

Ю. П. КЛЮЕВ, А. И. ЛОМОТКИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИПЕНТЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Как известно из многочисленных литературных источников, терпеновые углеводороды сравнительно легко подвергаются изомеризации и полимеризации. Одним из наиболее распространенных моноциклических терпеновых углеводородов является дипентен. В связи с этим имеется ряд работ, посвященных превращению дипентена под действием кислотных катализаторов.

Венейбл [1] установил, что при действии флоридина на дипентен образуется  $\alpha$ -терпинен. Позднее Слободин [2], изучая ту же реакцию, выделил из изомерных веществ углеводород, который не давал кристаллических производных, и определил его как изолимонен. Рудаков [3], исследуя изомеризацию дипентена под действием активированных глин, в изомерных веществах обнаружил  $\alpha$ -терпинен, *n*-цимол, *n*-ментен-3.

Дранишников [4] установил, что при нагревании дипентена в присутствии скелетного никеля мономерные продукты в основном состоят из *n*-ментена и *n*-цимола. Хан, Бродген [5] с помощью газо-жидкостной хроматографии исследовали превращения *d*-лимонена на силикагеле при 100 и 150° С. В изомерных продуктах они обнаружили  $\alpha$ -терпинен, терпинолен, изотерпинолен, а также незначительное количество *n*-цимола и *n*-ментена. Асколи, Ликвари [6] изучали превращение дипентена под действием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$ . В продуктах реакции при помощи газо-жидкостной хроматографии они обнаружили  $\alpha$ -терпинен,  $\gamma$ -терпинен, терпинолен, *n*-цимол и *n*-ментен-1.

Из приведенного литературного обзора видно, что вопросами катализа дипентена под действием апротонных кислот занимались многие исследователи. Имеется также ряд работ [7, 8, 9], посвященных превращению дипентена под действием протонных кислот. Однако, как правило, протонные кислоты применялись разбавленными. Катализ же дипентена под действием 100% протонных кислот, по сути дела, никем не исследовался. В связи с тем, что серная и азотная кислоты являются сильными окислителями, а соляная кислота вследствие малой растворимости хлористого водорода в воде не может быть получена концентрированной, нами в качестве катализаторов была выбрана ортофосфорная кислота с концентрацией, близкой к 100%.

Исходные вещества: дипентен, ортофосфорная кислота, березовый активированный уголь, бензол.

Дипентен получался ректификацией концентрата дипентена, полученного с Горьковского завода «Оргсинтез», на насадочной ректификационной колонке эффективностью 30—35 теоретических тарелок. Выделенный дипентен имел следующие константы:  $d_4^{20}$  — 0,8440;  $n_D^{20}$  — 1,4750;  $[\alpha_D] — 68$ . Дипентен был охарактеризован через тетрабромид, который

имел  $T_{пл}$  124° С. По литературным данным [10], тетрабромид дипентена имеет  $T_{пл}$  124—124,5°С.

Ортофосфорная кислота получалась из продажной ортофосфорной кислоты марки ЧДА путем отгонки воды при температуре 110° С и остаточном давлении 5 мм рт. ст. Полученная кислота имела удельный вес  $d_4^{20}$  — 1,872.

Березовый активированный уголь, применявшийся в качестве носителя, высушивался в сушильном шкафу при температуре 120° С до постоянного веса.

Бензол, применявшийся в качестве растворителя, был получен путем перегонки продажного бензола марки ХЧ над металлическим натрием. После чего бензол имел следующие константы:  $T_{кин}$  — 80° С,  $n_D^{20}$  — 1,5011,  $d_4^{20}$  — 0,8790.

Таблица 1

Материальные балансы катализа дипентена под действием ортофосфорной кислоты

Дипентен		Взятые вещества					Полученные вещества					
		бензол		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		уголь	изомеры		полимеры		потери	
г	моль %	г	моль %	г	моль %		г	%	г	%	г	%
200	80	29	20	14	10	28	130	65	68	34	2	1,0
400	80	57	20	28	10	56	208	52	189	47,2	3	0,8
400	80	57	20	28	10	56	176	44	218	54,5	6	1,5

С целью выделения индивидуальных изомерных веществ было поставлено три укрупненных опыта. опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой с гидрозатвором

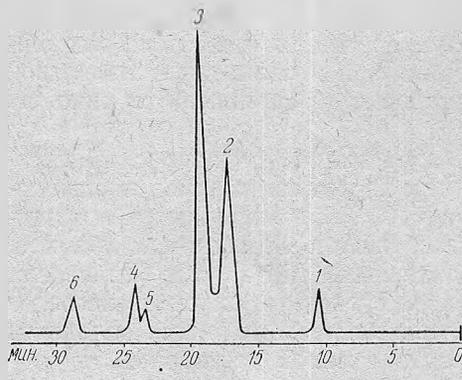


Рис. 1. Хроматограмма изомерных веществ опыта 1:

1 — *al*-*n*-ментен-3; 2 —  $\alpha$ -терпинен; 3 — дипентен; 4 — *n*-цимол; 5 —  $\gamma$ -терпинен; 6 — изотерпинолен.

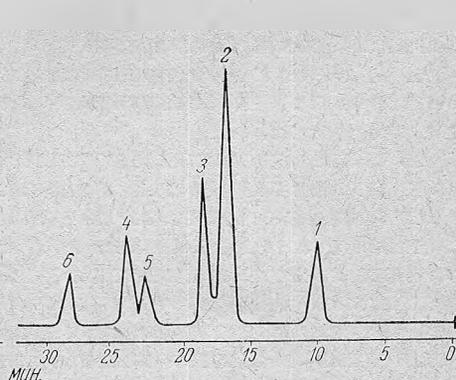


Рис. 2. Хроматограмма изомерных веществ опыта 2:

1 — *al*-*n*-ментен-3; 2 —  $\alpha$ -терпинен; 3 — дипентен; 4 — *n*-цимол; 5 —  $\gamma$ -терпинен; 6 — изотерпинолен.

и термометром. Колба с реакционной смесью помещалась в ультратермостат. Через колбу проходил слабый ток углекислого газа, получаемого в аппарате Киппа. Полученный углекислый газ промывался водой в склянке Тищенко, после чего высушивался концентрированной серной

кислотой и поступал в реакционную колбу. За ходом реакции следили по изменению коэффициента преломления. С целью выделения промежуточных веществ проведенные опыты были остановлены на различных ступенях прохождения реакции. Первый опыт был остановлен при  $n_D^{20}$  — 1,4882; второй — при  $n_D^{20}$  1,4910; третий — при  $n_D^{20}$  1,4989. Все опыты проводились при температуре 60° С. По окончании опытов жидкие продукты катализа отфильтровывались через бумажный фильтр от угля. Уголь промывался бензолом. Бензол отгонялся от полимеров и изомеров на глицериновой бане при атмосферном давлении и температуре в бане 100° С; изомеры отгонялись от полимеров при температуре в бане 130° С и остаточном давлении 10 мм рт. ст.

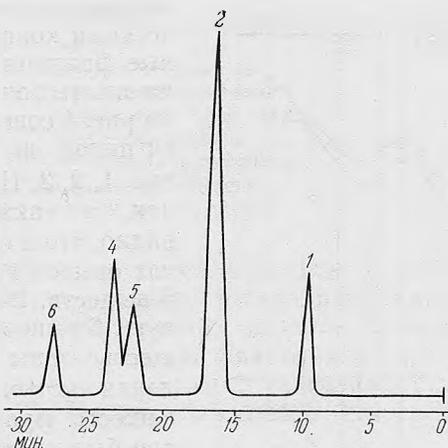


Рис. 3. Хроматограмма изомерных веществ опыта 3:

1 — *dl*-*n*-ментен-3; 2 —  $\alpha$ -терпинен; 3 — дипентен; 4 — *n*-цимол; 5 —  $\gamma$ -терпинен; 6 — изотерпинолен.

В табл. 1 приведены материальные балансы катализа дипентена под действием ортофосфорной кислоты. Из полученных изомерных веществ были сняты хроматограммы на хроматографе УХ-1. Для разделения изомерных веществ в качестве твердого носителя применялся хромосорб W (80—100 меш), а стационарной жидкой фазой служил полиэтиленгликольдиатат в количестве 20% от веса носителя. Длина колонки — 4 м, скорость газа-носителя ( $H_2$ ) — 100 мл/мин, температура — 130° С.

Таблица 2

Физико-химические константы выделенных углеводородов

Зона	Константы наиболее чистых выделенных фракций			Углеводороды	Литературные константы предполагаемых углеводородов			
	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	лит. источники
I	1,4523	0,8150	0,0	<i>dl</i> - <i>n</i> -ментен-3	1,4523	0,8130	0,0	[11]
II	1,4765	0,8370	0,0	$\alpha$ -терпинен	1,4770	0,8375	0,0	[12]
III	1,4750	0,8450	-22	дипентен	1,4740	0,8462	0,0	[14]
IV	1,4910	0,8550	0,0	<i>n</i> -цимол	1,4903	0,8556	0,0	[13]
V	1,4780	0,8480	0,0	$\gamma$ -терпинен	1,4785	0,8490	0,0	[15]
VI	1,5050	0,8556	0,0	изотерпинолен	1,5050	0,8561	0,0	[16]

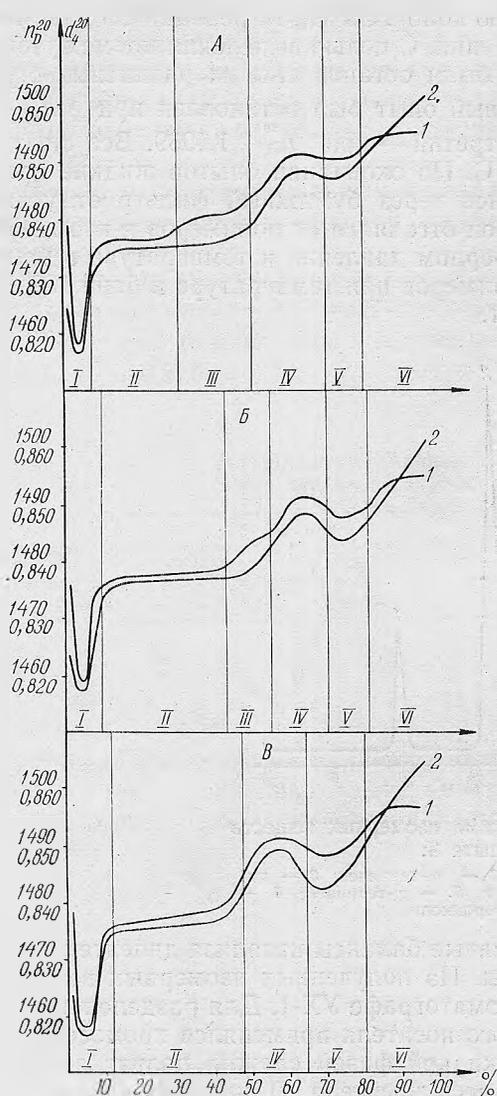


Рис. 4. Графики разгонок изомерных веществ:

А — опыт 1; Б — опыт 2; В — опыт 3; 1 — удельный вес; 2 — коэффициент преломления.

хроматограммы выделенных веществ. Видно, что выделенные фракции были достаточно чисты. Константы наиболее чистых выделенных веществ приведены в табл. 2.

Исходя из графиков разгонок, а также снятых хроматограмм, было установлено, что изомерные продукты в основном состоят из шести веществ.

Сравнивая литературные константы и физико-химические константы выделенных фракций, предположили, что изомерные вещества в основном содержат *dl-n*-ментен-3,  $\alpha$ -терпинен, *n*-цимол,  $\gamma$ -терпинен, дипентен

На рис. 1, 2, 3 приведены хроматограммы изомерных веществ опытов 1—3. Для выделения индивидуальных веществ изомерные вещества трех опытов (каждого в отдельности) разогнали на ректификационной колонке эффективностью 90 теоретических тарелок при остаточном давлении 12 мм рт. ст. Графики разгонок помещены на рис. 4. В соответствии с хроматограммами и физико-химическими константами выделенные фракции были разделены на шесть зон. Нумерация зон на рис. 4 совпадает с нумерацией пиков на хроматограммах рис. 1, 2, 3. Из графиков разгонок, а также хроматограмм видно, что в изомерных продуктах опытов 1 и 2 присутствуют 5 веществ. В опыте 3 присутствуют 6 веществ, отсутствует вещество зоны 3. С целью выделения чистых индивидуальных веществ фракции одинаковых зон были соответственно сгруппированы и повторно перегнаны на ректификационной колонке эффективностью 90 теоретических тарелок при остаточном давлении 12 мм рт. ст. Фракции четвертой зоны после повторной разгонки дополнительно были очищены с помощью вытеснительной хроматографии. В качестве адсорбента использовался хроматографический  $Al_2O_3$  (второй степени активности). Вытеснителем служил этанол. На рис. 5 изображены

и изотерпинолен. Это было подтверждено получением кристаллических производных выделенных углеводов. Температуры плавления полученных производных приведены в табл. 3. Присутствие в реакционной смеси данных веществ было доказано также при помощи газожидко-

Таблица 3

Кристаллические производные выделенных углеводов

Зона	Углеводороды	Производные	Температура плавления производных		Литературные источники
			полученная	по литературным данным	
I	<i>dl-n</i> -ментен-3	Нитрозохлорид <i>dl-n</i> -ментена-3	127,5—128°	127°	[17]
II	$\alpha$ -терпинен	Нитрозит $\alpha$ -терпинена	157°	157°	[18]
III	Дипентен	Тетрабромид дипентена	124°	124—124,5°	[10]
IV	<i>n</i> -цимол	Диметилвый эфир терефталевой кислоты	140°	140—140,5°	[19]
V	$\gamma$ -терпинен	Тетрабромид $\gamma$ -терпинена	128°	128°	[20]
VI	Изотерпинолен	Нитрозат $\gamma$ -терпинена	115,5°	116°	[20]
		Голубой нитрозохлорид	—	—	—

стой хроматографии — методом подсадок. В хроматограф вводили чистые вещества вместе с исследуемыми фракциями, что приводило к возрастанию пиков соответствующих веществ. Этим подтверждалось наличие тех или иных компонентов во фракциях.

Из фракций зоны VI был снят ультрафиолетовый спектр на спектрофотометре СФ-4А. Полученный спектр был сравнен со спектром изо-

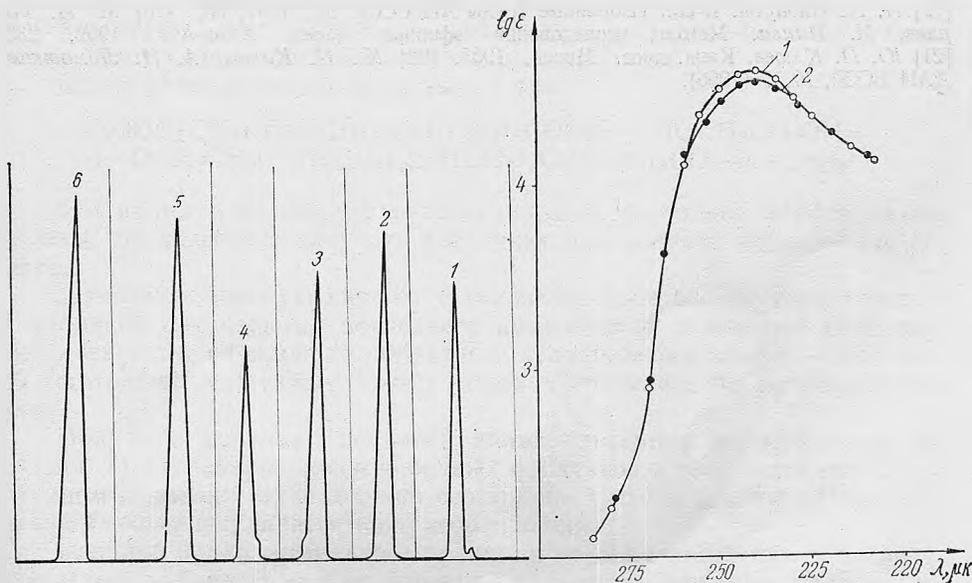


Рис. 5. Хроматограмма выделенных веществ:

1 — *dl-n*-ментен-3; 2 —  $\alpha$ -терпинен; 3 — дипентен; 4 —  $\gamma$ -терпинен; 5 — *n*-цимол; 6 — изотерпинолен.

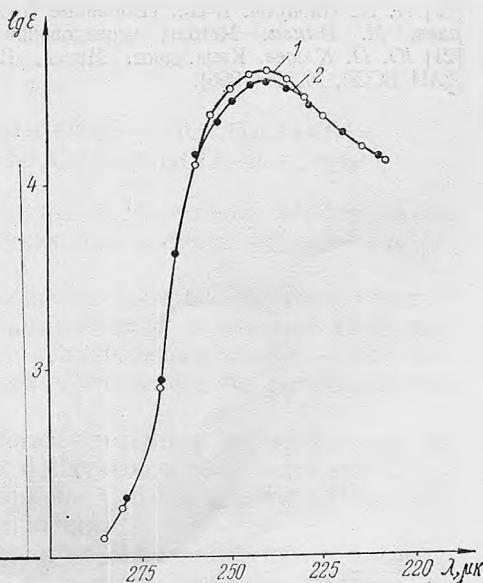


Рис. 6. УФ-спектры поглощения изотерпинолена:

1 — спектр поглощения изотерпинолена (по лит. данным); 2 — спектр поглощения выделенного изотерпинолена.

терпинолена [21]. Спектры приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что спектры идентичны. На основании изложенного считаем, что зона VI содержит изотерпинолен. Исследование полимерных продуктов нами проводилось ранее [22].

### Выводы

1. Методом газо-жидкостной хроматографии, получением соответствующих производных изучены продукты превращения дипентена при 60° С под действием ортофосфорной кислоты, нанесенной на березовый активированный уголь.

2. В продуктах реакции найдены продукты диспропорционирования *dl*-*n*-ментен-3, *n*-цимол и продукты изомеризации —  $\alpha$ -терпинен,  $\gamma$ -терпинен, изотерпинолен.

### Литература

- [1] Venable. J. Am. Chem. Soc., 45, 728 (1923). [2] Я. М. Слободин. ЖОХ, 6, 129 (1936). [3] Г. А. Рудаков. ЖОХ, 10, 1673 (1940). [4] Г. А. Дранишников. ЖОХ, 26, (1956). [5] G. L. Hunter, W. Brogden. J. Org. Chem, 28, 6 (1963). [6] F. Ascoli, A. Liquari. Ricerca scient., p. 2, 4, 3 (1964). [7] Wallach. Lieb. Ann., 15, 239 (1887). [8] Mather Runoose. J. Ind. Chem. Soc., 39, 12 (1962). [9] S. Geyer, W. Zieger. J. Z. Chem., 6, 4, 138—146 (1966). [10] E. Guenther, E. Langenan. J. Am. Chem. Soc., 65, 5, 160 (1943). [11] Т. Хейльброн, Г. М. Бенберу. Словарь органических соединений, т. 1, 2, 3 (1949). [12] W. Richter, Wolff. Ber., 63, 1720 (1930). [13] V. Herout. Motl. Chem. listy, 48, 4, 589 (1954). [14] Г. А. Рудаков. ЖОХ, 10 (1940). [15] М. И. Горяев, И. Плива. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1962, 233. [16] A. Pines, A. Eschinary. J. Am. Chem., 77 (1965). [17] F. Sorm, V. Herout. Coll. Rechosl. Chem. Comm., 13, 177 (1948). [18] М. И. Горяев, Г. Е. Серкебаева. Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 9, 50 (1956). [19] И. Н. Назаров. В сб.: Избранные труды АН СССР. М., 1961, 357. [20] М. И. Горяев, И. Плива. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1962, 233. [21] Ю. П. Ключев. Канд. дисс. Минск, 1955. [22] Ю. П. Ключев, А. И. Ломоткин. ДАН БССР, 10, 5 (1956).