

УДК 547.599.4:542.951.4

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ КАМФЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

В.Л. Флейшер, С.А. Ламоткин, Е.Д. Скаковский
Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

В настоящее время простые эфиры изоборнеола (продукты алкоксилирования камфена) являются достаточно изученными соединениями, как в плане проведения синтеза, так и свойств. Кроме этого хорошо известно и о парфюмерных свойствах этих соединений.

Наиболее распространенным методом получения простых эфиров изоборнеола является взаимодействие камфена со спиртами в присутствии кислых катализаторов.

Основные работы по получению простых эфиров изоборнеола принадлежат сотрудникам ВНИИСНДВ [1]. В качестве спиртов использовались изопропанол, 2-этилгексанол, пинаколинол, циклопентанол, пропандиол-1,2, 2-метилпропандиол-1,3, бутандиол-1,4, этиленгликоль, метилцеллозольв, этилцеллозольв, изопропилцеллозольв, третбутилцеллозольв.

Кроме вышеописанных эфиров, интерес представляет 4-(2-борнилокси)-2-бутин-1-ол, обладающий древесным, пачулиевым и камфарным запахом [3]. Синтез основан на взаимодействии камфена с 1,4-диокси-2-бутином (молярное соотношение 1 : 2) в присутствии BF_3 .

Известен способ получения изоборнилоксибутанола-1 [4], который нашел применение в парфюмерных композициях и отдушках различного назначения для усиления и модификации запаха кедрового дерева, ладана, пачули. Аналогичным образом синтезирован и изоборнилоксибутанол-2 [5].

Исследованию кислотно-каталитического взаимодействия камфена с одноатомными спиртами посвящена диссертационная работа Шкаповой Ю.А. [6]. В качестве катализаторов процесса использованы серная, хлорная и фосфорная кислоты, а также кремнийвольфрамовая ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) и фосфоровольфрамовая ($\text{H}_7\text{PW}_{12}\text{O}_{42}$) гетерополикислоты. Применяемые гетерополикислоты, как катализаторы, оказались более эффективны, чем серная и хлорная кислоты.

Из приведенного краткого обзора литературы видно, что тема алкоксилирования камфена является довольно изученной среди исследователей, однако в литературе не встречаются сведения о влиянии длины алкильного радикала алканола на запах получаемых эфиров.

Кроме этого, интерес вызывают и другие простые эфиры изоборнеола, сведения о которых в литературе отсутствуют и которые могли бы быть использованы в практических целях, т. е. в качестве компонентов отдушек для парфюмерно-косметической продукции. Поэтому целью настоящей работы является синтез ряда простых эфиров изоборнеола с использованием первичных спиртов, доказательство их строения, а также проведение анализа запаха полученных эфиров с целью возможного нахождения области их практического применения.

При выполнении данной работы для анализа исходных веществ, контроля протекания реакции, а также конечных продуктов использовали метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ проводили на хроматографе Цвет-800 с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях: капиллярная колонка из нержавеющей стали; длина – 60 м; внутренний диаметр – 0,33 мм; неподвижная фаза – OV-101; температура термостата колонки – 130–150°C, температура испарителя 260°C, температура переходной камеры 200°C. Скорость газоносителя (азот) – 45 мл/мин, водорода – 28 мл/мин, воздуха – 145 мл/мин. Избыточное давление на входе в колонку 50 кПа.

В качестве исходных спиртов использовали бутанол, гексанол и цис-3-гексенол. Синтез осуществляли в среде бензола в присутствии катализатора Фибан-К1 – волокнистого катионита.

Для идентификации сигналов полученных эфиров изоборнеола были записаны спектры ^1H и ^{13}C ЯМР. Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H – 80, 100 и 500 МГц, соответственно, и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц, соответственно. Химические сдвиги сигналов протонов и атомов углерода соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta=7,27$ м.д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов и атомов углерода всех соединений.

На рисунке представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C изоборнил-цис-3-гексенилового эфира.

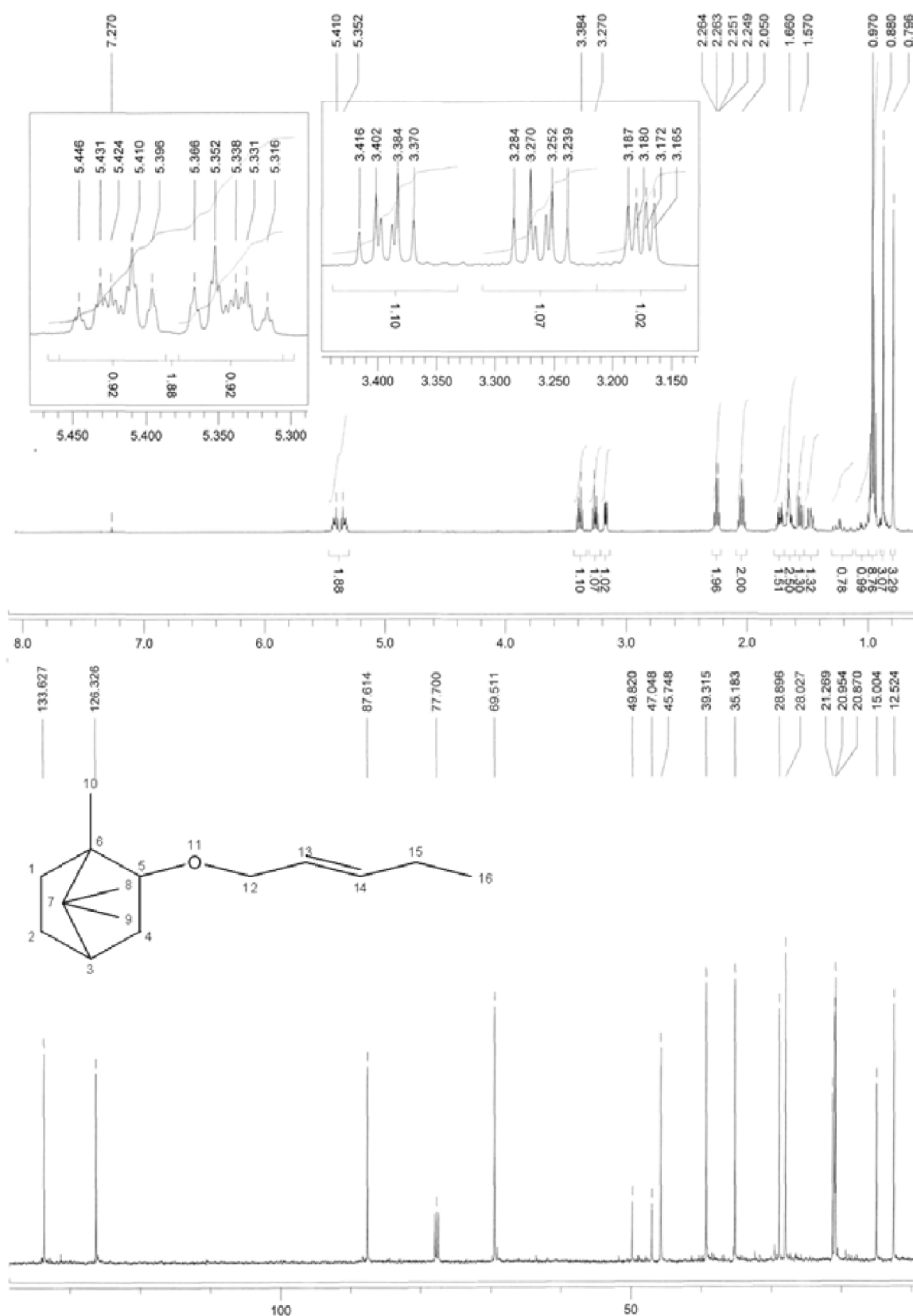


Рисунок. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) изоборнил-цис-3-гексенилового эфира.

Как видно из рисунка, спектры полностью подтверждают предполагаемую структуру. Наиболее интересно отметить мультиплетную

структуру в области 5,30–5,45 м. д., соответствующую сигналам взаимодействующих атомов водорода в положениях 13 и 14.

Все эфиры изоборнеола выделены и охарактеризованы. Бутиловый эфир обладает древесно-хвойным запахом с фруктовой нотой, гексилый – фруктовым с нотой зелени и легким камфарным оттенком, цис-3-гексениловый – фруктово-древесным с нотой зелени и мха.

Таким образом, с использованием спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C доказано строение синтезированных простых эфиров изоборнеола, а проведенный анализ запахов позволил сделать вывод, что с увеличением числа атомов в алкильном радикале эфира происходит изменение запаха от древесно-хвойного к фруктовому с зеленой нотой.

Литература

1. Простые эфиры изоборнеола / А.И. Платова, Л.Ф. Белова, О.И. Пахомова, Л.А. Хейфиц // Пищевая пром-сть. – 1990. – Вып. 5 – С. 59.
2. Пат. 3354225 США, МКИ 260-611. Novel camphene derivatives / Kane Bernard J. (США). – Заявл. 27.01.1965; Оpubл. 21.11.1967.
3. Пат. 4539142 США, МКИ А 61 К 7/46, С 07 С 5/23. 4-(2-Bornyloxy)-2-butyn-1-ol and organoleptic uses thereof / Schreiber W. L.; International Flavors and Fragrances Inc. (США). – № 04230; Заявл. 26.04.1984; Оpubл. 3.09.1985.
4. Пат. 4668431 США, МКИ С 07 L 43/196. Hydroxybornyloxybutanes and organoleptic uses thereof / Boden Richard M.; International Flavors and Fragrances Inc. (США). – № 837348; Заявл. 7.03.1986; Оpubл. 26.05.1987.
5. Пат. 4556746 США, МКИ С 07 С 43/205. 4-(p-Cumenyloxy)-3-methyl-1-butanol / Fujioka Futoshi, Boden Richard M.; International Flavors and Fragrances Inc. (США). – № 709915; Заявл. 8.03.1985; Оpubл. 3.15.1985.
6. Шкапова Ю.А. Синтез эфиров на основе α -пинена и камфена. Автореферат диссертации, Нижегородский государственный технический университет. Нижний Новгород – 2006.