

К. ЛЭЭТС, СИГНЕ ТЕНГ

## ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТЕРПЕНОВЫХ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ В ПРОЦЕССЕ КАТИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

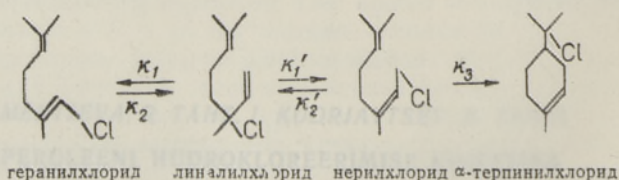
Судя по составу продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [1], галогенопроизводные в процессе реакции подвергаются аллильной перегруппировке, а также могут изомеризоваться или циклизироваться.

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  $\alpha$ -терпинилхлорида с преобладанием первого. Наибольшая скорость циклизации у нерилхлорида, дающая при конверсии 50% в основном  $\alpha$ -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				ΔT, °C	Время, мин	Теломеризат		C <sub>10</sub>		Теломер		Распределение C <sub>1</sub> , моль %		Состав C <sub>10</sub> , %					
исходный хлорид	изопрен	дихлорэтан	SnCl <sub>4</sub>			г	Cl, %	г	Cl, %	г	Cl, %	г	Cl, %	г	Cl, %	I*	II*	геранил-хлорид	нерил-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	2	3,4	18,2	1,8	20,3	1,6	15,6	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	0,58	19,8	0,1	15,1	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	20,1	0,3	18,2	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.



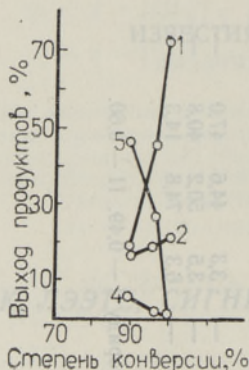


Рис. 1. Кинетика реакции теломеризации линалилхлорида.  
1 — теломер, 2 — терпинилхлорид, 4 — нерилхлорид, 5 — геранилхлорид.

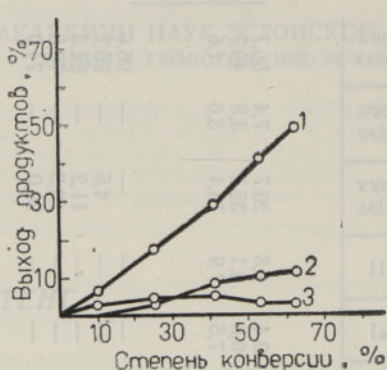


Рис. 2. Кинетика реакции теломеризации геранилхлорида.  
1 — теломер, 2 — терпинилхлорид, 3 — линалилхлорид.

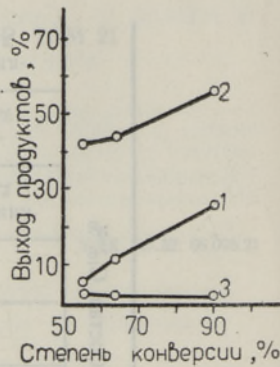


Рис. 3. Кинетика реакции теломеризации нерилхлорида.  
1 — теломер, 2 — терпинилхлорид, 3 — линалилхлорид.

### 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  $\text{SnCl}_4$  в дихлорэтано. Температура смеси за четыре минуты поднималась от 9° до 13°C. Реакцию теломеризации прекращали прибавлением гликоля. Слой гликоля отделяли, остаток высушивали над  $\text{CaCl}_2$  и при 20 мм отгоняли изопрен и дихлорэтан. От полученного теломеризата (2,0 г, содержание хлора 18,8%) отгоняли при 2 мм фракцию  $\text{C}_{10}$ . 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  $\text{C}_{10}$  и в теломерах, а также состава фракций  $\text{C}_{10}$  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).

