

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродская Б., Кирсо У., Паальме Л., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., в печати.
2. Бродская Б., ЭОМ, № 1 (1971).
3. Бродская Б., Трапидо Г., Изв. АН ЭССР. Физ.-матем., 23, № 3 (1974).
4. Федосеева Г. Е., Хесина А. Я., Ж. прикладной спектроскопии, IX, вып. 2, 282 (1968).
5. Губергриц М., Паальме Л., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 23, 283 (1974).
6. Ханнус М., Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 24, 240 (1975).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/I 1975

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 24. KOIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1975, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 24
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1975, № 4

УДК 547.361

К. ЛЭАТС, Т. КААЛ, А. ЛИНДСААР

МЕТИЛИРОВАННЫЕ ТЕРПЕНОВЫЕ СПИРТЫ ИЗ ТЕЛОМЕРА ИЗОПРЕНА С ГИДРОХЛОРИДОМ ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА

K. LAATS, T. KAAL, A. LINDSAAR. ISOPRENI JA DIMETOOLBUTADIEENI HÜDROKLORIIDI
TELOMEERIST SAADUD METOOLITUD TERPEENALKOHOLID

K. LAATS, T. KAAL, A. LINDSAAR. METHYLSUBSTITUTED TERPENIC ALCOHOLS FROM THE
TELOMER OF ISOPRENE WITH THE HYDROCHLORIDE OF DIMETHYLBUTADIENE

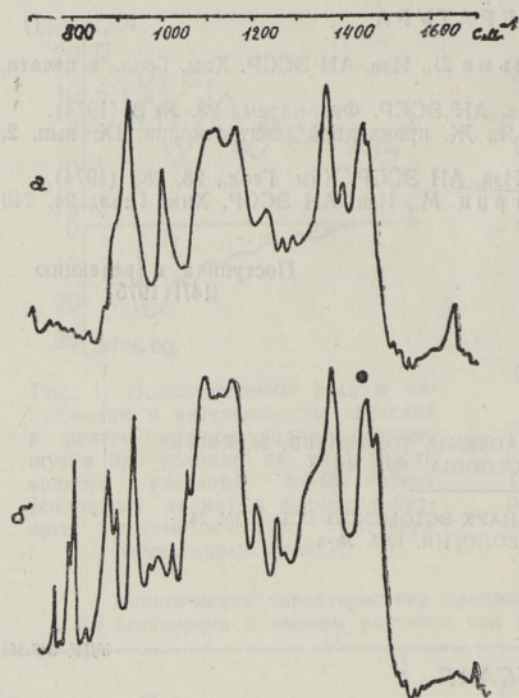
О теломеризации изопрена с гидрохлоридом диметилбутадиена сообщалось ранее [1]. Из фракции теломера C_{11} при помощи реакции Соммле селективно был выделен основной продукт — 6-метилгеранилхлорид — и превращен в метилцитраль, из которого далее был получен ирон (ценное душистое вещество).

В настоящей работе исследован продукт омыления изомерных хлоридов $C_{11}H_{19}Cl$, не вступающих в реакцию с гексаметилентетраминном. Образующиеся при этом спирты могут представить интерес для парфюмерии.

Аналогично продукту, полученному из теломера изопрена с его гидрохлоридом [2], по данным ГЖХ из изомерных хлоридов $C_{11}H_{19}Cl$ образовался ряд изомерных спиртов. Из них разгонкой были выделены два компонента, которые по данным ЯМР- и ИК-спектроскопии представляют собой 3,6,7-триметил-1,6-октадиен-3-ол (6-метиллиналоол) и 1,4-диметил-4-гидроксиизопропил-1-циклогексен (4-метил- α -терпинеол). Эти спирты образуются из продуктов присоединения гидрохлорида диметилбутадиена к изопрену соответственно в положениях 1,2 и 1,4 с последующей циклизацией. Продукт 4,3-присоединения, полученный с гидрохлоридом изопрена [2], в настоящей работе выделить не удалось.

Метиллиналоол получен ранее [3, 4] селективным гидрированием 3,6,7-триметил-6-октен-1-ин-3-ола. Метилтерпинеол в литературе не описан.

150 г (0,8 моля) изомерных хлоридов $C_{11}H_{19}Cl$, оставшихся после выделения из смеси первичного аллильного хлорида в виде комплекса с гексаметилентетраминном [1], в течение 5 ч омыляли в кипящем водно-

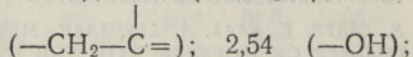
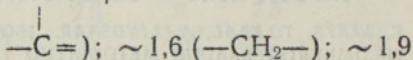
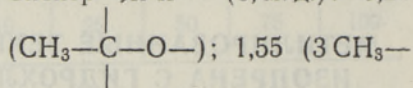


Инфракрасные спектры метиллиналоола (а) и метилтерпинеола (б).

спиртовом растворе с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [5], добавляя избыток PbCO_3 для связывания выделяющейся азотной кислоты. Для удаления неомыляемых хлоридов (24%) и углеводов продукт омыления очищался через борный эфир [6] и перегонялся в вакууме. Получено 74 г смеси спиртов (55% от теоретического) с т. кип. 60—112°C/10 мм.

72,5 г смеси спиртов ректифицировали в вакууме на колонке эффективностью 40 ТТ со стеклянной насадкой.

Выделено 9,5 г метиллиналоола с т. кип. 88—89°C/5 мм, d_4^{20} 0,8903; n_D^{20} 1,4729. Найдено, %: С 79,2; Н 12,3. Вычислено, %: С 78,48; Н 11,98. Бромное число: найдено 167, вычислено 190. Чистота по ГЖХ 89% (содержание в исходной смеси 19,3%). Спектр ЯМР* (δ , м. д.): 1,21



мультиплет 4,8—6,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). ИК-спектр приведен на рисунке, а.

Метилтерпинеол (19,3 г) имел следующие константы: т. кип. 95—96°C/5 мм, d_4^{20} 0,9381; n_D^{20} 1,4825. Найдено, %: С 78,3; Н 12,1. Бромное число: найдено 92, вычислено 95. Чистота по ГЖХ 95% (содержание в

исходной смеси 56,5%). Спектр ЯМР (δ , м. д.): 0,83 ($\text{CH}_3-\underset{\textstyle |}{\text{C}}-$); 1,11 (2 $\text{CH}_3-\underset{\textstyle |}{\text{C}}-\text{O}-$); 1,60 ($\text{CH}_3-\underset{\textstyle |}{\text{C}}=$); $\sim 1,6 (-\text{CH}_2-)$; $\sim 1,9 (2-\text{CH}_2-\text{C}=)$; 3,20 ($-\text{OH}$); 5,20 ($=\text{CH}-$). ИК-спектр приведен на рисунке, б.

Авторы выражают благодарность Л. Лахе и М. Кальюранду за снятие ИК- и ЯМР-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В. Н., Даев Н. А., Кустова С. Д., Лээтс К. В., Поддубная С. С., Скворцова Н. И., Шепеленкова Е. И., Шумейко А. К., ЖОХ, 27, 1384 (1957).
2. Каал Т., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 24, 263 (1975).
3. Naves Y. R., Grampoloff A. V., Bachmann P., Helv. Chim. Acta, 30, 1599 (1947).

* Спектры снимались на спектрометре фирмы «Карл Цейсс» при частоте 60 Мгц и комнатной температуре в растворе CCl_4 . Внутренний стандарт — тетраметилсилан + хлороформ.

4. Schinz H., Ruzicka L., Seidel C. F., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1810 (1947).
5. Лээтс К. В., *ЖОХ*, **28**, 1823 (1958).
6. Gildemeister E., Hoffmann Fr., *Die ätherischen Öle*, Band II, Berlin, 1960, S. 287.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/X 1974

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 24. KOIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1975, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 24
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1975, № 4

УДК 543.54 681.3 : 5

M. KALJURAND, E. KULLIK, L. ESS

RESOLUTION ENHANCEMENT OF OVERLAPPED GAS CHROMATOGRAPH PEAKS

М. КАЛЮРАНД, Е. КЮЛЛИК, Л. ЭСС. РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

M. KALJURAND, E. KULLIK, L. ESS. KATTUNUD GAASIKROMATOGRAAFILISTE PIKIDE LAHUTAMINE

This paper deals with the application of the Fast Fourier Transformation (FFT) method for measuring overlapped peaks area in gas chromatography.

Mathematical data handling of signal obtained from analytical instruments utilizing Fourier Transformation (FT) has found wide practical application in spectroscopy[1]. Data handling of signals utilizing FT is not new, but thanks to the Fast Fourier Transformation the method is beginning to spread. The theory of FFT deconvolution is presented by Kirmse and Westerberg[2]. In this paper we discuss some differences and practical aspects derived from their paper. In quantitative gas chromatography, the exact determination of the peak area is very important. When handling gas chromatogram data, we are often faced with problems where two or more peaks are partially overlapped or the peak's shape assumes the existence of two or more peaks.

The advantages of described method are those that there is no need to point out previously the approximate value of the peak width at half height and the approximate position determination of amplitude maximum like when using the least-square fitting method[3]. The method enhancement consists in indicating previously only the function of peak shape and the approximate value of peak width at half-height of the narrowest peak.

Experiment and results

The work described in this paper was carried out on a Perkin-Elmer mod. 900 gas chromatograph connected with analog to digital converter (AKM-1) and data punch (TPR-4).* The FFT was calculated on a Videoton

* AKM-1 and TPR-4 are made at the Academy of Sciences of the Estonian SSR.