

Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и Н. Л. ПРОКУДИНА

СИНТЕЗ МОНООКСИ МИРЦЕНА

(Представлено академиком А. И. Опариным 16 V 1949)

Из известных нам алифатических терпенов мирцен является наиболее распространенным. Среди растений русской флоры он встречается у видов рода *Artemisia* (сем. Compositae), в листьях сумаха *Rhus cotinus*, *Ledum palustris* и т. д. Его кислородные производные мало изучены. Реакция дегидратации не дала определенных результатов. В отношении спирта мирценола, при этом получающегося, существуют сомнения в его реальности.

В настоящем исследовании мы поставили целью ознакомиться с новым типом кислородных производных мирцена с окисями, которые стали сейчас доступными благодаря хорошо разработанным реакциям окисления гидроперекисями бензоила, ацетила и моногидроперекисью фталевой кислоты.

Мирцен, послуживший для нас исходным материалом, был получен из линалоола частично по методу Брукс и Гемфрей⁽¹⁾, частично по способу Б. Арбузова⁽²⁾. Окисление мирцена мы производили гидроперекисью ацетила.

К охлажденному льдом раствору 110 г (0,81 мол.) мирцена в 1200 мл эфира постепенно приливали раствор 71,3 г (0,94 мол.) гидроперекиси ацетила в 250 мл эфира. Приливание гидроперекиси производилось постепенно в течение 1 часа. В конце приливания было замечено разогревание реакционной смеси. Реакционную смесь оставляли стоять во льду еще в течение 2 час. Через 5 час. реакция закончилась. Избыток непрореагировавшей гидроперекиси ацетила составлял 6,46 г (0,09 мол.). Затем реакционная смесь была промыта водой и раствором поташа до нейтральной реакции и высушена.

После удаления эфира остаток был подвергнут многократной фракционированной перегонке: Были выделены следующие фракции: I фр. 73—75° (14 мм) 29,4 г; II фр. 104—106° (18 мм) 25,8 г.

Исследование первой фракции.

Элементарный анализ по Либиху:

0,1531 г вещества: 0,4437 г CO₂; 0,1396 г H₂O
0,1181 г вещества: 0,3422 г CO₂; 0,1138 г H₂O
Найдено %: С 79,09, 79,16; Н 10,86, 10,71
C₁₀H₁₆O. Вычислено %: С 78,93; Н 10,53

Определение молекулярного веса криоскопическим методом:

0,9455 г вещества: 20,34 г раствор. (C₆H₆), ΔT 1,59
1,1865 г вещества: 20,34 г раствор. (C₆H₆), ΔT 1,95
Найдено: M 149; 153,3
C₁₀H₁₆O. Вычислено: M 152

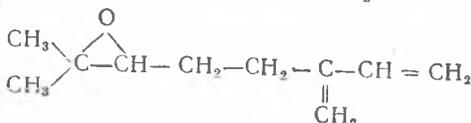
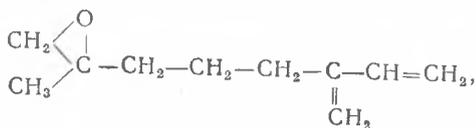
Определение молекулярной рефракции: $n_D^{20} = 1,46046$; $d_4^{20} = 0,8688$; $MR_D = 47,97$. $C_{10}H_{16}O \mid \neq 2$. Вычислено $MR_D = 46,89$.

Приведенные данные с определенностью указывают, что нами получена моноокись.

Для выяснения структуры моноокиси был снят спектр комбинационного рассеяния. Источником возбуждения являлась ртутная λ 4358,3 Å. Величина щели 0,1 мм. Экспозиция 7 час. Светофильтром служило желтое стекло.

Спектр комбинационного рассеяния. Окись мирцена. $\Delta\nu = 643$ (0,5); 687 (0,5); 765 (0,5); 805 (2); 919 (0,5); 1075 (0,5); 1109 (0,5); 1186 (2); 1209 (2); 1258 (2); 1297 (2); 1327 (0,5); 1383 (0,5); 1418 (2); 1469 (2); 1636 (3); 2933 (0,5); 2973 (0,5); 3024 (5).

В спектре окиси мирцена сохранилась только частота, отвечающая сопряженной системе двойных связей. Следовательно, окиси мирцена надо приписать одну из двух формул.



Исследование второй фракции.
Элементарный анализ по Либиху:

0,1744 г вещества: 0,4554 г CO_2 ; 0,1543 г H_2O
0,0889 г вещества: 0,2324 г CO_2 ; 0,0767 г H_2O
Найдено %: C 71,11, 71,20; H 9,83, 9,76
 $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,34; H 9,49

Определение молекулярного веса криоскопическим методом:

0,7522 г вещества: 18,72 г раствор. (C_6H_6), ΔT 1,25
0,8641 г вещества: 18,72 г раствор. (C_6H_6), ΔT 1,43
Найдено: M 164,9; 164,7
 $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено: M 168

Определение молекулярной рефракции: $n_D^{20} = 1,45145$; $d_4^{20} = 0,9438$; $MR_D = 48,02$. Вычислено $MR_D = 46,80$.

Все произведенные определения указывают на то, что вторая фракция представляет собой диокись мирцена. Обращает на себя внимание большая величина молекулярной рефракции. Экзальтация равна 1,22. Несмотря на то, что были взяты эквимолекулярные количества мирцена и гидроокиси бензоила, диокиси образовалось столько же, сколько и моноокиси. Образование диокиси мирцена произошло, повидимому, за счет частичной полимеризации мирцена, благодаря чему оказался излишек активного кислорода. Полимеризацию мирцена могла вызвать перекись ацетила, находившаяся в применяемой гидроперекиси ацетила.

Поступило
16 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Т. Brooks and J. Humphrey, Journ. Am. Chem. Soc., 40, 845 (1918).
² Б. А. Арбузов и В. С. Абрамов, Бер., 67, 1942 (1934).