

Синтез диметилкарбамата линалоола

Асанбеков Сыймық

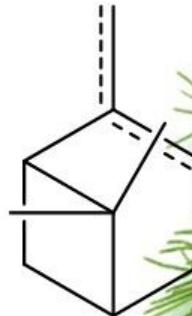
10 класс, Специализированный учебно-научный центр (факультет) – школа-интернат имени А.Н. Колмогорова МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: с.н.с. ИНЭОС РАН им. Несмеянова

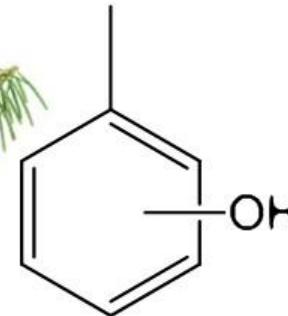
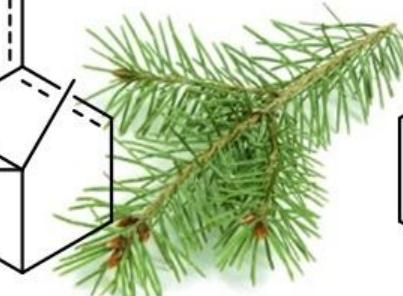
Сигеев Александр Сергеевич



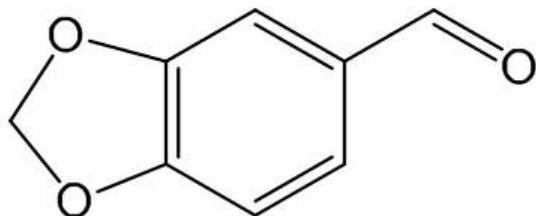
ЛИМОНЕН



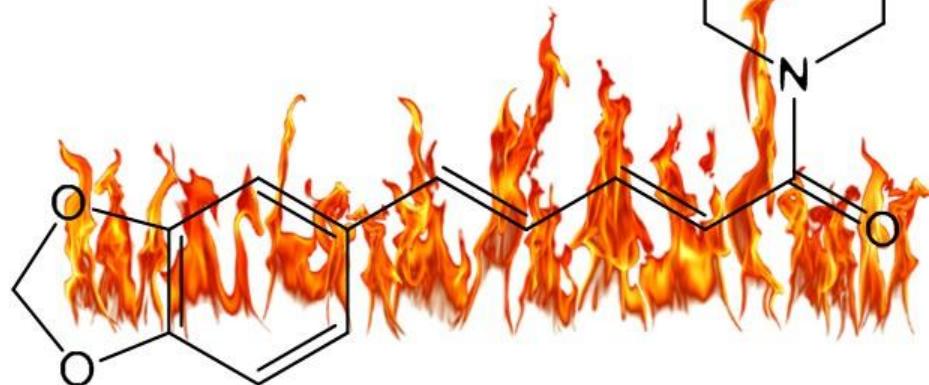
ПИНЕН



КРЕЗОЛ



ПИПЕРОНАЛЬ



ПИПЕРИН



Синтез диметилкарбамата линалоола

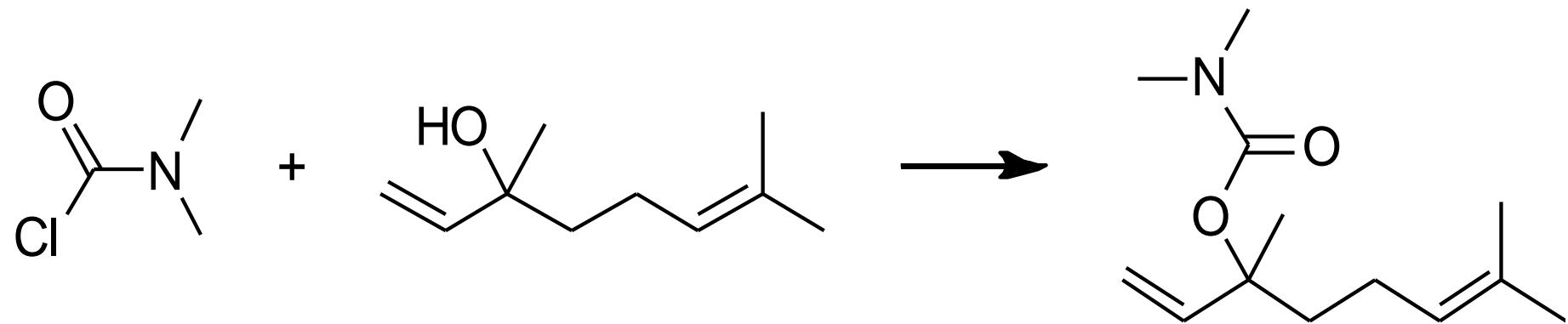


Схема 1.

Литературные методы

1. *Линалоол с диметилкарбамоилхлоридом в присутствии NaN в толуоле [1];*
2. *Линалоол с диметилкарбамоил хлоридом в присутствии триэтиламина в CH_2Cl_2 [2];*
3. *Линалоол с диметилкарбамоилхлоридом в присутствии Na в ксиоле [3];*
4. *Линалоол с диметилкарбамоилхлоридом в пиридине [4];*
5. *Линалоол с диметилкарбамоилхлоридом в присутствии NaN в диэтиловом эфире [4];*
6. *Линалоол с диметилкарбамоилхлоридом в присутствии BuLi в диоксане [5];*
7. *Линалоол с диметилкарбамоилхлоридом в присутствии NaN в диоксане ;*

Схема 2.

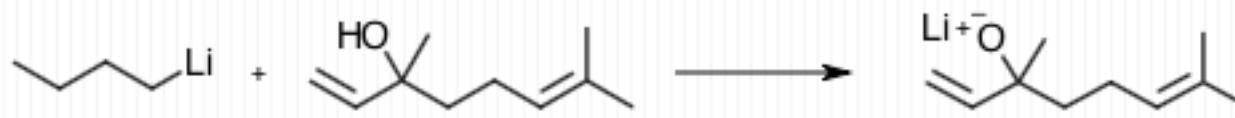
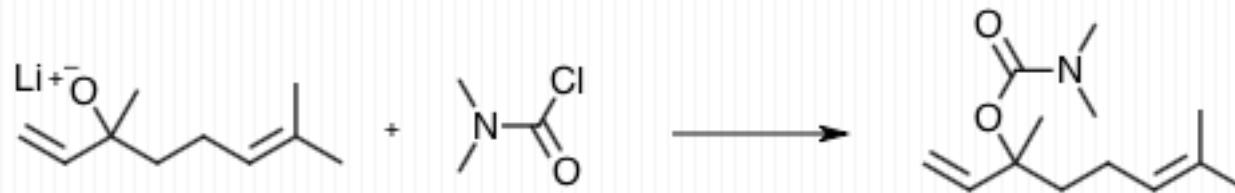


Схема 3.



Выводы

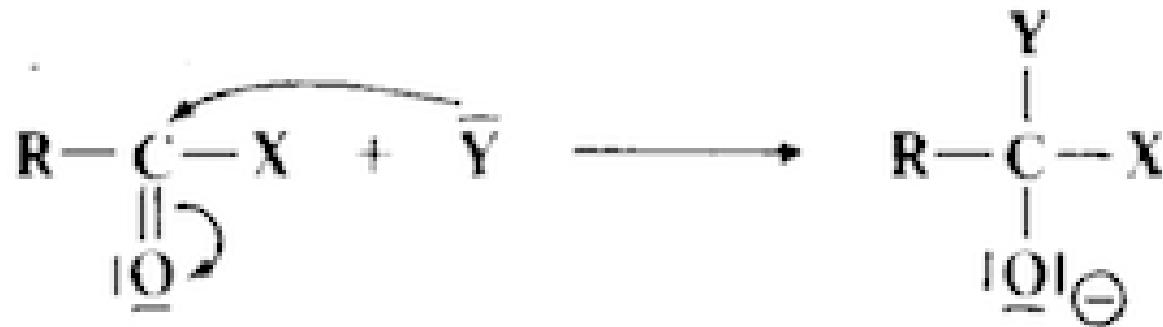
- Линалоол реагирует с диметилкарбамоилхлоридом в присутствии BuLi в диоксане, но реакция идёт не до конца. Выделить вещество не удается.
- Литературные методы не работают.
- Требуется поиск новых методов синтеза.

Спасибо за внимание!

Литература

1. Organic compounds. Treaty non-vinylic carbamates of molecular weight less than 350 are useful as fragrance ingredients. A method of preparation is also described. Patent WO 2004/089880 A2.
2. Yoshiyasu Ichikawa, Yukinori Morishita, Shunei Kusaba, Naoto Sakiyama, Yasunori Matsuda, Keiji Nakano, Hiyoshizo Kotsuki. An Efficient Synthesis of Carbamates by Tin-Catalyzed Transcarbamoylation Reactions of Primary and Secondary Alcohols. *SYNLETT* 2010, No. 12: 1815-1818.
3. Larry E. Overman, Curtis B. Campbell, and Fredrick M. Knoll. Mild Procedures for Interconverting Allylic Oxygen Functionality. Cyclization-Induced [3,3] Sigmatropic Rearrangement of Allylic Carbamates. *Journal of the American Chemical Society*. 19.07.1978. p. 4822-34.
4. Richard F. Atkinson, Terry W. Balko, Timothy R. Westman, George C. Sypniewski, Mary Anne Carmody, Charles T. Paurer, Carol L. Schade, Douglas E. Coulter, Hien T. Pham, and Francisco Barea. Formation of Olefins in the Pyrolysis of N,N-Disubstituted Carbamates. *J.Org. Chem.* 1981, 46, 2804-2806.
5. Emil H. White, Thomas J. Ryan, Bo Sup Hahn, and Ronald H. Erickson. N-Nitroso- and N-Nitrotrialkylureas and Their Decomposition. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 4860-4866.
6. A. Nikiforov, L. Jirovetz, G. Buchbauer. Synthesis of Tertiary Alcohol Carbarnates. *Liebigs Ann. Chem.* 1989. p. 489-491.
7. Givaudan. Annual Report 2006. p.21.
8. Gunter Ohloff, Wilhem Pickenhagen, Philip Kraft. Scent and Chemistry. The Molecular World of Odors. 2012. p. 326-32.

Тетраэдрический механизм



68

