

УДК 547.599.2

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ  
АЦЕТИЛИРОВАНИЯ КАМФЕНА ПО ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ

В.Л. Флейшер, С.А. Ламоткин

Белорусский государственный технологический университет,  
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

В настоящее время химии монотерпенов уделяется все большее внимание. Это связано с тем, что практически все представители данного класса терпенов являются биологически активными веществами, а их источник – живичный скипидар – возобновляемым и экологически чистым сырьем. Несмотря на это, многие вопросы химии монотерпенов до сих пор остаются не решенными, и одним из них является вопрос ацетилирования камфена по Фриделю-Крафтсу. В то же время в литературе рассмотрена стереохимия электрофильного замещения 3-карена при его ацетилировании по реакции Фриделя-Крафтса [1–3].

Сходство структурных формул монотерпенов позволяет сделать вывод о том, что камфен, как и 3-карен, будет вступать в реакцию ацетилирования с образованием ацетилкамфена. При ацетилировании по Фриделю-Крафтсу вводится только одна ацетильная группа, поскольку образующиеся кетоны не вступают в дальнейшую реакцию. Еще одним преимуществом этой реакции является отсутствие перегруппировок в ацетилирующем агенте. Кроме этого, для ацетилирования не характерны реакции диспропорционирования продуктов реакции. Все эти особенности делают ацетилирование по Фриделю-Крафтсу важнейшим методом синтеза терпеновых кетонов, которые с успехом могут быть использованы в качестве синтетических душистых веществ.

В связи с этим, целью данной работы является изучение строения продуктов ацетилирования камфена уксусным ангидридом по реакции Фриделя-Крафтса.

Ацетилирование камфена уксусным ангидридом проводили в реакторе, снабженном обратным холодильником в среде азота. Синтез осуществляли при температуре 140°C, которую поддерживали с точностью 0,5°C. В реактор помещали 8 г камфена и 12 г уксусного ангидрида (двукратный избыток к теоретическому), затем добавляли 0,08 г катализатора (1% от массы камфена). Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной массы, промывали водой и 10%-ным раствором соды и высушивали сульфатом натрия. Реакцию вели до замедления накопления ацетилкамфена, т. е. до наступления химическо-

го равновесия. Проведение данной реакции в среде уксусного ангидрида, который одновременно выполняет роль растворителя, способствует поддержанию постоянной температуры реакционной смеси, а также хорошему перемешиванию реагирующих компонентов. С использованием ГЖХ установлено, что продуктами реакции являются непрореагировавший камфен, ацетилкамфен (1) и изоборнилацетат (2). Структурные формулы ацетилкамфена и изоборнилацетата представлены на рис. 1.

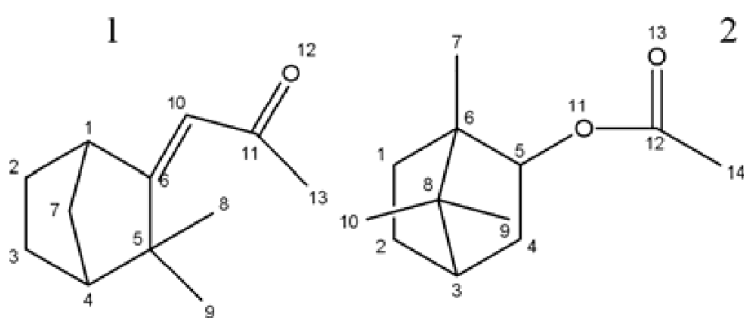


Рис. 1. Структурные формулы ацетилкамфена (1) и изоборнилацетата (2)

Запись спектров  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР проводили на спектрометре AVANCE-500 (Германия) (500 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 126 МГц – для  $^{13}\text{C}$ ) в 5 мм стандартных ампулах. Для этого 0,05 мл смеси растворяли в 0,5 мл  $\text{CDCl}_3$ . Растворы образцов были гомогенными. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta=7,27$  м.д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  углеродных атомов соединений измеряли относительно сигнала растворителя ( $\delta=77,7$  м.д.). Отнесение сигналов проводили по методике DEPT. Спектры записывали в «количественном» режиме. Также для интерпретации сигналов были записаны чистые образцы изоборнилацетата и ацетилкамфена.

Строение основных продуктов реакции ацетилирования камфена уксусным ангидридом – ацетилкамфена и изоборнилацетата – были доказаны с использованием ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. На рис. 2 показан полный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) анализируемой смеси.

Для доказательства структуры использовали смесь, из которой предварительно был отогнан весь камфен и часть изоборнилацетата. Содержание ацетилкамфена и остаточного количества изоборнилацетата в смеси, определенное с использованием ГЖХ, составило 67 и 24% соответственно.

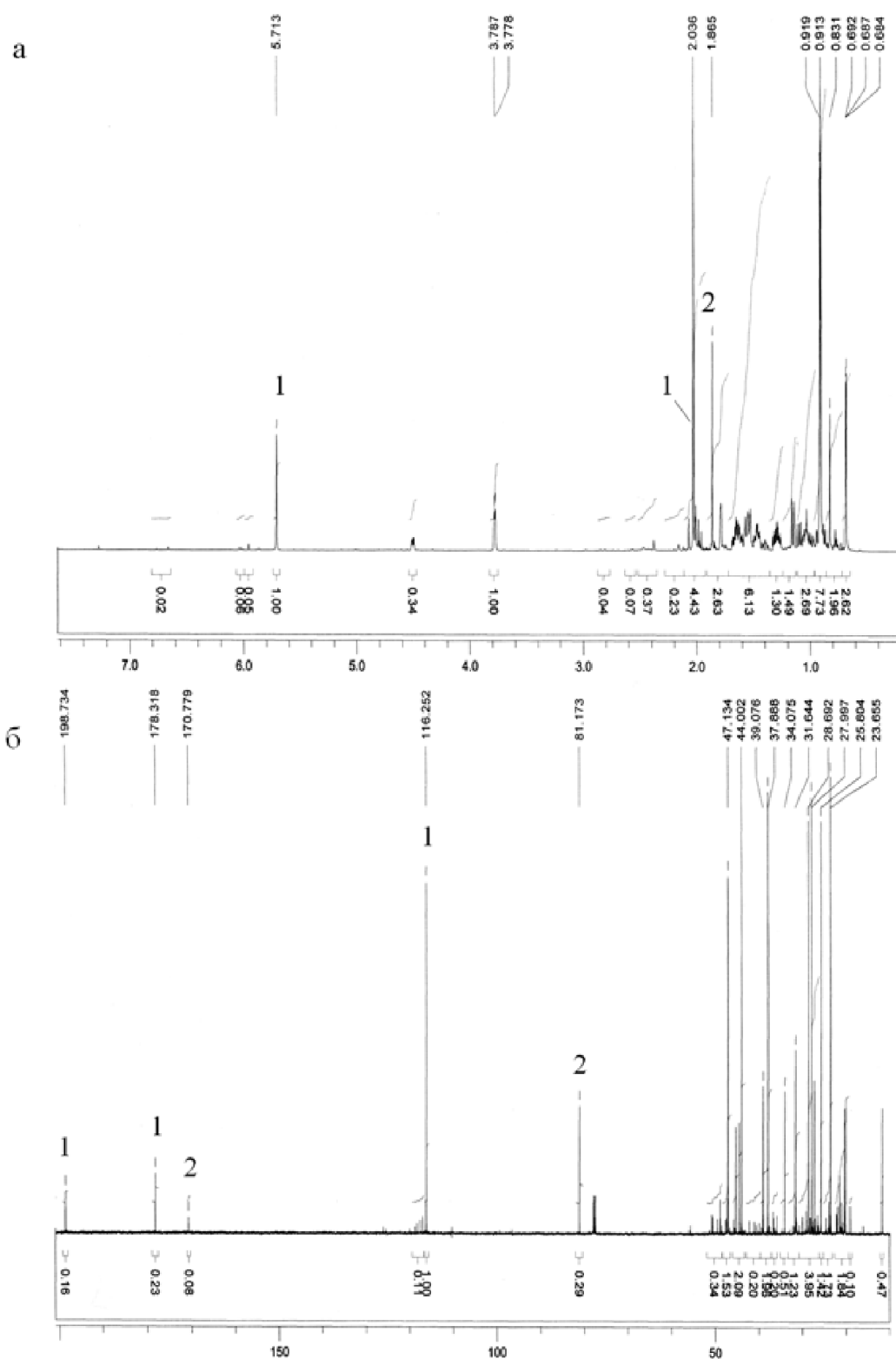


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) смеси продуктов реакции ацетилирования камфена  
 На спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (а) наиболее интересно отметить сигналы протонов у следующих атомов углерода, принадлежащих ацетилкамфену (м. д.): 10 – 5,713; 13 – 2,036; для изоборнилацетата 14 – 1,865. Как видно, наиболее характерными сигналами на спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  являются

следующие атомы углерода ( $\delta$ , м. д.): для ацетилкамфена 6 – 178,3; 10 – 116,2; 11 – 198,7; для изоборнилацетата 5 – 81,1; 12 – 170,7. Анализ спектров позволил однозначно интерпретировать структуру соединений и показал, что в анализируемом образце смеси присутствуют два основных компонента: ацетилкамфен и изоборнилацетат в соотношении 67,5 и 23,5% соответственно, что подтверждает данные, полученные методом ГЖХ.

Таким образом, в данной работе изучен процесс ацетилирования камфена уксусным ангидридом в присутствии катализатора – волокнистого катионата Фибан-К1. С использованием ЯМР спектроскопии доказано строение основных продуктов ацетилирования – ацетилкамфена изоборнилацетата.

### Литература

1. Kropp P.J., Heckert D.C., Flautt T.J. Stereochemistry of electrophilic substitution of 3-carene Prins and Friedel-Crafts-acetylation reactions // *Tetrahedron*. 1968. Vol. 24. P. 1385–1395.
2. Г.Д. Атаманчуков, А.И. Головин, В.Я. Падерин. Производство продуктов из канифоли и скипидара в СССР и за рубежом (обзор). Москва, 1973 г.
3. Г.В. Рудаков. Химия и технология камфары. Москва, 1976 г.