EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 28. KÖIDE
KEEMIA. 1979, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 28
ХИМИЯ. 1979, № 3

https://doi.org/10.3176/chem.1979.3.13

УДК 547.551.2:
541.127.1

К. ЛЭЭТС, А. КОГЕРМАН, Кадри АММОН,
У. ТАММАРУ, И. КУДРЯВЦЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ФАРНЕЗИЛХЛОРИДА С N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ

K. LÄÄTS, A. KOGERMAN, Kadri AMMON, U. TAMMARU, I. KUDRJAVTSEV. MÕNEDE LAHUSTITE MÕJU FARNESÜÜLKLORIIDI JA N, N-DIMETÜÜLANILIINI VAHELISE REAKTSIOONI KIIRUSELE

K. LÄÄTS, A. KOGERMAN, Kadri AMMON, U. TAMMARU, I. KUDRYAVTSEV. A STUDY OF THE INFLUENCE OF SOME SOLVENTS ON THE VELOCITY OF THE REACTION OF FARNESYLCHLORIDE WITH N,N-DIMETHYLANILINE

Ранее было показано [1], что для выделения галоидопроизводных из смесей с изомерными галогенопроизводными может быть использована селективная реакция первичных аллильных галогенопроизводных с N, N-диметиланилином. В результате этой реакции первичные аллильные галогенопроизводные селективно превращаются в четвертичные аммониевые соли, а изомерные галогенопроизводные остаются непрореагировавшими. Было установлено, что с первичными аллильными галогенопроизводными, имеющими большую молекулярную массу, например, с фарнезилхлоридом, реакция не доходит до конца даже за 30 *сут*, что приводит к снижению выхода целевого продукта [2]. Попытки ускорить процесс путем повышения температуры не привели к желаемому результату из-за обратной диссоциации получаемого продукта [1].

Из литературных данных [3, 4] известно, что реакция образования четвертичных аммониевых солей из некоторых третичных аминов и галоидных алкилов несложного строения (например, бромистый метил или бромистый этил) значительно ускоряется добавлением некоторых растворителей, причем ускоряющее действие растворителей возрастает в следующем порядке: насыщенные углеводороды < простые эфиры < ароматические углеводороды < спирты < ацетон < нитробензол.

Недавно нами установлено, что реакция образования четвертичных аммониевых солей из β-непредельных хлоралкилов более сложного строения значительно ускоряется под влиянием метанола [5].

В настоящей работе изложены результаты изучения влияния некоторых растворителей на скорость реакции фарнезилхлорида с N, N-диметиланилином. Были применены следующие растворители: ацетон, бензол, дихлорэтан, *н*-бутанол и метанол.

Экспериментальная часть

В колбочки с притертыми пробками загружались: а) фракция C_{15} теломера (содержащая 30% фарнезилхлорида), б) диметиланилин (1,5 *моля* на 1 *моль* фарнезилхлорида) и в) соответствующий растворитель (в количестве, равном по весу диметиланилину). Колбочки ставились в термостат и выдерживались при 20 °С. Через определенное время в реакционной смеси определялось содержание ионного хлора [1] и количество хлора, связанного в виде соляной кислоты. На основе этих данных вычислялось количество прореагировавшего фарнезилхлорида в % от содержания фарнезилхлорида в исходной смеси (таблица).

Время реакции, *сут*	Количество прореагировавшего фарнезилхлорида, % от исходного количества					
	Ацетон	Бензол	Дихлорэтан	*н*-Бутанол	Метанол	Без растворителя
1	11,5	10	15	16	99	12
2	19	17	28	37	—	20
10	46	48	42	98	—	41
20	58	59,5	54	—	—	48

Экспериментальные данные (таблица) свидетельствуют о том, что эффективным ускоряющим действием обладает метанол. Проведение реакции в присутствии метилового спирта позволяет сократить ее продолжительность в 20—30 раз и выделить целевой продукт с выходом не ниже 80%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. III. О новом методе выделения первичных аллильных галоидопроизводных из смесей изомеров. Геранилхлорид. Сесквитерпеновые хлориды. — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 1869—1876.
2. Лээтс К., Когерман А. Синтез терпеновых производных ацетоуксусного и малонового эфиров на базе продуктов теломеризации изопрена. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1969, т. 18, № 1, с. 33—42.
3. Hinshelwood, C. The influence of solvent on reaction velocity interaction of pyridine and methyl jodide. — J. Chem. Soc., 1936, p. 1353—1356.
4. Степухович А., Лапшова Н., Ефимова Т. Влияние химического строения растворителя на кинетику и механизм реакции Меньшуткина. — Ж. физ. химии, 1961, т. 35, № 11, с. 2532—2536.
5. Лээтс К. В., Когерман А. П., Кудрявцев И. Б., Таммару У. Э., Ранг Х. А., Краав Л. П. Способ выделения β-непредельных первичных хлоралкилов. Авт. свид. СССР № 582241. — Бюл. изобретений, 1977, № 44.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/XI 1978