EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÖIDE KEEMIA * GEOLOOGIA. 1972, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21 химия * геология. 1972, № 4

УДК 547.32; 66.095.21

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 циклизоваться.

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,

На основе полученных данных кинетическую схему реакции изоме-

ризации можно представить в следующем виде

и в результате реакции образуется в основном теломер.

$$\begin{array}{c|c} & \kappa_1 & \kappa_2 \\ \hline & \kappa_2 & \kappa_2 \\ \hline & \kappa_2 & \kappa_2' \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \kappa_1' & \kappa_3 \\ \hline & \kappa_2' \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \kappa_1 & \kappa_3 \\ \hline & \kappa_2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \kappa_1 & \kappa_3 \\ \hline & \kappa_2 \\ \hline \end{array}$$

геранилхлорид лин алилхлорид нерилхлорид α-терпинилхлорид

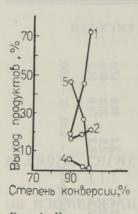
При этом константы скорости реакции изомеризации располагаются в ряд: $\kappa_1 > \kappa_2 \ll \kappa_3$.

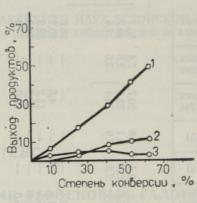
Установленные закономерности могут служить основанием для более полного познавания закономерностей реакций ионной теломеризации.

Результаты теломеризации

				in v					
Ä	Ren	геранил-	233	56,7 49,7 1,6		96,6 90,7 82,3 78,8 74,0		111	
THE P	Cocrab C ₁₀ , %	нерил-	10	3,8		11111		47,0 40,8 14,3	000
		-гинипфт дифогх		20,7 35,2 78,4		4,5 11,2 16,5 20,0		44,6 50,2 74,8	1
1		Na *II	050	1,8 3,1 7,9		VIII		6,33	
0		*I	07	0,4		THILL		111	
100		линалил-	ST R	12,4 5,4 0,4		4,4,4,4,6,6,6,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,		2,5	
ST ST		терпены	HAXAN SUL	0,6 2,2 0,6		TTTT		2,3	
III III	Распределение СІ, <i>моль</i> %	тело-	TEI	18,3 45,5 73,1		6,6 17,2 28,6 40,6 48,2		5,5 11,5 25,5	
in in		Clo	PAK A	81,7 54,5 26,9		93,4 82,8 71,4 59,4 51,8		94,5 88,5 74,5	
	Теломер	C1, %	E A	14,8 15,8 15,1		15,2 13,0 16,7 15,6		11,9 15,1 18,2	
		2	OR OR	0,7		0,3 1,5 1,6 1,5		0,3	
000	Clo	% (CI, %	,s (20,2 20,0 20,1		20,4 20,2 20,3 20,3 20,2		19,9 19,8 20,1	
		газовой	ржа	2,3 0,85 0,8		3,1 3,1 1,2 1,2	н О ондо	3,05 0,58 0,8	
1	Теломеризат	C1, %	IdTid	19,4 18,8 16,9		20,0 18,7 19,4 18,2 18,1		19,2 18,9 20,0	
m L	еломе	н отдельны	LOB,	3,2		4,6,4,6,2,4,6,4,6,4,6,4,6,4,6,4,6,4,6,4,		3,7 0,75 1,2	
	ним , вмэд8			- C1 C1		10 20 10 10		62 4 61	
LI	B XIdi	°C,	овен	5 4 4 4 3		21-633		8137	
01	Ä	THOM HUMAN	e pe	10011000		0.08880		0,50	
OE A	тонно	SnCl	рид	0,0100 0,0050 0,0017	ид	0,0092 0,0378 0,0378 0,0406 0,0210	ON I	0,0189 0,0063 0,0150	
T	Состав теломеризационной смеси, г	-qоглил нъте	Линалилхлорид	11.9 10.9 13,1	Геранилхлорид	12.0 12.0 15.4 15.6 15.0	Нерилхлорид	15,3 12,5 11,5	R.G.
		нзопрен	Линал	1,3		4,1 4,1 6,1 0,1		1,15 0,30 0,50	-
		исходный	1823	3.55 1,80 3,55		ល្ខង្គង់ខ្លួ សមាលិស្តិស្តិ		3,95 0,80 1,30	-

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





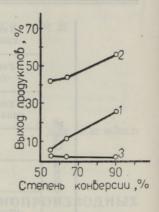


Рис. 1. Кинетика реакции теломеризации линалилхлорида.

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, хлорид,

Экспериментальная часть

1. Теломеризация линалилхлорида. К смеси линалилхлорида $(1,8\ \epsilon)$, изопрена $(0,7\ \epsilon)$ и дихлорэтана $(10,9\ \epsilon)$ при интенсивном перемешивании добавляли $0,4\$ мл $1\$ %-ного раствора SnCl $_4$ в дихлорэтане. 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\$ ε, содержание хлора $18,8\$ %) отгоняли при $2\$ мм фракцию C_{10} . Получали $0,85\$ ε хлоридов с содержанием хлора $20,0\$ % и $0,9\$ ε теломера с содержанием хлора $15,8\$ %. Состав перегнанных хлоридов определяли методом газовой хроматографии (см. табл., опыт 2).

Аналогичным образом проводились опыты теломеризации геранил-

хлорида 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).

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

4. Тенг С., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 318 (1971). 5. Эрм А., Калья Ильме, Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 300 (1972).

Институт химии Академии наук Эстонской ССР Поступила в редакцию 6/VII 1971

K. LÄÄTS, SIGNE TENG

TERPEENSETE HALOGEENÜHENDITE ISOMERISATSIOONIST KATIOONSES TELOMERISATSIOONIS

Esitatakse linalüül-, geranüül- ja nerüülkloriidi telomerisatsiooniprotsessis toimuvate isomerisatsioonireaktsioonide uurimise tulemused. Linalüülkloriidi puhul domineerib allüülne isomerisatsioon, geranüülkloriidi puhul telomerisatsioon ja nerüülkloriidi puhul tsüklisatsioon.

K. LÄATS, SIGNE TENG

ISOMERIZATION OF TERPENIC HALIDES IN THE KATIONIC TELOMERIZATION PROCESS

This study provides information about the isomerization of linalyl, geranyl and neryl chlorides in the telomerization reaction with isoprene. Linalyl chloride mainly yields an allylic isomerization product, whereas geranyl chloride yields a telomerization product, and neryl chloride — a cyclization product.