

СИГНЕ ТЕНГ, К. ЛЭЭТС

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНАЛИЛХЛОРИДА

Нами разработан метод получения чистых образцов *транс*- и *цис*-изомеров 1-хлор-3,7-диметилоктадиена-2,6, важных терпеновых галоидпроизводных — геранил- и нерилхлоридов [1]. О получении соответствующего им аллильного изомера — 3-хлор-3,7-диметилоктадиена-1,6 опубликовано несколько работ [2–6], однако убедительных доказательств химического строения полученных продуктов не приводится, причем физические свойства выделенных образцов сильно расходятся, на что было обращено внимание ранее [7].

Целью настоящей работы явилась разработка метода получения возможно наиболее чистого образца 3-хлор-3,7-диметилоктадиена-1,6, т. е. линалилхлорида.

Исходным веществом служил линалоол, полученный из кориандрового масла и очищенный борным эфиром [8]. Была поставлена серия опытов по получению соответствующего хлорида, действуя на линалоол различными реагентами. Результаты проведенных опытов представлены в таблице.

Результаты получения хлоридов

Опыт	Реагент	Растворитель	Состав реакционной смеси, г			Температура, °С	Время, ч	Выход хлоридов, %		
			линалоол	реагент	растворитель			общий	первичный	третичный
1	HCl	—	15,4	3,5	—	— 5	6	78,2	51,4	26,8
2	PCl ₃	Петролейный эфир	6,5	10	50	—10	4	51,8	37,0	14,8
3	PCl ₃	Эфир	7,7	5	35	—10	6	52,7	40,1	12,6
4	PCl ₃	Дихлорэтан	15,4	5	100	—10	5	65,0	42,8	22,2
5	PCl ₃	Петролейный эфир	23,2	10	100	—10	6	86,2	54,7	31,5
6	PCl ₃	То же	7,5	5,0	50	— 8	6*	78,0	46,7	31,3

* Реакционную смесь держали при комнатной температуре 72 ч.

Попытка выделения индивидуального линалилхлорида вакуумной ректификацией из смесей, полученных действием хлористого водорода, не дала удовлетворительных результатов, так как были получены основные фракции с содержанием хлоридов всего 43,8—77,0%. Ректификация полученных действием PCl₃ продуктов дала более удовлетворительные результаты: содержание хлоридов во фракциях составляло 81,2—91,2%.

Однако в этих выделенных фракциях линалилхлорида содержалось некоторое количество геранилхлорида. Для удаления этого изомера перед ректификацией геранилхлорид был извлечен из смеси хлоридов в виде соединения с уротропином [9]. Из остатка была выделена фракция со следующими свойствами: температура кипения 70°C при давлении 5 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4660 - 1,4662$, $d_4^{20} = 0,9026$ и содержанием хлорида (эмпирическая формула $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$) 94,5%. Приведенные данные довольно близки к константам, характеризующим полученный ранее линалилхлорид изомеризацией геранилхлорида из теломера изопрена с его гидрохлоридами [7].

При определении содержания первичного аллильного хлора в полученном хлориде методом [10] наблюдался заметный его гидролиз во время титрования в водных растворах. Для устранения гидролиза при определении был разработан модифицированный метод безводного титрования, который, хотя и имеет меньшую точность по отношению к геранилхлориду, вполне применим для определения содержания первичного аллильного хлорида в смесях, где преобладает третичный изомер. При помощи разработанной методики в полученном образце линалилхлорида удалось установить отсутствие первичных аллильных хлоридов. Для доказательства индивидуальности полученное соединение было подвергнуто газохроматографическому анализу. Хро-

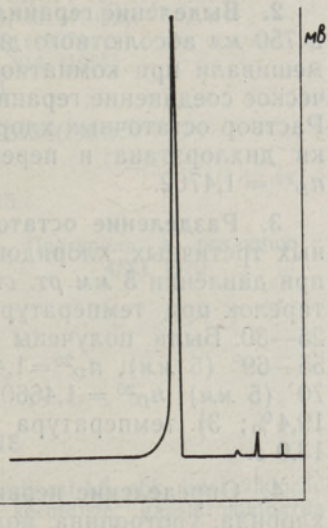


Рис. 1. Хроматограмма линалилхлорида.

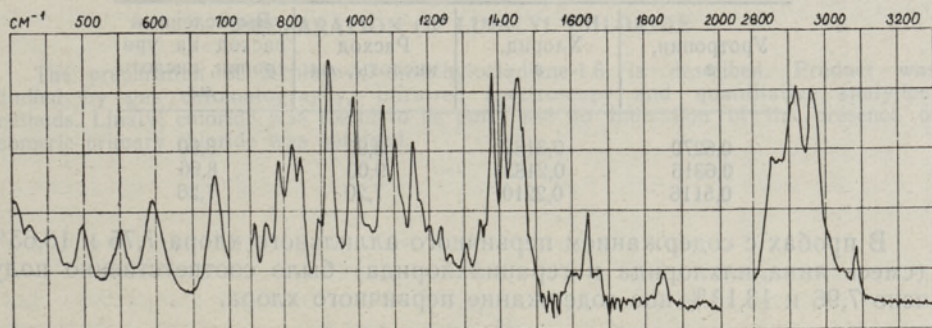


Рис. 2. Инфракрасный спектр линалилхлорида.

мограмма приведена на рис. 1. Для образца был снят инфракрасный спектр (рис. 2), который согласуется со структурой 3-хлор-3,7-диметил-октадиена-1,6.

Экспериментальная часть

1. Получение хлоридов. К охлажденному до -12° раствору линалола (154 г) в петролейном эфире (200 г) добавляли при интенсивном перемешивании 50 г PCl_3 с такой скоростью, чтобы температура реак-

ционной смеси не превышала -10° . После добавления PCl_3 перемешивание продолжалось 4 ч с повышением температуры реакционной смеси до комнатной. Реакционную смесь промывали ледяным раствором карбоната натрия и высушивали над безводным сульфатом магния. Петролейный эфир перегоняли под уменьшенным давлением, и в остатке (176,5 г) определяли общее содержание хлора (17,8%) и первичного аллильного хлора (12,0%). Выход хлоридов 88,4% от теоретического, в том числе геранилхлорида 59,7 и третичных хлоридов 28,7%.

2. Выделение геранилхлорида. Синтезированные хлориды растворяли в 750 мл абсолютного дихлорэтана, добавляли 87 г уротропина и перемешивали при комнатной температуре 22 ч. Выделившееся кристаллическое соединение геранилхлорида с уротропином было извлечено водой. Раствор остаточных хлоридов в дихлорэтано высушивался. После отгонки дихлорэтана и перегонки в вакууме получали 49,5 г хлоридов с $n_D^{20} = 1,4702$.

3. Разделение остаточных хлоридов ректификацией. 120 г остаточных третичных хлоридов подвергались фракционированной перегонке при давлении 5 мм рт. ст. на колонке эффективностью 35 теоретических тарелок при температуре обогрева куба $100-120^{\circ}$ и флегмовом числе 25—30. Были получены следующие фракции: 1) температура кипения $55-69^{\circ}$ (5 мм), $n_D^{20} = 1,4792-1,4657$; 31,3 г; 2) линалилхлорид, т. кип. 70° (5 мм), $n_D^{20} = 1,4660-1,4662$, $d_4^{20} = 0,9026$; 40,3 г. Содержание Cl 19,4%; 3) температура кипения $71-77^{\circ}$ (5 мм), $n_D^{20} = 1,4665-1,4718$; 13,0 г.

4. Определение первичного аллильного хлора. Смесь определяемого хлорида, уротропина, иодистого калия и ацетона в колбе перемешивали 3 ч при комнатной температуре [10]. Затем прибавляли 5 мл ледяной уксусной кислоты и титровали потенциметрически с 0,5 н. раствором трихлоруксусной кислоты. Данные титрования линалилхлорида следующие:

Уротропин, г	Хлорид, г	Расход кислоты, мл	Вычисленный расход на уро- тропин, кислоты мл
0,6270	0,3132	8,95	8,90
0,6316	0,2483	9,00	8,96
0,5116	0,2210	7,20	7,26

В пробах с содержанием первичного аллильного хлора 7,75 и 13,65% (смесь линалилхлорида и геранилхлорида) было соответственно получено 7,96 и 13,13%-ное содержание первичного хлора.

5. Инфракрасный спектр. Инфракрасный спектр линалилхлорида (рис. 2) измерялся на приборе UR-10. В спектре присутствуют максимумы поглощения в областях $825-845 \text{ см}^{-1}$ и $1665-1675 \text{ см}^{-1}$, характерные для изопропилиденовой группы и трехзамещенной тройной связи, и 675 см^{-1} , характерный для хлора. Максимумы 925, 990, 1415, 1645 см^{-1} характерны винильной группе. Отсутствует максимум геранилхлорида 1255 см^{-1} [11].

Выводы

1. Разработан метод получения чистого 3-хлор-3,7-диметилоткадиена-1,6, т. е. линалилхлорида из линалоола.

2. Чистота и химическое строение изготовленного образца установлено с применением химических, газохроматографических и спектральных методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К., Тенг С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 292 (1967).
2. Пигулевский Г. В., Троян Г. Б., Докл. АН СССР, **72**, 519 (1950).
3. Пигулевский Г. В., Изв. АН СССР, Сер. физ., **14**, 401 (1950).
4. Ванин И. И., Черноярова А. А., ЖОХ, **7**, 885 (1937).
5. Пигулевский Г. В., Бакина Л. А., ЖОХ, **27**, 816 (1957).
6. Пигулевский Г. В. и др., ЖПХ, **32**, 2367 (1959).
7. Лээтс К., ЖОХ, **28**, 3096 (1958).
8. Шумейко А. К. и др., Авт. свид. № 99224 и 100393 (1954).
9. Лээтс К. и др., ЖОХ, **27**, 1510 (1957).
10. Лээтс К. и др., ЖОХ, **27**, 2969 (1957).
11. Barnard D., Bateman L., J. Chem. Soc., **1950**, 915.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/XI 1970

SIGNE TENG, K. LAATS

LINALÜÜLKLORIIDI SAAMINE

Esitatakse uus meetod puhta 3-kloor-3,7-dimetüüloktadieeni-1,6 ehk linalüülkloriidi saamiseks linaloolist. Produkti individuaalsust kontrolliti keemiliste, gaasikromatograafiliste ja spektraalmeetoditega.

SIGNE TENG, K. LAATS

PREPARATION OF LINALYL CHLORIDE

The preparation of 3-chloro-3,7-dimethyloctadiene-1,6 is described. Product was studied by gas chromatography, infra-red spectroscopy and quantitative analytical methods. Linalyl chloride was found to be pure, and no indication of the presence of isomeric primary chloride was obtained.