кислоты, 10%-ным раствором ацетата натрия, водой и после отстоя поступал на вакуумную гидродистилляцию для получения товарного цитраля.

Таблица 2

Материальный баланс процесса получения товарного цитраля

Расход				Приход					
Наименование сырья	Количество, г	Содержание основного сырья		Наименование полученных продуктов	Количество, г	Альдегид, %	n_D^{20}	d_4^{20}	
		%	г						
1. Промытый сырой цитраль	387,0			1. Фракция дихлорэтана	34,8	—	—	—	
в том числе:				2. Головная фракция цитраля	37,2	89,2	1,4829	0,9062	
альдегид		85,0	329,0	3. Товарный цитраль	271,0				
дихлорэтан и органические примеси		15,0	58,0	в том числе:					
				фракция 1	44,2	98,2	1,4858	0,8899	
				" 2	71,3	98,8	1,4861	0,8886	
				" 3	45,4	99,9	1,4867	0,8888	
				" 4	64,8	99,8	1,4887	0,8894	
				" 5	45,3	96,4	1,4887	0,8925	
				4. Хвостовая фракция цитраля	12,1	87,4	1,4910	0,8991	
				5. Кубовый остаток	5,3	—	—	—	
				6. Потери	26,6	—	—	—	
Итого	387,0			Итого	387,0				

Как видно из материального баланса процесса (табл. 2), выход товарного цитраля высокого качества (96—100%-ного содержания) составил 82,5% от альдегида сырого промытого цитраля.

Кроме того, повторная дистилляция соответственно объединенных нескольких головных, а также хвостовых фракций позволяет получить

дополнительное количество товарного цитраля (см. хроматограмму на рис. 1).

б) Соединение геранилхлорида с уротропином, полученное из мирценгидрохлорида, в количестве 25,6 г растворялось в 270 г воды. В раствор добавляли 24 г формалина. Количество сырого цитраля, отогнанного перегретым острым паром, 8,0 г. Содержание альдегида 87,5%. Выход цитраля, считая на альдегид, 56,3% от теоретического. После промывки разбавленной минеральной кислотой сырой продукт разгонялся в вакууме на фракции. Из 6 г сырого продукта было получено 5,05 г (84,3%) товарного цитраля высокого качества с содержанием альдегида 99,3%, n_D^{20} 1,4878, d_4^{20} 0,8894. Хроматограмма цитраля приведена на рис. 16.

3. Получение псевдоиона из цитраля

Получение псевдоиона базируется на реакции конденсации цитраля и ацетона в присутствии щелочи, проводимой по известной методике [4].

Интерес представляло получение из сырого синтетического цитраля псевдоиона с удовлетворительным выходом и качеством. Для сравнения был использован цитраль различного качества, с содержанием 98 и 85% альдегида (сырой цитраль). Полученный сырой псевдоион разгоняли в вакууме на фракции, которые определялись на содержание кетона газовой хроматографией и методом оксимирования солянокислым гидроксилламинном.

а) Взято сырого цитраля 106 г (85% альдегида). Получены следующие фракции: 1) т. кип. до 126° (3 мм), d_4^{20} 0,9196, n_D^{20} 1,5162, 3 г (кетона 53%); 2) т. кип. 126—130° (3 мм), d_4^{20} 0,8998, n_D^{20} 1,5258, 47,1 г (кетона 94,6%); 3) т. кип. 130—135° (3 мм), d_4^{20} 0,9010, n_D^{20} 1,5264, 37,9 г (кетона 97,7%).

Суммарное содержание псевдоиона в пересчете на чистое вещество 83,1 г, выход его 73,0% от теоретического.

б) Взято товарного цитраля 73,3 г (98% альдегида). Получены фракции: 1) т. кип. до 126° (3 мм), d_4^{20} 0,9128, n_D^{20} 1,5188, 5,2 г (кетона 80,4%); 2) т. кип. 126—129° (3 мм), d_4^{20} 0,9002, n_D^{20} 1,5280, 23,8 г (кетона 98,4%); 3) т. кип. 129—135° (3 мм), d_4^{20} 0,8992, n_D^{20} 1,5290, 41,6 г (кетона 94,2%).

Суммарное содержание псевдоиона в пересчете на чистое вещество 66,8 г, выход его 73,5% от теоретического.

Хроматограмму товарного псевдоиона см. на рис. 2.

4. Получение β -иона из псевдоиона

Реакция проводилась по методике [6].

Из 50 г псевдоиона с содержанием 94% кетона было получено 34 г сырого β -иона, который разгонялся в вакууме на следующие фракции: 1) т. кип. 104—107° (4 мм), d_4^{20} 0,9380, n_D^{20} 1,5131, 1,9 г (кетона 83%); 2) т. кип. 107—110° (4 мм), d_4^{20} 0,9436, n_D^{20} 1,5190, 21,7 г (кетона 94,1%); 3) т. кип. 110—111° (4 мм), d_4^{20} 0,9451, n_D^{20} 1,5202, 8,8 г (кетона 95%).

Содержание кетона во фракциях определяли методом оксимирования солянокислым гидроксилламинном, а также газовой хроматографией. Хроматограммы β -иона приведены на рис. 3 и 4.

В данной работе анализ цитраля и иононов методом газовой хроматографии проводился на хроматографе «Хром-1». Длина колонки с внутренним диаметром 3 мм составляла 7 м. Наполнителем служил хромосорб W, пропитанный полиэфиром адипиновой кислоты с глицеролом в количестве 4%. Цитраль определялся при температуре 140°, иононы — при 160°.

5. Методика анализов продуктов при получении соединения геранилхлорида с уротропином

Отобранная при хорошем перемешивании из реакционной смеси средняя проба в количестве 2 г экстрагировалась 10-кратным количеством дважды дистиллированной воды и отстаивалась. Нижний слой, дихлорэтановый раствор изомерных хлоридов, высушивался над хлористым кальцием и затем над прокаленным поташом. В высушенном слое определялось содержание первичного аллильного хлора по методике [7]. Верхний, водный слой взвешивали. В нем определяли содержание хлориона ($\% \text{Cl}_{\text{ион}}$) по следующей методике. К навеске вещества (5–6 г) добавляли 50 мл ацетона и 0,5 мл 0,5 н. раствора азотной кислоты, содержание хлориона определяли потенциометрическим титрованием 0,1 н. азотнокислым серебром.

Содержание в водном слое количества хлориона, находящегося в растворе в виде HCl , и уротропина определялось совместно. К навеске водного слоя (9–10 г) добавляли 20 мл ацетона и смесь титровали 0,5 н. раствором гидроокиси натрия в присутствии фенолфталеина до бледно-розовой окраски. Затем добавляли бромфеноловый синий и смесь титровали обратно 0,5 н. раствором соляной кислоты до перехода синей окраски в желтовато-зеленую. По количеству щелочи вычисляли содержание хлориона, находящегося в растворе в виде соляной кислоты ($\% \text{Cl}_{\text{HCl}}$), по количеству израсходованной кислоты — содержание уротропина в растворе.

Результаты анализа приведены в табл. 1.

Выводы

1. Изучен способ получения синтетического цитраля из геранилхлоридов — продуктов теломеризации изопрена и гидрохлорирования мирцена — с помощью реакции Соммле.
2. Установлено, что товарный продукт отличного качества с наилучшим выходом получается вакуумной гидродистилляцией сырого продукта реакции, предварительно промытого разбавленной минеральной кислотой.
3. Цитраль, выделенный из продуктов теломеризации изопрена, состоит из 20% *цис*-изомера и 80% *транс*-изомера; цитраль, образующийся из продуктов гидрохлорирования мирцена, состоит из 27% *цис*-изомера и 73% *транс*-изомера.
4. Из сырого продукта реакции Соммле синтезирован конденсацией с ацетоном псевдоионон, который был превращен в β -ионон хорошего качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Шумейко А. К. и др., ЖОХ, 27, 1510 (1957).
2. Лээтс К. В., ЖОХ, 28, 3096 (1958).

3. Анжиа С. Д., Органические реакции, сб. 8, 263, М., ИЛ, 1956.
4. Исагуляни В. И., Синтетические душистые вещества, Изд-во АН АрмССР, 1947, с. 391.
5. Скворцова Н. И., Эрлих И. П., Тр. ВНИИХДВ, вып. VII, 69 (1965).
6. Krishna H. I. V., Ioshi B. N., J. Org. Chem., 22, 224 (1957).
7. Лээтс К. В., Пилявская А. И. и Коровкина М. И., ЖОХ, 27, 2969 (1957).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/IV 1968

I. KUDRJAVTSEV, K. LAATS, M. TALI

TSITRAAL JA JONOONID SÜNTEETILISTEST GERANÜÜLKLORIIDIDEST

Tsitraal sünteesiti Sommelet' reaktsiooni abil isopreeni telomerisatsioonil ja mürtseeni hüdrokloorimisel saadavatest geranüülkloriididest. Puhtad produktid saadi lahjendatud mineraalhappega eelnevalt pestud toorreaktsiooniprodukti hüdrodestillatsioonil vaakuumis. Isopreeni telomerisatsiooniproduktist saadav tsitraal sisaldas 20% tsiss- ja 80% transisomeeri; mürtseeni hüdrokloorimisproduktist saadi vastavalt 27% tsiss- ja 73% transisomeeri. Saadud toortsitraalist sünteesiti atsetooniga kondenseerides pseudojonoon ja β -jonoon.

I. KUDRYAVTSEV, K. LAATS, M. TALI

CITRAL AND IONONES FROM SYNTHETIC GERANYLCHLORIDE

Citral was synthesized by Sommelet reaction from geranylchloride obtained as a product of isoprene telomerization or that of hydrochlorination of myrcene. The pure products were prepared by steam distillation from crude products preliminarily washed with diluted mineral acids.

Citral from isoprene telomerization product contained 20 per cent of cis and 80 per cent of trans-isomer, whereas in the case of the product from myrcene hydrochloride, these figures were 27 per cent and 73 per cent respectively. Pseudoionone and β -ionone were prepared from crude citral by condensation with acetone.