

К. ЛЭЭС, Т. КААЛ

ОЧИСТКА ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ ПРИ ПОМОЩИ МОНОЭТАНОЛАМИНА

K. LAATS, T. KAAL. TERPEENALKOHOLIDE PUHASTAMINE MONOETANOLAMIINIGA
K. LAATS, T. KAAL. PURIFICATION OF TERPENIC ALCOHOLS WITH MONOETHANOLAMINE

Состав фракции терпеновых хлоридов продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами был определен ранее [1, 2]. Наряду с основным компонентом — геранилхлоридом, используемым для получения цитрала [3, 4], в названной фракции содержится ряд изомерных хлоридов, омыление которых в соответствующие спирты представляет практический интерес. Образующиеся при этом линалоол и α -терпинеол являются парфюмерными продуктами. Однако часть хлоридов не вступает в реакцию омыления, — по-видимому, из-за стерических препятствий. Сюда относятся 2,6-диметил-3-хлорметил-1,5-гептадиен (лавандулилхлорид) и 2,6-диметил-2-хлор-3-хлорметил-5-гептен (димер 1-хлор-3-метил-2-бутена). В последнем омыляется только третичный атом хлора. Из-за термического дегидрохлорирования хлоридов разгонка их смеси со спиртами не дает положительных результатов [5].

В настоящей работе приводится краткое описание предложенного нами нового метода [6] удаления хлоридов из смеси со спиртами, основанного на реакции алкилирования моноэтанолamina терпеновыми хлоридами, ранее известной для более реакционноспособных галоидных алкилов [7–9]. Образующиеся алкилэтаноламины легко отделяются от терпеновых спиртов ректификацией.

Экспериментальная часть

Фракция терпеновых хлоридов теломера, после удаления геранилхлорида в виде комплекса с гексаметилентетрамином [1], омылялась 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия (двукратный избыток) при 90 °C и интенсивном перемешивании в течение 24 ч. К 286 г продукта омыления, содержащему (по ГЖХ) 40,8% α -терпинеола, 8,9% линалоола, 19,2% 2,7-диметил-1,6-октадиен-3-ола, 3,8% 2,7-диметил-2,6-октадиен-1-ола, 6,1% лавандулилхлорида, 12,2% 2,6-диметил-3-хлорметил-5-гептен-2-ола и 9% терпеновых углеводов, добавили 300 мл моноэтанолamina и кипятили в течение часа с обратным холодильником. Реакционную смесь разбавили водой и отделили верхний слой, который после промывки 10%-ным КОН и водой высушили на поташе. Вакуумной ректификацией продукта (283 г) на колонке эффективностью 40 ТТ выделили чистые терпеновые спирты (см. таблицу).

**Результаты ректификации смеси терпеновых спиртов
с алкилированным моноэтаноламином**

Вещество	Количество, г	Т. кип., °С, при 15 мм рт. ст.	Время удерживания	d_{4}^{20}	n_D^{20}
Терпены	24	60—82	0,2—0,37	—	—
Линалоол	19	89—92	0,55	0,8641	1,4618
2,7-Диметил-1,6-октадиен-3-ол	42	100—101	0,76	0,8821	1,4711
α -Терпинеол	88	106—107	1,00	0,9318	1,4826
2,7-Диметил-2,6-октадиен-1-ол	8	112—113	1,24	0,8839	1,4757
Промежуточные фракции	28	—	—	—	—
Остаток (алкилэтаноламины)	74	—	—	—	—

Выход терпеновых спиртов, включая промежуточные фракции, — 185 г (89% от теоретического).

Выделенные спирты идентифицировались при помощи ГЖХ. Для сравнения применялись полученные ранее образцы, строение которых доказано ИК- и ЯМР-спектрами [10—12]. Условия ГЖХ: хроматограф Хром-1, колонка 5 м диаметром 4,5 мм, заполненная 3% полиэфира адипиновой кислоты и этиленгликоля на хромосорбе W (30—60 меш.), рабочая температура 160°, газ-носитель — аргон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. О составе фракции терпеновых хлоридов продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами. Линалилхлорид. — ЖОХ, 1958, т. 28, вып. 11, с. 3096—3105.
2. Лээтс К. В., Каал Т. А., Калъя И. А., Кудрявцев И. Б., Мукс Э. А., Тали М. А., Тенг С. Э., Эрм А. Ю. Определение изомерного состава фракции C_{10} теломера изопрена с его изомерными гидрохлоридами. — ЖОХ, 1974, т. 10, вып. 2, с. 159—161.
3. Лээтс К. В., Шумейко А. К., Розеноер А. А., Кудряшева Н. В., Пильявская А. И. Новый синтез цитраля из изопрена. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 6, с. 1510—1512.
4. Кудрявцев И., Лээтс К., Тали М. Получение цитраля и иононов из синтетических геранилхлоридов. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1968, т. 17, № 4, с. 361—367.
5. Каал Т., Лээтс К. Терпеновые спирты и ацетаты из продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1975, т. 24, № 4, с. 263—266.
6. Лээтс К. В., Каал Т. А. Способ выделения терпеновых спиртов. Авт. свид. № 497278, 1975.
7. Goldberg, S. D. Local anesthetic base and solution and their manufacture. Пат. США № 2139818, 1938.
8. Pierce, J. S., Salisbury, J. M., Fredericksen, J. M. β -monoalkyl-aminoethyl esters of alkoxybenzoic acids. — J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, N 7, p. 1691—1694.
9. Riesenber, J. R., Goldberg, S. D. Esters of β -alkylaminoethanols. — J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, N 6, p. 933—939.
10. Эрм А., Лээтс К. Исследование реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1967, т. 16, № 1, с. 37—47.
11. Липпмаа Э., Пускар Ю., Лээтс К., Эрм А. Нерегулярное присоединение карбониевого иона к молекуле изопрена в положении 4 в реакции теломеризации изопрена с уксусной кислотой. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1969, т. 18, № 4, с. 321—325.
12. Лээтс К., Каал Т., Юрьенс Х. О составе монотерпеновых хлоридов продукта теломеризации изопрена с его гидрохлоридами. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1968, т. 17, № 4, с. 429.