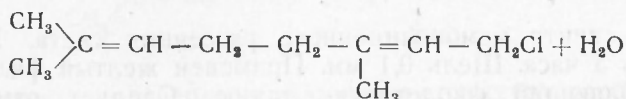
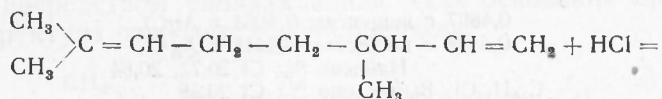


Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и Г. Б. ТРОЯН

К ИССЛЕДОВАНИЮ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\text{SOCl}_2$  И  $\text{PCl}_3$   
С ЛИНАЛООЛОМ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 III 1950)

Еще в 1909 г. Дюпон и Лабон <sup>(1)</sup>, исследуя реакцию между  $\text{HCl}$  и линалоолом в растворе толуола при  $100^\circ$ , указали, что при этом получается геранилхлорид. Реакция, следовательно, сопровождается аллильной перегруппировкой:



Аналогичные результаты были получены и при применении  $\text{PCl}_3$ .

Значительно позднее, в 1923 г., хлоридом, получающимся из линалоола, заинтересовался Ружичка <sup>(2)</sup>. Он получил при действии  $\text{PCl}_5$  на линалоол в среде петroleйного эфира геранилхлорид. Ружичка указывает, что тот же результат получается и при употреблении  $\text{PCl}_3$ .

На основании этих исследований не оставалось сомнений, что хлорид, получаемый из линалоола, является геранилхлоридом. Поэтому явилось неожиданностью появление статьи русских химиков И. И. Ванина и А. А. Черноярной <sup>(4)</sup>, в которой они утверждают, что ими был получен линалилхлорид при действии  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PCl}_3$ .

Единственным доводом в пользу этого утверждения они приводят вращательную способность синтезированных хлоридов. Два полученных образца обладали вращением плоскости поляризации  $\alpha_D -0,8^\circ$  и  $-1,74^\circ$ .

Деля такой вывод, авторы не учитывали возможности явления изомеризации линалоола в терпинеол при действии кислых реагентов. Согласно исследованиям Тимана и Шмидта <sup>(5)</sup> линалоол при взбалтывании с разведенной серной кислотой образует терпинеол, обладающий вращением плоскости поляризации, противоположным исходному линалоолу. То же явление наблюдается и при каталитической изомеризации в присутствии силиката — флоридина <sup>(6)</sup>.

Так как, несмотря на ряд работ, посвященных хлориду из линалоола, структура его недостаточно выяснена, мы решили подвергнуть спектроскопическому изучению реакцию взаимодействия  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{PCl}_3$  с линалоолом. Хлористый тионил с успехом был применен Форстером и Кардуэлом <sup>(3)</sup> для получения геранилхлорида из гераниола.

Линалоол, служивший для наших опытов, был выделен из кориандрового масла и обладал следующими константами: т. кип. 85—87° (12 мм);  $d_4^{20} = 0,8640$ ,  $n_D^{20} = 1,46252$ ,  $\alpha_D = +14,32^\circ$ . Частоты  $\Delta\nu$  для двойных связей 1645 и 1673  $\text{см}^{-1}$ .

Получение хлорида с помощью хлористого тионила. Реакцию взаимодействия линалоола с  $\text{SOCl}_2$  в среде пиридина проводили в течение 4 часов при температуре не выше  $+3^\circ$ . В основном реакция велась при температуре от  $-4$  до  $-2^\circ$ . После окончания приливания реакцию смесь нагревали на водяной бане в течение 1 часа, а затем выливали в холодную воду. Выделившееся масло промывали 7% раствором едкого натра и сухим хлористым кальцием. После фракционированной перегонки хлоридов было получено 21 г фракции 102—104° (12 мм). Выход фракции составлял 32% на исходный линалоол (50 г). Полученный продукт имел слабо желтую окраску и обладал приятным запахом хвои. При стоянии в запаянной ампуле непродолжительное время продукт сильно темнеет. Константы этого хлорида следующие: т. кип. 102—104° (12 мм),  $d_4^{16} = 0,9317$ ,  $n_D^{16} = 1,4798$ ,  $\alpha = -1,01^\circ$ ,  $MR = 52,57$  (вычислено 52,31).

0,0917 г вещества: 0,2306 г  $\text{CO}_2$ ; 0,0896 г  $\text{H}_2\text{O}$

0,1012 г вещества: 0,2567 г  $\text{CO}_2$ ; 0,0938 г  $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: C 69,19, 69,24; H 10,91, 10,37

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ . Вычислено %: C 69,55; H 9,92

Определение хлора по Степанову

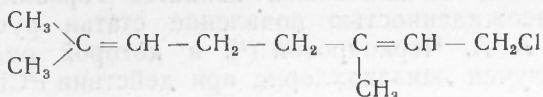
0,4867 г вещества: 0,4064 г  $\text{AgCl}$

0,4138 г вещества: 0,3447 г  $\text{AgCl}$

Найдено %: Cl 20,72, 20,64

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ . Вычислено %: Cl 20,58

Был снят спектр комбинационного рассеяния света. Экспозиция продолжалась 3 часа. Щель 0,1 мм. Применен желтый фильтр, значительно ослабляющий фиолетовую линию. Следует отметить, что хлорид дает сильную красную флуоресценцию. Частоты  $\Delta\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ : 724 (2), 1005 (0,5), 1144 (1), 1251 (0,5), 1379 (1), 1446 (1,5), 1670 (2). Результаты, полученные нами, указывают на исчезновение частоты 1645  $\text{см}^{-1}$ , присутствующей в линалооле и отвечающей первично-вторичной двойной связи. Несомненно, это связано с аллильной перегруппировкой. Строение хлорида должно отвечать строению геранилхлорида.



Две вторично-третичные двойные связи дадут в спектре комбинационного рассеяния света одну и ту же частоту 1670  $\text{см}^{-1}$ . Был получен нитрозат хлорида  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4)_2$  с т. пл. 99°. Результаты, полученные при анализе спектра комбинационного рассеяния света, были подтверждены озонированием хлорида. При озонлизе мы не обнаружили муравьиной кислоты. Присутствие ацетона было доказано реакцией с нитропруссидом натрия и реакцией Мессингера (образование  $\text{CH}_3\text{I}$ ). Отсутствие муравьиной кислоты подтверждает структуру хлорида как геранилхлорида.

Получение хлорида с помощью  $\text{PCl}_3$  в отсутствие растворителя. В колбу, содержащую 100 г линалоола, прибавляем 30 мл  $\text{PCl}_3$  в течение 5 часов. Реакцию ведем при охлаждении (от  $-2^\circ$  до  $+2^\circ$ ). Об окончании реакции судим по появлению кристаллического осадка  $\text{P}(\text{OH})_3$ . Верхний слой реакционной смеси по отделении промываем водой и высушиваем  $\text{CaCl}_2$ . Фракционированием

высушенного хлорида была получена фракция 93—95° (8 мм). Выход фракции 29 г (25,4%). Константы хлорида следующие:  $d_4^{16} = 0,9435$ ,  $\alpha_D^{16} = -1,6^\circ$ ,  $n_D^{16} = 1,48165$ ,  $MR = 52,08$  (вычислено 52,31). Полученный хлорид был подвергнут анализу.

0,0836 г вещества: 0,2108 г CO<sub>2</sub>; 0,0864 г H<sub>2</sub>O  
 0,0917 г вещества: 0,2309 г CO<sub>2</sub>; 0,0826 г H<sub>2</sub>O  
 Найдено %: C 68,87, 68,69; H 10,12, 10,07  
 C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl. Вычислено %: C 69,53; H 9,92

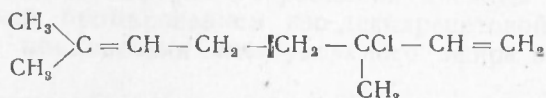
Определение хлора по Степанову

0,4219 г вещества: 0,3561 г AgCl  
 0,4629 г вещества: 0,3906 г AgCl  
 Найдено %: Cl 20,9, 20,71  
 C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl. Вычислено %: Cl 20,58

Был снят спектр рассеяния. Экспозиция продолжалась 3 часа. Размер щели 0,1 мм. Частоты  $\Delta\nu$  в см<sup>-1</sup>: 614 (0,5), 731 (2), 1248 (0,5), 1377 (1), 1455 (1,5), 1643 (2), 1674 (1,5).

В спектре комбинационного рассеяния мы наблюдаем 2 частоты. Одна частота 1674 см<sup>-1</sup> характерна для вторично-третичной двойной связи, другая — 1643 см<sup>-1</sup> — для первично-вторичной двойной связи. Наиболее интенсивной оказалась частота  $\Delta\nu$  1643 см<sup>-1</sup>, в то время как для линалоола интенсивной частотой является  $\Delta\nu$  1675 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, полученный хлорид отличен от хлорида, синтезированного посредством тионилхлорида. Есть основания предполагать, что его структура отвечает линалилхлориду:



Озонирование подтвердило указанную структуру хлорида. В результате озонлиза было обнаружено присутствие ацетона и муравьиной кислоты (взаимодействие с HgO). Синтезированный нами хлорид линалоола обладает левым вращением ( $\alpha_D = -1,6^\circ$ ).

Получение хлорида с помощью PCl<sub>3</sub> в присутствии растворителя. В реакции участвуют те же реагенты, как и в предыдущем случае, но условия несколько изменены. 60 г PCl<sub>3</sub> прибавляется к линалоолу (90 г), растворенному в 360 мл петролейного эфира в продолжение 6 часов. Реакция ведется при охлаждении. Синтезированный хлорид обладал т. кип. 95—97° (10 мм). Было получено 31,4 г (31,6%). Константы хлорида:  $d_4^{19} = 0,9295$ ;  $n_D^{19} = 1,47961$ ,  $\alpha_D = -0,7^\circ$ ,  $MR = 52,54$  (вычислено 52,31):

Определение хлора по Степанову  
 0,4721 г вещества: 0,4062 г AgCl  
 0,4217 г вещества: 0,3581 г AgCl  
 Найдено %: Cl 20,82, 20,69  
 C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl. Вычислено %: Cl 20,58

Вещество по цвету и запаху напоминает геранилхлорид.

Был получен спектр комбинационного рассеяния света. Время экспозиции 7 часов. Щель 0,1 мм.

Вещество дает сильную флуоресценцию, и для уничтожения последней к хлориду был прибавлен свежеперегнанный нитробензол. Как и в первом случае, наблюдалась сильная красная флуоресценция. Частоты  $\Delta\nu$  в см<sup>-1</sup>: 623 (1), 729 (1), 1282 (1/2), 1369 (1), 1446 (1,5), 1673 (2). Получение только одной частоты для двойной связи — 1673 см<sup>-1</sup> — указывает на наличие вторично-третичной двойной связи, характерной

для гераниола. Способность вращать плоскость поляризации мы объясняем незначительной примесью трудно отделимого терпенилхлорида. На снимке это соединение дает ту же частоту  $\Delta\nu$  1673  $\text{см}^{-1}$ .

### Выводы

При действии  $\text{SOCl}_2$  на линалоол получается геранилхлорид, дающий частоту  $\Delta\nu$  1670  $\text{см}^{-1}$ , характерную для вторично-третичной двойной связи. Геранилхлорид образуется также при действии на раствор линалоола в петролейном эфире.

При непосредственном взаимодействии  $\text{PCl}_3$  с линалоолом образуется линалилхлорид, дающий частоты  $\Delta\nu$  1643 и 1674  $\text{см}^{-1}$ , характерные для первично-вторичной и вторично-третичной двойных связей.

Поступило  
16 II 1950

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Dupont et L. Labaune, Bull. Roure Bertr. Fils, 21 (1909). <sup>2</sup> L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta, 6, 499 (1923). <sup>3</sup> M. Forster and D. Kardwell, Journ. Chem. Soc., 103, 1339 (1913). <sup>4</sup> И. И. Ванин и А. А. Черноярва, ЖОХ, 7, 886 (1937). <sup>5</sup> F. Tiemann u. R. Schmidt, Ber., 28, 2137 (1895). <sup>6</sup> Г. В. Пигулевский, Е. Т. Канецкая и М. А. Платонова, ЖОХ, 7, 873 (1937).