

К. ЛЭЭТС, СИГНЕ ТЕНГ

ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТЕРПЕНОВЫХ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ В ПРОЦЕССЕ КАТИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

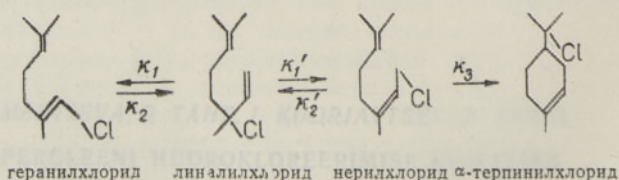
Судя по составу продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [1], галогенопроизводные в процессе реакции подвергаются аллильной перегруппировке, а также могут изомеризоваться или циклизироваться.

В продолжение начатых исследований [1, 2] в области теломеризации изопрена с его гидрохлоридами нами осуществлено изучение изомеризации важнейших аллильных галогенопроизводных фракций C_{10} в процессе теломеризации. Нужные для этого чистые геранил-, нерил- и линалилхлориды синтезированы ранее [3, 4]. Теломеризация проводилась с эквимолярным раствором изопрена и хлорида в растворе дихлорэтана в присутствии безводного $SnCl_4$. В полученном теломере определялось содержание хлора, а состав фракции C_{10} определялся новым методом газовой хроматографии, разработанным в нашей лаборатории [5].

Результаты исследования приведены в таблице. Молярные выходы продуктов реакции изомеризации, а также теломеризации (по содержанию галогена в теломере) от степени конверсии исходного терпенового галогенопроизводного приведены на рис. 1—3.

На основе приведенных зависимостей можно заключить, что наибольшая скорость аллильной изомеризации у линалилхлорида, дающая при степени конверсии 90% в основном смесь геранилхлорида, нерилхлорида и α -терпинилхлорида с преобладанием первого. Наибольшая скорость циклизации у нерилхлорида, дающая при конверсии 50% в основном α -терпинилхлорид. Скорость изомеризации геранилхлорида наименьшая, и в результате реакции образуется в основном теломер.

На основе полученных данных кинетическую схему реакции изомеризации можно представить в следующем виде



При этом константы скорости реакции изомеризации располагаются в ряд: $k_1 > k_2 \ll k_3$.

Установленные закономерности могут служить основанием для более полного познания закономерностей реакций ионной теломеризации.

Результаты теломеризации

Состав теломеризационной смеси, г			ΔТ, °С	Время, мин	Теломеризат		С ₁₀		Теломер		Распределение С ₁ , моль %		Состав С ₁₀ , %						
исходный хлорид	изопрен	дихлорэтан			SnCl ₄	г	С ₁ , %	г	С ₁ , %	г	С ₁ , %	г	С ₁₀	г	С ₁₀	линалил-хлорид	* I	* II	геранил-хлорид
Линалилхлорид																			
3.55	1.3	11.9	0.0100	5	3.2	19.4	2.3	20.2	0.7	14.8	81.7	18.3	0.6	12.4	0.4	1.8	20.7	7.4	56.7
1.80	0.7	10.9	0.0050	4	2.0	18.8	0.85	20.0	0.9	15.8	54.5	45.5	2.2	5.4	0.6	3.1	35.2	3.8	49.7
3.55	1.4	13.1	0.0017	43	3.9	16.9	0.8	20.1	2.9	15.1	26.9	73.1	0.6	0.4	7.5	7.9	78.4	3.6	1.6
Геранилхлорид																			
3.5	1.4	12.0	0.0092	3	3.4	20.0	3.1	20.4	0.3	15.2	93.4	6.6	—	3.4	—	—	—	—	96.6
3.5	1.4	12.0	0.0378	3	3.7	18.7	2.8	20.2	0.9	13.0	82.8	17.2	—	4.8	—	—	4.5	—	90.7
4.5	1.8	15.4	0.0378	6	4.6	19.4	3.1	20.1	1.5	16.7	71.4	28.6	—	6.5	—	—	11.2	—	82.3
3.5	1.4	15.6	0.0406	11	3.4	18.2	1.8	20.3	1.6	15.6	59.4	40.6	—	4.8	—	—	16.5	—	78.8
2.7	1.0	15.0	0.0210	5	2.8	18.1	1.2	20.2	1.5	15.0	51.8	48.2	—	6.0	—	—	20.0	—	74.0
Нерилхлорид																			
3.95	1.15	15.3	0.0189	7	3.7	19.2	3.05	19.9	0.3	11.9	94.5	5.5	2.6	2.5	—	3.3	44.6	47.0	—
0.80	0.30	12.5	0.0063	2	4	0.75	18.9	19.8	0.1	15.1	88.5	11.5	3.4	2.1	—	3.5	50.2	40.8	—
1.30	0.50	11.5	0.0150	8	2	1.2	20.0	0.8	0.3	18.2	74.5	25.5	2.3	2.3	—	6.3	74.8	14.3	—

* Терпеновые хлориды неустановленного строения с временами удерживания по отношению к геранилхлориду I — 0,49, II — 0,60.

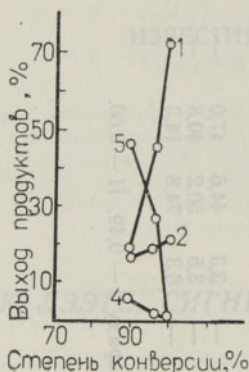


Рис. 1. Кинетика реакции теломеризации линалилхлорида.
1 — теломер, 2 — терпинилхлорид, 4 — нерилхлорид, 5 — геранилхлорид.

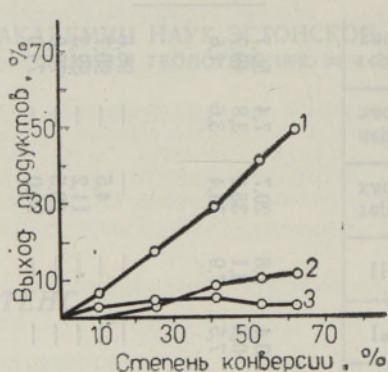


Рис. 2. Кинетика реакции теломеризации геранилхлорида.
1 — теломер, 2 — терпинилхлорид, 3 — линалилхлорид.

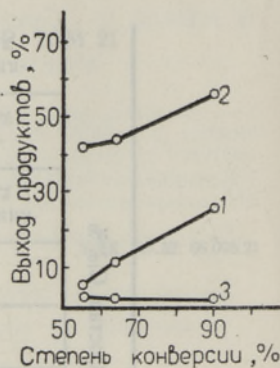


Рис. 3. Кинетика реакции теломеризации нерилхлорида.
1 — теломер, 2 — терпинилхлорид, 3 — линалилхлорид.

Экспериментальная часть

1. **Теломеризация линалилхлорида.** К смеси линалилхлорида (1,8 г), изопрена (0,7 г) и дихлорэтана (10,9 г) при интенсивном перемешивании добавляли 0,4 мл 1%-ного раствора SnCl_4 в дихлорэтано. Температура смеси за четыре минуты поднималась от 9° до 13°C. Реакцию теломеризации прекращали прибавлением гликоля. Слой гликоля отделяли, остаток высушивали над CaCl_2 и при 20 мм отгоняли изопрен и дихлорэтан. От полученного теломеризата (2,0 г, содержание хлора 18,8%) отгоняли при 2 мм фракцию C_{10} . Получали 0,85 г хлоридов с содержанием хлора 20,0% и 0,9 г теломера с содержанием хлора 15,8%. Состав перегнанных хлоридов определяли методом газовой хроматографии (см. табл., опыт 2).

Аналогичным образом проводились опыты теломеризации геранилхлорида и нерилхлорида (см. табл.).

На основе содержания хлора во фракциях C_{10} и в теломерах, а также состава фракций C_{10} рассчитаны молярные доли отдельных компонентов в продукте реакции, которые представлены графически на рис. 1—3.

Выводы

1. Изучены химизм и кинетика изомеризации изомерных аллильных терпеновых галогенопроизводных в процессе реакции ионной теломеризации с изопреном.

2. Наибольшая скорость аллильной изомеризации установлена у линалилхлорида, наибольшая скорость циклизации — у нерилхлорида и наименьшая скорость изомеризации — у геранилхлорида.

3. Представлена кинетическая схема реакции изомеризации терпеновых галогенопроизводных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 355 (1968).
2. Лээтс К., Авт. свид. № 105428, 1955; ЖОХ 58, 1823 (1958).
3. Лээтс К., Тенг С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, 292 (1967).

