

*К. ЛЭАТС, Т. КААЛ, ИЛЬМЕ КАЛЬЯ, И. КУДРЯВЦЕВ, ЭЛЬВИ МУКС,
МАРЕ ТАЛИ, СИГНЕ ТЕНГ, А. ЭРМ*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТА КАТИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА С ЕГО ИЗОМЕРНЫМИ ГИДРОХЛОРИДАМИ

Ранее одним из нас установлено наличие в аддукте 1:1 теломера изопрена с его гидрохлоридами (катализатор SnCl_4) геранил-, линалил-, α -терпинил-, лавандулилхлоридов, а также димера гидрохлоридов изопрена [1]. Разработан метод определения в указанной смеси содержания первичных аллильных хлоридов, в том числе геранилхлорида [2]. Позднее в нашей лаборатории идентифицирован при помощи газовой хроматографии и спектров ЯМР в продукте гидролиза теломера еще аддукт присоединения радикала $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ к изопрену в положении 4 [3]. Там же на основе спектра ЯМР димеру гидрохлоридов изопрена приписано строение 2-хлор-3-хлорметил-2,6-диметилгептена-5. Независимо от нас к таким же заключениям пришли японские исследователи [4]. Ими установлено также, что лавандулилгалогениды омылению не подвергаются [5]. Все выводы перечисленных выше работ основаны на исследованиях химического строения оксо- или оксипроизводных, полученных различными способами из указанной смеси галогенопроизводных, потому что прямое разделение аддукта физико-химическими методами не представлялось возможным. Однако терпеновые галогенопроизводные при реакциях омыления могут также претерпевать аллильную перегруппировку, циклизацию или дегидрогалогенирование [6] и поэтому вопрос о количественном и качественном составе аддукта оставался не до конца выясненным.

В настоящей работе исследовался качественный и количественный состав терпеновых хлоридов (аддуктов 1:1 изопрена к его изомерным гидрохлоридам — 1-хлор-3-метилбутену-2 и 3-хлор-3-метилбутену-1) с использованием нового метода газовой хроматографии галогенопроизводных [7] и встречного синтеза эталонных галогенопроизводных аддукта, разработанных нами в последние годы, так как метод препаративной газовой хроматографии (ПГХ) неприменим для выделения терпеновых галогенопроизводных ввиду нестойкости большинства этих веществ в условиях разделения. Поэтому используемые в качестве «меток» эталонные галогенопроизводные синтезировались из соответствующих спиртов установленного строения, индивидуализированных методом ПГХ и идентифицированных на основе их химических свойств и спектров ИК и ЯМР.



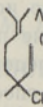




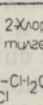
Геранил- и нерилхлориды синтезированы из соответствующих спиртов при помощи PCl_5 с последующим выделением первичных галогенопроизводных через соединения с диметиланилином [8]. Линалилхлорид получен из линалола при помощи PCl_3 с последующим удалением из реакционной смеси его аллильных изомеров при помощи гексаметилентетрамина [9]. α -Терпинилхлорид получен действием PCl_3 на α -терпинеол, выделенный методом ПГХ из теломера изопрена с уксусной кислотой после его

омыления [10]. Лавандулилхлорид выделен из продукта омыления димера гидрохлоридов изопрена по методу [11]. Смесь 3-хлор-2,7-диметил октадиена-1,6 и 1-хлор-2,7-диметил октадиена-2,6 получена действием PCl_5 на 2,7-диметил октадиен-1,6-ол-3, выделенный из продукта омыления теломера изопрена с его гидрохлоридами при помощи ПГХ [3]. Из нее выделен первичный аллильный изомер при помощи диметиланилина [12].

Свойства синтезированных хлорпроизводных и их газохроматографические характеристики приведены в табл. 1, хроматограммы 4-пренилгалогенопроизводных изопрена на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Свойства синтезированных терпеновых галогенопроизводных
(в скобках присоединение C_5H_9Cl к изопрену)

Формула и наименование	Т. кип., °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Cl общ.	Чистота по ГХ, %	Время удерживания (отн.)
 Геранилхлорид (транс 1,4)	60—62/2	1,4797	0,9188	20,0	96,4	1,00
 Нерилхлорид (цис 1,4)	58—60/2	1,4784	0,9172	19,6	91,8	0,84
 Линалилхлорид (d,l 1,2)	70/5	1,4660	0,9026	19,4	93,5	0,36
 α -Терпинилхлорид (1,4 цикло)	74,5/4	1,4835	0,9730	19,2	90,7	0,63
 1-Хлор-2,7-диметил октадиен-2,6 -CH ₂ Cl (транс 4,1)	59/2	1,4751	—	19,3	89,7	0,81
 3-Хлор-2,7-диметил октадиен-1,6 (d,l 4,3)	64,5/4	1,4686	0,9122	18,9	85,1	0,43
 Лавандулилхлорид (d,l 3,4)	72/5	1,4672	0,9168	19,6	94,0	0,49
 2-Хлор-3-хлорметил-2,6-гуаидипентен-5 (галоген 2,3)	92/4	1,4795	1,0245	32,1	94,5	1,91

Исходные телогены — 1-хлор-3-метилбутен-2 и 3-хлор-3-метилбутен-1 — выделены ректификацией из продукта гидрохлорирования изопрена с характеристикой, приведенной в табл. 2.

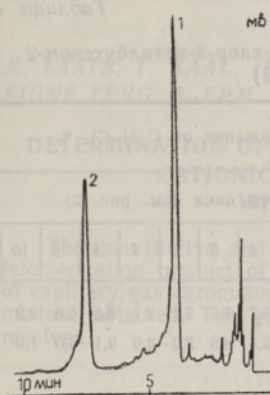


Рис. 1. Хроматограмма смеси 3-хлор-2,7-диметил-октадена-1,6 (1) и 1-хлор-2,7-диметил-октадена-2,6 (2). Хроматограф «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка длиной 20 м, диаметром 0,37 мм, с нанесенным три-β-цианэтиловым эфиром глицерола из 3%-ного раствора, температура анализа 37°, температура испарителя 110° С, скорость газ-носителя (аргон) 2,5 мл/мин.

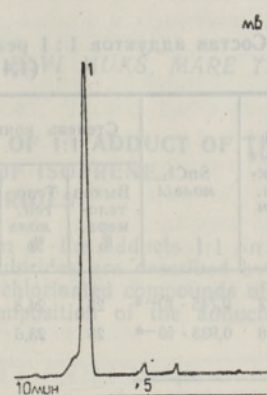


Рис. 2. Хроматограмма 1-хлор-2,7-диметил-октадена-2,6 (1), очищенного через комплекс с диметилсилином. Условия анализа см. рис. 1.

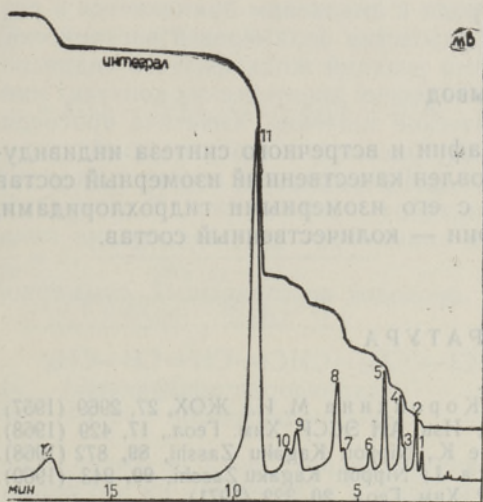


Рис. 3. Хроматограмма и интеграл хроматограммы аддукта 1:1 продукта реакции теломеризации изопрена с 1-хлор-3-метилбутеном-2. 1, 2, 3 и 7 неидентифицированы, 4 — линалилхлорид, 5 — 3-хлор-2,7-диметил-октаден-1,6, 6 — лавандулилхлорид, 8 — α-терпинилхлорид, 9 — 1-хлор-2,7-диметил-октаден-2,6, 10 — нерилхлорид, 11 — геранилхлорид, 12 — димер гидрохлорида изопрена (2-хлор-3-хлорметил-2,6-диметилгептен-5). Условия анализа см. рис. 1.

Условия теломеризации приведены в табл. 3, хроматограмма аддукта 1:1 и его идентификация — на рис. 3, рассчитанные по хроматограммам составы аддуктов — в табл. 3.

Из полученных результатов можно заключить, что оба изомерных гидрохлорида изопрена дают почти одинаковый продукт теломеризации с присоединением к изопрену радикала 3-метилбутен-2-ила-1 в положениях 1, 4 и 3 в соотношениях 100 : 22 : 3. Содержание геранилхлорида в аддукте 1:1 составляло около 60%, углеводов С₁₀ — не более 0,5%, димера гидрохлоридов — 10%. Всего в аддукте 1:1 идентифицировано 8 компонентов, неидентифицированными остались некоторые вещества с суммарным содержанием не более 7%.

Исходные телогены

Таблица 2

Телоген (в скобках присоединение HCl к изопрену)	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Чистота по ГХ, %
1-Хлор-3-метилбутен-2 (1,4)	43—44/60	1,4501	0,9314	97,6
3-Хлор-3-метилбутен-1 (1,2)	33—34/140	1,4200	0,8874	93,1

Таблица 3

Состав аддуктов 1:1 реакции теломеризации изопрена с 1-хлор-3-метилбутеном-2 (1,4) и с 3-хлор-3-метилбутеном-1 (1,2)

Телоген	Время реакции, мин	SnCl ₄ , моль/л	Степень конверсии			Выход от теломера, %		Содержание от C ₁₀ H ₁₇ Cl, %										
			Выход теломера, %	Телоген, моль %	Таксоген, моль %	C ₁₀ H ₁₇ Cl	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₂	Номер пика (см. рис. 3)										
								1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(1,4)	27	0,745 · 10 ⁻³	25	24,8	25,2	50,6	5	0,9	2,3	1,2	5,7	8,2	2,1	2,1	9,5	6,6	2,2	59,2
(1,2)	8	0,933 · 10 ⁻³	25	23,6	27,2	49,6	3,5	1,0	2,6	1,5	6,1	8,9	2,0	2,0	9,1	6,0	1,9	58,9

Условия теломеризации: температура 23°С, телоген: таксоген — 1:1 (моль), растворитель — 1,2-дихлорэтан 50% по весу, катализатор — SnCl₄ (безводное).

Вывод

При помощи газовой хроматографии и встречного синтеза индивидуальных галогенопроизводных установлен качественный изомерный состав аддуктов 1:1 теломера изопрена с его изомерными гидрохлоридами, а при помощи газовой хроматографии — количественный состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., ЖОХ, 28, 3096 (1958).
2. Лээтс К. В., Пилявская А. И., Коровкина М. И., ЖОХ, 27, 2969 (1957).
3. Лээтс К., Каал Т., Юрьенс Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 429 (1968).
4. Тапакэ Я., Катэгири Т., Такэбе К., Nippon Kagaku Zasshi, 89, 872 (1968).
5. Такэбе К., Катэгири Т., Тапакэ Я., Nippon Kagaku Zasshi, 90, 943 (1969).
6. Тенг С., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 322 (1971).
7. Эрм А., Калья И., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 300 (1972).
8. Лээтс К., Тенг С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, 292 (1967).
9. Тенг С., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 319 (1971).
10. Эрм А., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, 37 (1967).
11. Каал Т., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 269 (1972).
12. Лээтс К., ЖОХ, 31, 1869 (1961).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/XII 1971

K. LÄÄTS, T. KAAL, ILME KALJA, I. KUDRIJAVTSEV, ELVI MUKS, MARE TALI, SIGNE TENG, A. ERM

ISOPREENI JA TEMA ISOMEERSETE HÜDROKLORIIDIDE KATIOONSE TELOMERISATSIOONI PRODUKTIDE KOOSTISE MÄÄRAMINE

Gaasikromatograafilise analüüsi ja individuaalühendite sünteesi abil määrati kindlaks kvantitatiivsed ja kvalitatiivsed andmed isopreeni ja tema isomeersetete hüdrokloriidide telomerisatsiooniproduktis leiduvate 1:1 adduktide kohta. Lahendati 1:1 adduktide gaasikromatograafilise analüüsi probleem.

