

И. И. БАРДЫШЕВ, Р. И. ЗЕНЬКО, А. Л. ПЕРЦОВСКИЙ

О ПРИРОДЕ ПРОДУКТОВ ЭЛИМИНАЦИИ ХЛОРОВОДОРОДА ОТ ДИГИДРОХЛОРИДА СИЛЬВЕСТРЕНА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 10 IX 1971)

В литературе имеются противоречивые сведения относительно состава продуктов элиминации хлороводорода от дигидрохлорида сильвестрена при помощи уксуснокислого натрия. Одни авторы (^{1, 2}) доказали, что при этом образуются 6,8-*м*-ментадиен-(сильвестрен) (I), 1,8-*м*-ментадиен-(неосильвестрен) (II), 1,3(8)-*м*-ментадиен (IV) и еще три углеводорода, природа которых осталась неустановленной. Другие (³) считают, что этот

Таблица 1

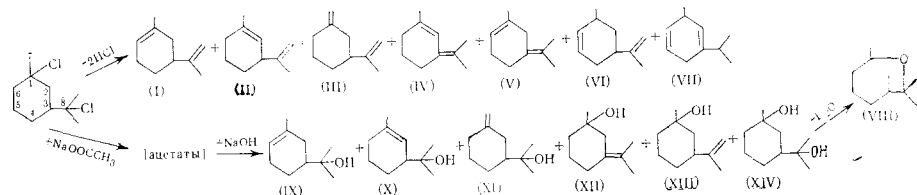
Свойства веществ, выделенных на приборе ПАХВ-03. Колонка 8006×8 мм, заполненная дезактивированным диатомовым кирпичом (зернение 0,25—0,5 мм), пропитанным диэтиленгликользелаатом (30%), расход азота 80 мл/мин при 115—120° С

Вещество	Степень чистоты, %	Т. кип., °С (733 мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	MR_D^*	Реакция Валляха (?) (окраска)
6,8- <i>м</i> -ментадиен	100	181,5	1,4744	0,8446	+121,0°	45,24	Нет
1,8- <i>м</i> -ментадиен	100	176,0	1,4728	0,8444	+101,3	45,24	Сиреневая
1(7), (8)- <i>м</i> -ментадиен	100	175,0	1,4675	0,8368	-71,1	45,24	Нет
1,3(8)- <i>м</i> -ментадиен	100	193,0	1,5140	0,8658	0,0	47,36	Темно-синяя
6,3(8)- <i>м</i> -ментадиен	100	186,8	1,4882	0,8685	0,0	45,23	»
5,8- <i>м</i> -ментадиен	99	193,5	1,5265	0,9105	0,0	45,91	»
2,5- <i>м</i> -ментадиен	96	180,7	1,4898	0,8619	0,0	45,68	Нет
1,8- <i>м</i> -цинеол	100	180,8	1,4545	0,9162	-67,1	45,61	Темно-синяя

* MR_D вычислено для *м*-ментадиенов с изолированными двойными связями 45,24; для *м*-цинеола — 45,62.

продукт содержит только три углеводорода: I II и 1(7),8-*м*-ментадиен-(β-сильвестрен) (III).

В настоящей работе мы показали, что эти продукты содержат, по меньшей мере, 13 веществ, из которых семь являются углеводородами: I—IV, 6,8-*м*-ментадиен-(сильветерпинолен) (V), 5,8-*м*-ментадиен-(изосильвестрен) (VI) и 2,5-*м*-ментадиен (VII). Продукты реакции содержали еще кислородсодержащие вещества ряда *м*-мента: 1,8-*м*-цинеол-(сильвецинеол) (VIII) и пять ацетатов, из которых были получены спирты (IX—XIV)



При действии нуклеофильного агента — (CH₃COO⁻) элиминация хлороводорода при реакционном центре C₁ протекала на 86% по правилу Зайцева и на 14% — по правилу Гофмана (⁴). Из углеводородов, имеющих

одинаковые заместители при C_3 , образуются больше I и меньше — III, что находится в полном соответствии с уменьшением степени стабилизации сопряженных $C-H$ и $C=C$ -связей в этих углеводородах ⁽⁵⁾. (В углеводороде I с двойной связью сопряженных семь, во II — шесть, а в III — только четыре $C-H$ -связи).

В случае элиминации хлороводорода от реакционного центра C_3 образуется 15% углеводородов по правилу Зайцева и 85% — по правилу Гофмана. Из-за стерических препятствий, встречающихся при отщеплении протона от кольцевого C_3 -атома, действие нуклеофильного агента направляется на водородные атомы при C_9 (или, что равноценно, — при C_{10}), которые к

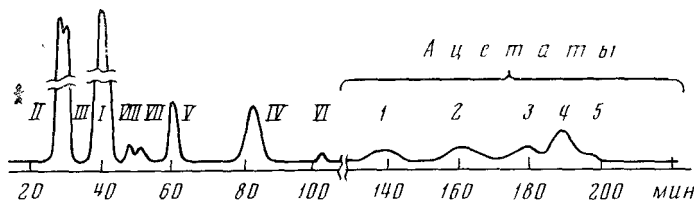


Рис. 1. Г.ж.х. продукта* пики (%): I (39,3); II (11,5); III (10,7); IV (6,8), V (4,7), VI (0,2); VII (1,0), VIII (0,7), 1 (4,7); 2 (5,5), 3 (4,4), 4 (8,7) и 5 (2,1)

тому же по своей природе более протонизированы ⁽⁶⁾. Поэтому отщепление протона протекает главным образом от C_9 (или C_{10}) и образующийся при этом карбанион мгновенно отщепляет ион хлора с образованием двойной связи $C_8=C_9$ (или, что равноценно, $C_8=C_{10}$).

При длительном воздействии нуклеофильных агентов все перечисленные выше *м*-ментадиены превращаются в наиболее стабильный углеводород 1,3(8)-*м*-ментадиен.

Дигидрохлорид сильвестрена (100 г), т. пл. 72–73° С и $[\alpha]_D^{20} + 22,9^\circ$, состоящий из смеси *цис*- и *транс*-изомеров (соответственно 70 и 30%), CH_3COONa (116 г) и CH_3COOH (232 г) нагревали при 115° в течение 10 мин. Отогнанный из смеси с водяным паром продукт реакции имел: n_D^{20} 1,4751; d_4^{20} 0,8748; $[\alpha]_D^{20} + 59,7^\circ$ исследован методом газо-жидкостной хроматографии (г.ж.х.) и содержал 13 компонентов (рис. 1).

Продукт подвергли ректификации (рис. 2). Из полученных фракций методом сравнительной г.ж.х. выделили индивидуальные вещества. Данные элементарного анализа и к. спектров и спектров я.м.р. всех веществ подтвердили приписанные им формулы строения.

Дигидрохлориды веществ I–III имели (соответственно): т. пл. 72,5–73°, 71,5–72° и 73–73,5°; $[\alpha]_D^{20} + 22,2^\circ$, $+28,5^\circ$ и $+17,4^\circ$ ⁽⁸⁾. ($[\alpha]_D^{20}$ всех кристаллических веществ определяли в виде 4,5% растворов в хлороформе.)

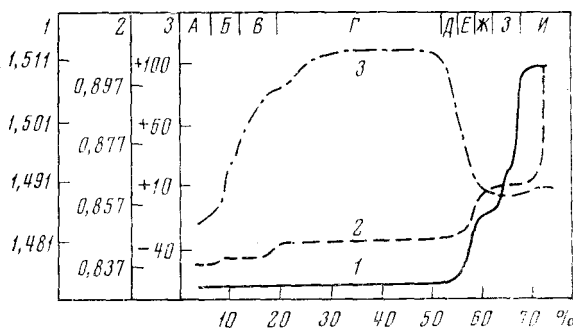


Рис. 2. Результаты ректификации 904 г продукта при 20 мм рт. ст. на колонке эффективностью 120 т. т. при флегмовом числе 100. 1 — n_D^{20} ; 2 — d_4^{20} ; 3 — $[\alpha]_D^{20}$. Зоны веществ: А — III; Б — промежуточная; В — II; Г — I; Д — промежуточная; Е — VII и VIII; Ж — V; З — промежуточная; И — IV и VI

* Г.ж.х. проводили на приборе ХВ-2, на колонке 6000 × 4 мм, заполненной дезактивированным инзенским диатомовым кирпичом, зернение (0,25–0,5 мм), пропитанным диэтиленгликольадипатом (7%), скорость H_2 70 мл/мин при 75° С.

Нитрозохлориды веществ I и II имели (соответственно): т. пл. 113,5—114° и 131—131,5°; $[\alpha]_D^{20} +320^\circ$ и -271° ⁽⁹⁾. Тетрабромид вещества I имел т. пл. 137,5—138,5° и $[\alpha]_D^{20} +79,18^\circ$ ⁽⁸⁾. Нитрозиты веществ II и V имели соответственно т. пл. 68—69° и 195—197° ⁽⁸⁾. Образцы дигидрохлорида карвестрена веществ IV и V имели одинаковые т. пл. 49,5—50° и $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$ ⁽¹⁰⁾.

Полученный из *m*-цинеола дигидрохлорид имел: т. пл. 70—71° и $[\alpha]_D^{20} +13,3^\circ$; его производное с резорцином имело т. пл. 60—62°. 1,3-(8) *m*-ментадиеп реагирует с малеиновым ангидридом, образуя аддукт с т. пл. 308—309° (с разложением) ⁽⁹⁾. По-видимому, при этой реакции экзотическая двойная связь углеводорода переходит в эндоциклическую.

Нам не удалось пока получить в кристаллическом виде нитрозохлориды веществ III—V, нитрозиты — I, III и V, нитрозаты — I—V и тетрабромиды — II—V. Смесь ацетатов (рис. 1, пики 1—5) после перегонки с водяным паром имела: $n_D^{20} 1,4676$; $d_4^{20} 0,9621$ и $[\alpha]_D^{20} +41,8^\circ$. Омыление ацетатов провели по методике, описанной ранее ⁽¹¹⁾. Получили семь спиртов, содержащую (%): 6-*m*-ментен-ол-8 (48,2), 1-*m*-ментен-ол-8 (14,9) 1(7)-*m*-ментен-ол-8 (28,5), 3(8)-*m*-ментен-ол-1 (6,2) и 8-*m*-ментен-ол-1 (2,2). При омылении ацетатов, по-видимому, образуется также *m*-ментандиол-1,8-(сильветерпин), который при нагревании дает *m*-цинеол (VIII).

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
7 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Бардышев, Э. Н. Мануков, ЖОХ, 1, 1426 (1965). ² И. И. Бардышев, Н. Н. Балашов, Докл. АН БССР, 11, № 2, 133 (1967). ³ K. Gollnick, G. Schade, Tetrahedron Letters, № 42, 5157 (1966). ⁴ О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, М., 1964. ⁵ П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, М., 1971. ⁶ E. D. Hughes, C. Ingold et al., J. Chem. Soc., 1948, 2077. ⁷ W. N. Haworth, W. H. Perkin, O. Wallach, Lieb. Ann., 399, 155 (1913). ⁸ Н. Я. Демьянов, Эфирные масла, их состав и анализ, М.—Л., 1933. ⁹ М. Горяев, И. Плива, Методы исследования эфирных масел, Алма-Ата, 1962. ¹⁰ R. M. Carman, N. V. Muraleedharan, J. Verghese, Australian J. Chem., 22, 1107 (1969). ¹¹ И. И. Бардышев, И. В. Горбачева, Синтетические продукты из канифоли и скипидара, Тр. Всесоюзного совещ., Горький, 1970.