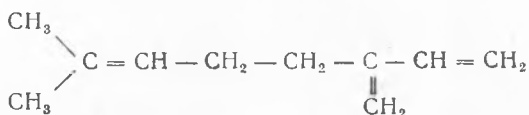


Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и Н. Л. ПРОКУДИНА

К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРОЕНИЯ МИРЦЕНА

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

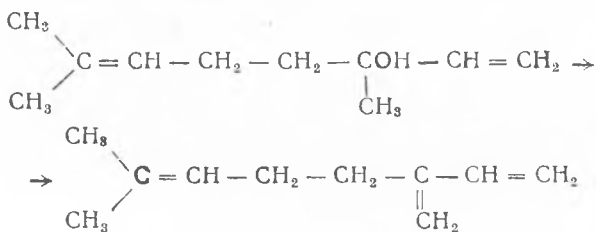
Как известно, природному мирцену, согласно исследованиям Ружичка и Штолля, приписывают β -форму:



Форма натурального мирцена была подтверждена спектрографическими исследованиями Геманна и Остергофа⁽¹⁾, а также Дюпона⁽²⁾, обнаружившими в спектре комбинационного рассеяния характеристические частоты ($\Delta\nu$) для вторично-третичной двойной связи 1675 см^{-1} и для сопряженной системы двойных связей 1636 см^{-1} .

Таким образом, сведения как химического характера, так и спектроскопические показывают отсутствие для природного мирцена α -формы.

В 1912 г. Энklar указал на возможность получения мирцена перегонкой линалоола над активизированной медью.



В 1918 г. Брукс и Гемфрей⁽³⁾ предложили получать мирцен перегонкой линалоола под обыкновенным давлением с небольшим количеством иода.

Впоследствии Б. А. Арбузов⁽⁴⁾ модифицировал способ, подвергая линалоол каталитическому разложению под уменьшенным давлением. Им же было доказано наличие сопряженной системы с помощью малеинового ангидрида и нафтохинона.

Вопрос об α - или β -форме мирцена не поднимался, так как само строение линалоола предreshало ответ.

В исследованиях, посвященных получению окисей мирцена и выяснению их структуры, нам пришлось подвергнуть спектроскопическому исследованию все исходные продукты: линалоол и мирцен. Результаты этого исследования заставляют нас снова поставить вопрос о строении мирцена, полученного дегидратацией линалоола.

d-линалоол, выделенный нами из кориандрового масла, обладает следующими константами: т. кип. 70—72°; $\alpha_D = +12,43^\circ$; $n_D^{20} = 1,4643$; $d_D^{20} = 0,8651$; $MR_D = 49,03$ (вычислено 48,96).

Эти данные близки к данным, приведенным в литературе.

Так как спектр комбинационного рассеяния *d*-линалоола не был до сих пор получен, мы его приводим наравне со спектром комбинационного рассеяния *l*-линалоола.

Таблица 1

<i>d</i> -линалоол		<i>l</i> -линалоол	
Г. Пигулевский и Н. Прокудина		Дюпон с сотр.	
$\Delta\nu$		$\Delta\nu$	
690 (0,5)	1438 (5)	692 (1)	
754 (0,5)	1462 (5)		1289 (b,6)
804 (1)	1643 (2,5)	764 (1)	1299 (b,6)
838 (0,5)	1575 (5)	836 (1)	1343 (2)
919 (0,5)			
1023 (0,5)	2926 (1)	903 (b,2)	1382 (6)
1096 (0,5)	2976 (1)	932 (b,2)	1414 (3)
1294 (1,5)	3015 (1)	1005 (b,2)	1436 (b,8)
1340 (0,5)		1032 (b,2)	1454 (b,8)
1380 (2)	3093 (0,5)	1076 (b,2)	1645 (8)
1411 (0,5)	3130 (1)	1109 (b,2)	1675 (15)

Спектры комбинационного рассеяния *d*- и *l*-форм линалоола весьма близки. Характеристические частоты для двойных связей совпадают. Они явственно говорят о наличии вторично-третичной и первично-вторичной двойной связи.

d-линалоол с описанными выше свойствами был подвергнут дегидратации в присутствии иода согласно указаниям Брукс и Гемфрей. Другая порция линалоола была гидратирована в вакууме. При гидратации по методу Брукс и Гемфрей были выделены две фракции (1 и 2). Гидратация по Арбузову дала фракции 51—50,5° (14 мм). Выход мирцена 43%. Константы мирценов приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ фракции	Т. кип. в °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
				найдено	вычислено
1	51—51,5/8—9	0,7922	1,4632	47,13	46,97
2	53—54/8	0,7912	1,4670	47,76	
1a	56—56,5/14	0,8077 (15°)	1,4737	47,71	

Полученные мирцены были подвергнуты спектроскопическому исследованию. В табл. 3 мы приводим спектры комбинационного рассеяния. Одновременно приводим данные для натурального мирцена.

Рассматривая спектры природного мирцена и мирцена, полученного из линалоола, мы замечаем их большое сходство. Однако характеристические частоты $\Delta\nu$ для двойной связи не совсем совпадают. Для сопряженной системы мирцена частота $\Delta\nu$ имеет довольно близкие значения 1636 и 1629 см^{-1} . Что же касается частоты, отвечающей вторично-третичной двойной связи (β -форма мирцена), она отсутствует.

Таблица 3

Спектр комбинационного рассеяния света

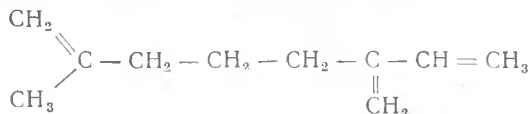
Мирцен природный	Мирцен, полученный из линалоола		
	Пигулевский и Прокудина		
	фр. 51—51,5°	фр. 53—54°	фр. 55—56,5°
$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$
	363 (0,5)	300 (0,5)	
330 (5)	379 (0,5)		
403 (1)	458 (0,5)		
456 (1)			
525 (1)			
587 (1)			
667 (2)			
735 (1)			808 (0,5)
805 (1)			
899 (3)	889 (0,5)	887 (0,5)	895 (1)
952 (1)			1012 (1)
1003 (1)	1006 (0,5)		
1059 (2)	1067 (0,5)	1066 (0,5)	1061 (1)
1103 (1)	1102 (0,5)	1112 (0,5)	1105 (1)
1148 (1)	1147 (0,5)	1140 (1)	1149 (1)
1190 (1)	1193 (0,5)	1184 (1)	1197 (1)
1233 (1)	1239 (0,5)	1237 (0,5)	1240 (1)
1292 (8)	1292 (2)	1287 (2)	1294 (3,5)
1330 (1)	1340 (0,5)		
1381 (6)	1379 (1)	1376 (1)	1376 (2,5)
1424 (6)	1415 } (b,2)	1416 } (b,1)	
1454 (6)	1455 }	1450 }	
1636 (15)	1629 (4)	1631 (4)	1416 } (b,2)
1675 (8)	1656 (5)	1657 (5)	1459 }
2852 (6)			
2913 (12)	2925 (0,5)		1632 (5)
2965 (2)	2971 (0,5)		1668 (ш,4)
3004 (6)	3012 (0,5)		
3083 (6)			2862 (1)
	3189 (8)		2922 (1)
			2970
			3013 (1)
			3087 (1)

Вместо нее появляются частоты 1657 и 1668 см^{-1} . Кроме того, следует обратить внимание на изменение интенсивности частот, отвечающих двойным связям. Частоту 1657 см^{-1} мы наблюдали у мирцена, полученного дегидратацией линалоола в жестких условиях при повышенной температуре.

Дегидратация в более мягких условиях (под уменьшенным давлением) порождает мирцен, обладающий частотой $\Delta\nu = 1668 \text{ см}^{-1}$.

Появление частоты 1657 см^{-1} *, отвечающей первично-третичной двойной связи, заставляет предполагать, что реакция дегидратации линалоола, производимая иодом, одновременно вызывает перемещение двойной связи из β - в α -положение.

Следовательно, мирцену из линалоола надо приписать строение



* Согласно литературным данным, для первично-третичной и вторично-вторичной двойной связи $\Delta\nu = 1653 \text{ см}^{-1}$.

Дальнейшие исследования химического характера должны окончательно выяснить этот вопрос.

Таким образом, исследование спектра комбинационного рассеяния мирцена, полученного дегидратацией линалсола иодом (под обычным давлением), заставляет приписать ему, в противоположность натуральному мирцену, α -форму.

Поступило
16 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D. Gehmann and H. J. Osterhof, Journ. Am. Chem. Soc., **58**, 215 (1936).
² G. Dupont et V. Desreux, Bull. Soc. chim., [5], **4**, 422 (1937). ³ B. T. Brooks and J. Humphrey, Journ. Am. Chem. Soc., **40**, 845 (1918). ⁴ Б. А. Арбузов и В. Абрамов, Бер., **67**, 1942 (1934). ⁵ G. Dupont, V. Desreux et R. Dulo, Bull. Soc. chim., [5], **4**, 2016 (1937).