

ludem Ether³⁻⁷, oder mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin⁸ hergestellt werden. Das Produkt dieser Reaktion enthält außer **3** das isomere Linalyl-chlorid, das durch fraktionierende Destillation abgetrennt werden muß^{6,9,10}.

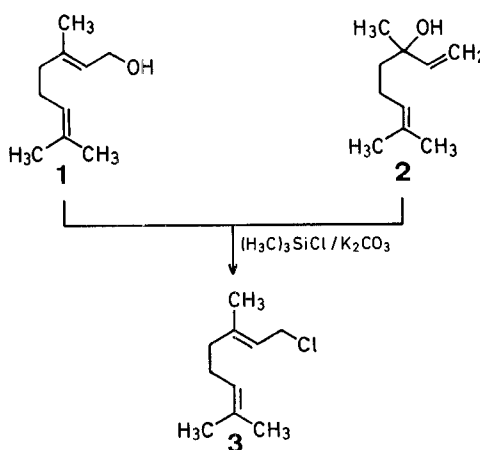
Zur isomeren-freien Herstellung von Geranyl-chlorid (**3**) sind zwei *Organic Syntheses*-Vorschriften erschienen: Reaktion von Geraniol mit Triphenylphosphin und Tetrachloromethan¹¹ bzw. mit Methyllithium, Tosyl-chlorid und Lithiumchlorid in HMPT¹². Isomeren-freies Geranyl-chlorid entsteht ferner durch Umsetzung von Geraniol mit Methansulfonsäure-chlorid in Dimethylformamid/2,4,6-Trimethylpyridin/Lithiumchlorid¹³ oder in Pentan/Pyridin (bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$)^{10,14}, durch Umsetzung von Geraniol mit Titan(IV)-chlorid/*N*-Methylanilin¹⁵ und durch Reaktion von *N,N*-Dialkylgeranylamin mit Alkyl-carbonochloridaten¹⁶.

Geranyl-chlorid, ein einfaches Herstellungsverfahren

Manfred LISSEL*, Katharina DRECHSLER

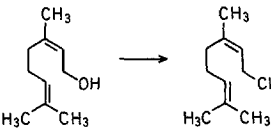
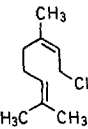
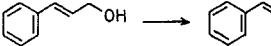

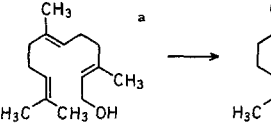
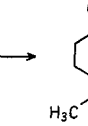
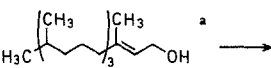

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

(*E*)-1-Chloro-3,7-dimethyl-2,6-octadien (Geranyl-chlorid; **3**) ist ein interessantes Zwischenprodukt für Synthesen in der Terpen-Reihe¹. Es kann durch Umsetzung von Geraniol (**1**) oder Linalool (**2**) mit Chlorwasserstoff in Toluol^{1,2}, mit Phosphor(III)- bzw. Phosphor(V)-chlorid in Petrolether oder abso-



Wir berichten hier über die Reaktion von Geraniol (**1**) oder Linalool (**2**) mit zwei Äquivalenten Chlorotrimethylsilan in

Tabelle. Umsetzung von 2-Alkenolen mit Chlorotrimethylsilan

| Edukt | Produkt | Ausbeute [%] | Kp [°C]/torr | | ¹ H-N.M.R. (CCl ₄ /TMS _{int}) δ [ppm] |
|---|---|--------------|-----------------|--------------------------|--|
| | | | gefunden | berichtet | |
| 1 | 3 | 97 | 45-49°/0.3 | 47-49°/0.4 ¹¹ | 5.39 (br. t, 1 H); 5.02 (br. t, 1 H); 3.98 (d, 2 H, J=8 Hz); 2.05 (m, 4 H); 1.7-1.6 (m, 9 H) |
| 2 | 3 | 89 | | | |
|  |  | 93 | 50-53°/0.3 | 81°/5 ¹⁷ | 5.35 (br. t, 1 H); 5.02 (br. t, 1 H); 4.05 (d, 2 H, J=8 Hz); 2.1 (m, 4 H); 1.8-1.6 (m, 9 H) |
|  |  | 91 | 114°/13 | 108°/12 ¹⁸ | 7.3 (m, 5 H); 6.0-6.7 (m, 2 H); 4.20 (d, 2 H, J=8 Hz) |
|  |  | 88 | Öl ^b | | 5.40 (br. t, 1 H); 5.10 (br. t, 2 H); 4.03 (d, 2 H, J=8 Hz); 2.0-2.15 (m, 8 H); 1.5-1.9 (m, 2 H) |
|  |  | 83 | Öl ^b | | 5.40 (br. t, 1 H); 4.00 (d, 2 H, J=8 Hz); 2.0 (br. t, 2 H); 1.70 (d, 3 H, J=1 Hz); 1.1-1.3 (m, 19 H); 0.80 (d, 12 H, J=7 Hz) |

^a Handelsübliches Isomeren-Gemisch.

^b Zersetzung beim Destillieren. Die angegebenen N.M.R.-Daten sind die des Rohproduktes.

Gegenwart von trockenem Kalium-, Natrium- oder Calciumcarbonat. Mit beiden Alkoholen erhält man nach 2 h Rühren bei 0 °C 89-97% Ausbeute an Geranyl-chlorid (**3**). Die Reinheitsprüfung erfolgte durch ¹H-N.M.R.-Spektroskopie: das 80-MHz-Spektrum zeigt kein isomeres Linalyl-chlorid; das für Linalyl-chlorid charakteristische dd bei δ=6.0 ppm fehlt. Eine chromatographische oder gas-chromatographische Reinheitsprüfung war wegen der Zersetzlichkeit von Geranyl-chlorid nicht möglich.

Diese einfache Synthese hat gegenüber den bekannten Herstellungsverfahren folgende Vorteile: hohe Ausbeuten werden nach kurzer Reaktionszeit unter milden, fast neutralen, Bedingungen erhalten; die benötigten Reagenzien sind billig und einfach zu verwenden; die Aufarbeitung erfolgt ohne Verwendung von Wasser (der anorganische Rückstand wird abfiltriert).

Analoge Umwandlungen von anderen 2-Alkenolen (Allylalkoholen) in die entsprechenden Chloride nach dem hier beschriebenen Verfahren sind in der Tabelle aufgeführt. Das Verfahren ist nicht zur Herstellung von niedrig-siedenden Allylchloriden (Kp: <100 °C) geeignet, da von nicht-umgesetztem Chlorotrimethylsilan und von Hexamethyldisiloxan abdestilliert werden muß.

Ein wahrscheinlicher Mechanismus ist die Substitution von Trimethylsilanolat an primär gebildetem Geraniol-trimethylsilylether durch Chlorid-Ionen. Für diesen Mechanismus sprechen die Bildung von Hexamethyldisiloxan, die Beobachtung, daß isolierter Geranyl-trimethylsilylether mit Chlorid-Ionen in Gegenwart von Chlorotrimethylsilan zu Geranyl-chlorid und Hexamethyldisiloxan reagiert und die Isolierung von Geranyl-trimethylsilylether nach Durchführung der Reaktion bei -20 °C.

Geranyl-chlorid (**3**):

Zu Kalium-, Natrium- oder Calciumcarbonat (20 g) gibt man eine Lösung von Geraniol (**1**) oder Linalool (**2**) (15.4 g, 0.1 mol) in Petroläther, Toluol oder Dichloromethan (20 ml) und anschließend Chlorotrimethylsilan (24 g, 0.22 mol) und rührt das Gemisch dann 2 h bei

0 °C. Danach wird filtriert, der Filtrerrückstand mit Dichloromethan (2 × 10 ml) gewaschen und die vereinigte organische Phase eingeeengt. Der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert; Ausbeute an **3**: 15.3-16.7 g (89-97%); Kp: 45-49 °C/0.3 torr; n_D²⁰: 1.4762 (Lit.¹¹, Kp: 47-49 °C/0.4 torr; n_D²³: 1.4794).

M.S.: m/e = 172, 157, 137, 136, 129, 93, 81, 69.

I.R. (Film): ν = 2960, 2920, 2850, 1660, 1645, 1450, 1420, 1370, 1250, 920, 890, 840 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (CCl₄/TMS_{int}): δ = 5.39 (br. t, 1 H); 5.02 (br. t, 1 H); 3.98 (d, 2 H, J=8 Hz); 2.05 (m, 4 H); 1.7-1.6 ppm (m, 9 H).

Eingang: 27. September 1982
(ergänzte Fassung: 25. November 1982)

* Korrespondenz-Adresse.

- J. L. Simonsen, L. N. Owen, *The Terpenes*, 2nd Edn., Vol. I, Cambridge University Press, 1953.
- I. K. Sarycheva et al., *Zh. Obshch. Khim.* **25**, 2001 (1955); *J. Gen. Chem. USSR* **25**, 1949 (1955).
- L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **6**, 492 (1923).
- F. Tiemann, R. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29**, 912 (1896).
- J. Dupont, L. Labaune, *Sci. Ind. Bull. Roure-Bertrand Fils* **10**, 19 (1909); *Chem. Zentralblatt* **1910**, 734.
- L. Colombi, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1066 (1957).
- H. Schinz, P. H. Müller, *Helv. Chim. Acta* **27**, 57 (1944).
- M. O. Forster, D. Cardwell, *J. Chem. Soc.* **103**, 1338 (1913).
- D. Barnard et al., *J. Chem. Soc.* **1950**, 915 (926).
- C. A. Bunton, D. L. Hachey, J. P. Leresche, *J. Org. Chem.* **37**, 4036 (1972).
- J. G. Calzada, J. Hooz, *Org. Synth.* **54**, 63 (1974).
- G. Stork, P. A. Grieco, M. Gregson, *Org. Synth.* **54**, 68 (1974).
- E. W. Collington, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **36**, 3044 (1971).
- C. A. Burton, O. Cori, D. L. Hachey, J. P. Leresche, *J. Org. Chem.* **44**, 3238 (1979).
- T. Saito, A. Itoh, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3519.
- K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1977**, 1025.
- Y. Naratu, *J. Org. Chem.* **45**, 4097 (1980).
- J. Meisenheimer, W. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **475**, 157 (1929).