

ИЗОМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИПЕНТЕНА В
ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА

Общеизвестно, что терпеновые углеводороды достаточно легко подвергаются изомеризации и полимеризации в присутствии кислотных катализаторов. Имеется довольно значительное количество работ, посвященных изучению изомеризации и полимеризации бициклических терпенов, в особенности α и β -пиненов [1-5]. В то же время исследователями уделено значительно меньше внимания изучению изомеризации моноциклических терпенов, в частности дипентена. Венейбл [14] и Слободин [6] изучали действие флоридина на дипентен. Венейбл в составе продуктов реакции обнаружил терпинолен α -терпинен. В то же время Слободин в изомеризате не обнаружил α -терпинена, а нашел изолимонен. Несколько позже Рудаков [7], обрабатывая дипентен небольшим количеством активированной глины при температуре 160-180°C, установил, что дипентен в присутствии активированной глины, превращается в сложную смесь, состоящую из терпинолена, α -терпинена, *n*-цимола, *n*-ментена и полимеров. Комаэ [15] изучал изомеризацию дипентена под действием японской кислой глины. В составе продуктов реакции он нашел терпинолен, α и γ -терпинены, *n*-цимол, *n*-ментены, изотерпинолен, 3,8(9) - *n*-ментадиен и полимеры. Арбузов с сотрудниками [8] показали, что дипентен в условиях адсорбционного анализа в присутствии силикагеля частично превращается в терпинолен.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изомеризации дипентена в присутствии минеральных кислот. Ватенабе [16], Гейер [17] изучали изомеризацию дипентена в присутствии серной кислоты и ее водных растворов. Клюев с сотрудниками [9] изомеризовали дипентен в присутствии концентрированной фосфорной кислоты. Авторами в составе продуктов реакции были найдены те же изомерные вещества, что и при действии на дипентен активированных глин и силикагелей. Бардышев с сотрудниками [10] изучали изомеризацию дипентена в присутствии основного катализатора *N*-литий-этилендиамина. На основании полученных данных было установлено, что дипентен в присутствии *N*-литий-этилендиамина изомеризуется в смесь, состоящую из терпинолена, α и γ -терпиненов и *n*-цимола.

Ряд исследователей [11-13] изучали действие на дипентен галоидов металлов. Авторами было установлено, что дипентен в присутствии галоидов металлов легко полимеризуется с образованием сложных полимерных смесей, состоящих из полимерных молекул со степенью полимеризации от 2 до 7.

Как видно из вышеизложенного, в литературе отсутствуют сведения об изомеризации дипентена в присутствии кислотных окислов. С целью восполнения данного пробела и была выполнена настоящая работа.

Исходный дипентен получали путем двукратной разгонки концентрата дипентена вначале на ректификационной колонке эффективностью 35 т.т (остаточное давление 12-15 мм рт.ст.), а затем на ректификационной колонке эффективностью 90 т.т (остаточное давление 10-12 мм рт.ст.). Путем двукратной ректификации был выделен хроматографически чистый дипентен, который имел следующие физико-химические константы: $T_{\text{кип}} - 176,5^{\circ}\text{C}$ (при 760 мм рт.ст.); $d_{20}^4 0,8430$; $n_{\text{D}}^{20} 1,4728$; $[\alpha] - 76^{\circ}$. Исходный дипентен также был охарактеризован через тетрабромид $T_{\text{пл}} 125^{\circ}\text{C}$. В качестве катализатора использовали фосфорный ангидрид, безводный, марки "ХЧ". Реакцию изомеризации проводили в реакционном сосуде, представляющем собой трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром. Для поддержания требуемой температуры в реакционном сосуде его помещали в ультратермостат. Чтобы избежать окисления продуктов реакции, изомеризацию проводили в среде инертного газа; в качестве последнего использовали углекислый газ.

Прежде чем приступить к основному опыту, мы поставили ряд поисковых опытов с целью определения оптимальных условий проведения реакции. На основании полученных результатов было установлено, что реакция изомеризации дипентена в присутствии фосфорного ангидрида является экзотермической, причем она начинает протекать при температуре не ниже 100°C . Также определено оптимальное количество катализатора. Установлено, что если опыт проводить в присутствии 3% фосфорного ангидрида, то реакция протекает бурно, смесь кипит без подвода внешнего тепла и реакция заканчивается примерно через 2 ч. При реакции в присутствии 2% катализатора, характер реакции примерно такой же, но скорость ее замедляется и она заканчивается через 3ч. При дальнейшем уменьшении количества катализатора реакция протекает очень медленно. На

основании проведенных опытов было определено оптимальное количество катализатора, которое составило 2% фосфорного ангидрида от веса исходного дипентена.

Для изучения состава и свойств продуктов, образующихся при изомерации дипентена в присутствии фосфорного ангидрида, провели укрупненный опыт. Для этой цели взяли 200г дипентена и 4,0г фосфорного ангидрида. При внесении в дипентен фосфорного ангидрида происходило бурное вскипание реакционной смеси. По мере прохождения реакции и накопления продуктов реакции температуру постепенно повышали от 100°C до 150°C. Контроль за ходом процесса осуществляли путем периодического отбора из реакционной смеси проб и определения коэффициента рефракции, который возрастал по мере прохождения реакции. Опыт был остановлен по достижении коэффициента преломления реакционной смеси - 1,5070. После окончания опыта продукты реакции отделяли от катализатора и разгоняли путем простой перегонки из колбы Вюрца при остаточном давлении 5-12 мм рт.ст. Изомерные вещества отгоняли при температуре в колбе 120-150°C и остаточном давлении 12 мм рт.ст. Димеры отгоняли от полимеров при температуре в колбе 170-190°C и остаточном давлении 5ммрт.ст. В результате разгонки с учетом потерь было получено: изомерных веществ - 88,4г (44,2%); димерных веществ - 49,2г (24,6%); полимеров с более высоким, чем димер, молекулярным весом - 57,6 г (28,8%). Потери составили 4,8 г (2,4%).

С целью выделения индивидуальных веществ, изомерные вещества были разогнаны на ректификационной колонке эффективностью 90 т.т при остаточном давлении 12-14ммрт.ст. и флегмовом числе 80. Для выделенных фракций определены основные физико-химические константы. Идентификацию выделенных компонентов проводили путем получения кристаллических производных с характерными температурами плавления, газожидкостной хроматографией и УФ-спектроскопией. Физико-химические константы выделенных углеводородов и их производные приведены в табл. 1.

Анализ выделенных изомерных веществ при помощи газожидкостной хроматографии осуществлялся на хроматографе марки ЛХМ-72А. Условия ГЖХ изомеризата были следующие: жидкая стационарная фаза-трикрезилфосфат (15% от веса хромосорба W); длина колонки 4,0 м; температура ее 125°C. В качестве газоносителя использовали гелий, скорость которо-

Таблица 1. Свойства выделенных углеводов

Название выделенного углеводорода	Физические константы				Название полученных производных	Тпл. получ. производных, °C
	T кип. °C при 760 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$		
n-ментен-3	168,5	0,8160	1,4535	+0,0	Нитрозохло-рид	128,0
α -терпинен	174,0	0,8370	1,4760	-2,4	α -терпинен-нитрозит	158,0
дипентен	177,0	0,8445	1,4760	-12,0	тетрабромид	124,5
n-цимол	178,5	0,8545	1,4903	0,0	диметиловый эфир терефталевой кислоты	140,0
γ -терпинен	179,5	0,8490	1,4790	0,0	тетрабромид нитрозит	116,0
терпинолен	183,0	0,8615	1,4850	0,0	тетрабромид	115,5

го устанавливали равной 60 мл/мин. Хроматограмма изомерных веществ приведена на рис. 1. Идентификацию отдельных компонентов в изомеризате при помощи ГЖХ осуществляли путем подсажек и времен удерживания заведомо чистых известных веществ. Введение в хроматограф заведомо чистых веществ с исследуемой смесью приводило к возрастанию соответствующих пиков, чем и подтверждалось наличие тех или иных компонентов в смеси. При помощи ГЖХ в составе изомеризата, помимо n-ментена-3, α - γ -терпиненов, дипентена, n-цимола, терпинолена, были найдены n-ментен-1 и изо-терпинолен.

Для выделенных димерных и полимерных веществ определены основные физико-химические константы и сняты спектры поглощения в УФ и ИК области длин волн.

Димерные вещества имели следующие физико-химические константы: n_D^{20} 1,5190; d_4^{20} 0,9350; количество двойных связей 2,89; молекулярный вес 264. УФ и ИК-спектры димерных веществ представлены на рис. 2, 3. УФ-спектр имеет $\max \lg \epsilon$ 4,22, 4,18, 4,10 при $\lambda = 250$ нм; 280 нм; 305 нм. ИК-спектр содержит полосы: 2870, 2970 см^{-1} (валентные колебания ме-

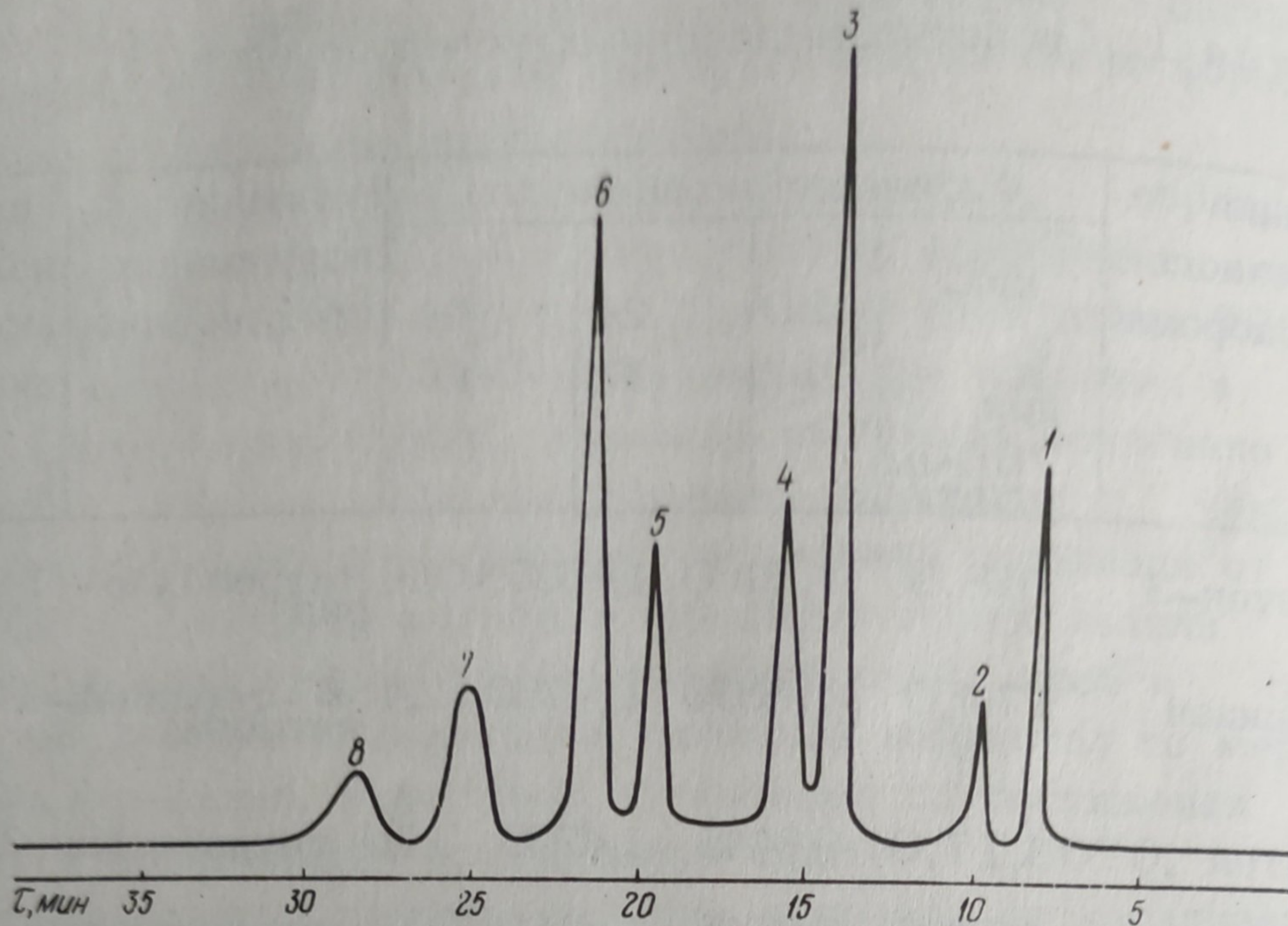


Рис. 1. Хроматограмма изомерных веществ, образующихся при действии на дипентен фосфорного ангидрида:
 1 — п-ментен-3; 2 — п-ментен-1; 3 — α-терпинен; 4 — дипентен; 5 — γ-терпинен; 6 — п-цимол; 7 — терпинолен; 8 — изотерпинолен.

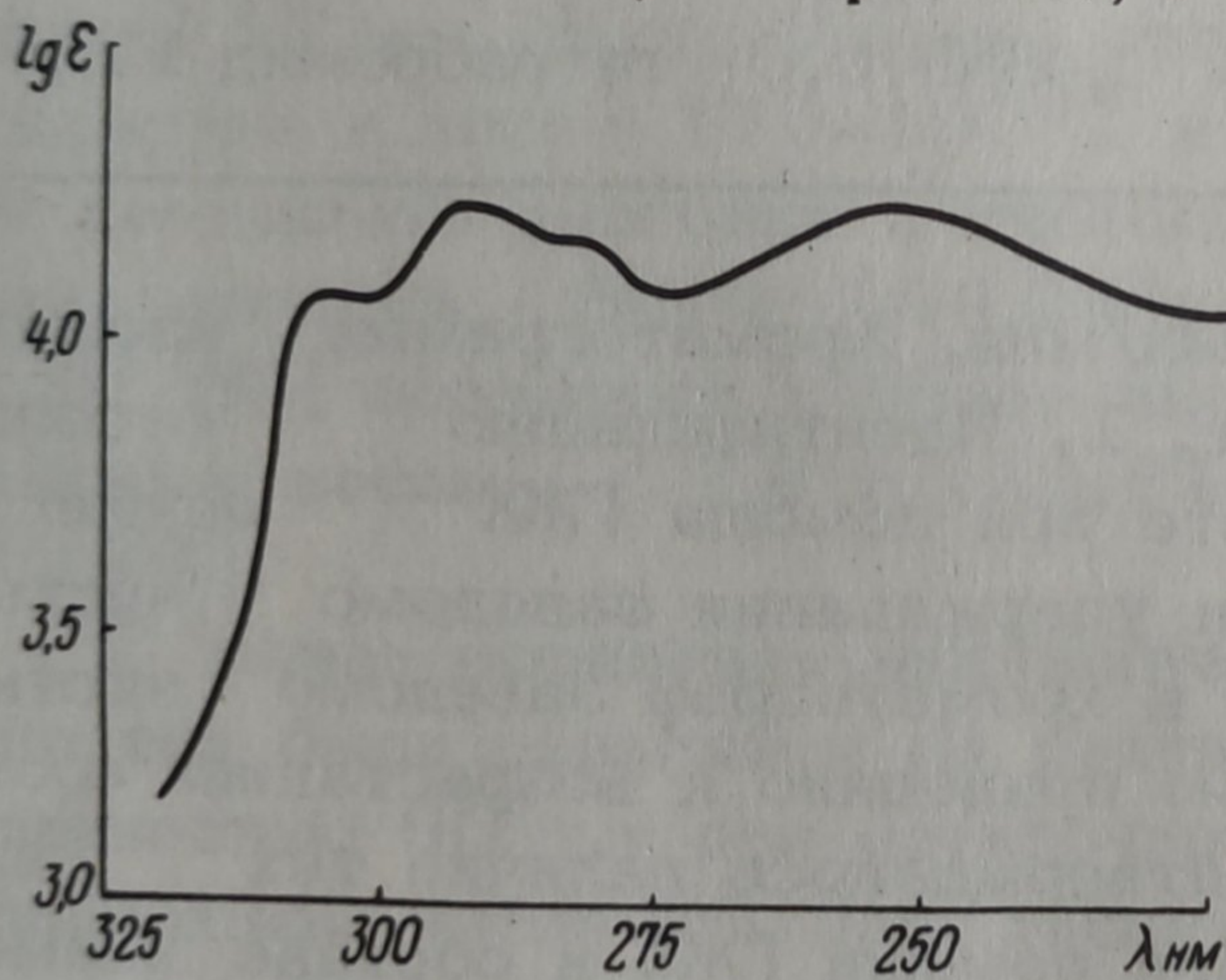


Рис. 2. УФ-спектр димерных веществ дипентена.

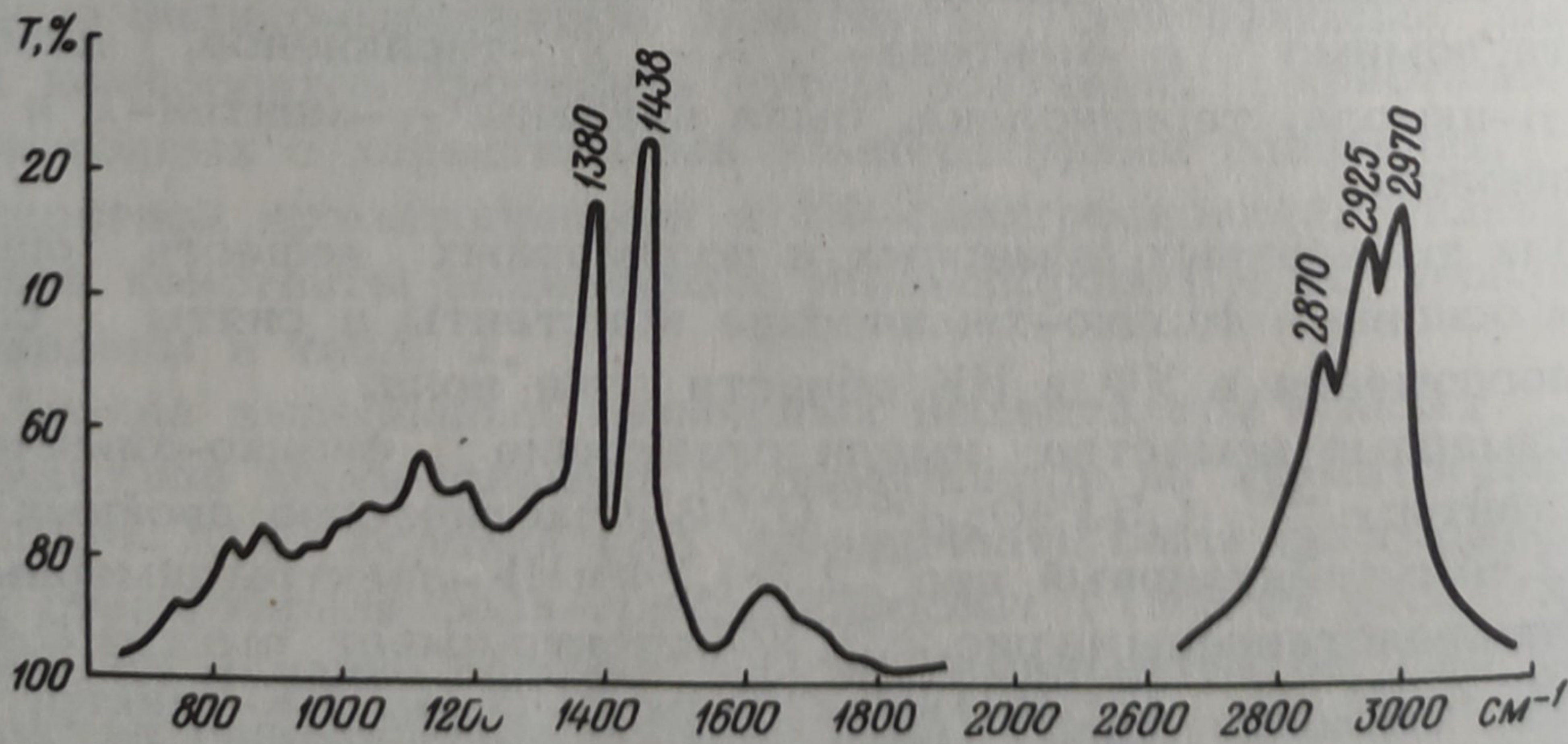


Рис. 3. ИК-спектр димерных веществ дипентена.

тильной группы); 2925 см^{-1} (валентные колебания метиленовой группы); $1380; 1438 \text{ см}^{-1}$ (метиленовые и метиленовые деформационные колебания). Физико-химические константы полимерных веществ $n_D^{20} 1,5436; d_4^{20} 0,9880$; количество двойных связей $0,68$, температура размягчения $79,5^\circ\text{C}$; молекулярный вес 526 .

Л и т е р а т у р а

1. Получение политерпенов из сухоперегонного скипидара/ И.И.Бардышев, Х.А.Черчес, Ю.Н.Комшилова, Л.В.Шуляковская. - В сб.: Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 1964, с. 148-155.
2. Плюснин В. Г., Черткова С.И. Полимеризация терпенов скипидара в присутствии фтористого водорода. - В сб.: Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 1964, с.156-164.
3. Бардышев И.И., Ефименко В.И. Изомеризационные превращения некоторых терпеновых углеводородов в присутствии смоляных кислот. - В сб.: Вопросы химии терпенов и терпеноидов. Вильнюс, 1960.
4. Коротков К.Н., Черчес Х.А. Каталитическая полимеризация и изомеризация терпеновых углеводородов. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1952, №5, с. 115-126.
5. Рудаков Г.А., Шестаева М.М. О влиянии носителей на направление кислотной каталитической изомеризации пинена. - ДАН СССР, 1962, №6, с.1320-1322.
6. Слободин Ю.М. Изомеризация циклических углеводородов с изолированной системой двойных связей. - ЖОХ, 1936, 6, с.129-136.
7. Рудаков Г.А. Каталитические превращения дипентена под влиянием активированной глины. - ЖОХ, 1940, 10, с.1679-1681.
8. Арбузов Б.А., Исаева З.И. Об изомеризации терпеновых углеводородов в условиях адсорбционного анализа. - Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1953, №5, с.843-849.
9. Ключев Ю.П. Исследование продуктов каталитических превращений дипентена под действием ортофосфорной кислоты. - В сб.: Общая и прикладная химия. Минск, 1970, вып.2, с.63-69.
10. Бардышев И.И. Изомеризационные превращения терпинолена и дипентена в присутствии N-литий-этиллендиамина. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1971, №6, с. 110-112.
11. Рожков А.М. О полимеризации дипентена и α -пинена. - Изв. СО АН СССР, 1958, №7, с.23-28.
12. Ключев Ю.П., Ламоткин А.И. Каталитические превращения дипентена под действием безводного хлорного железа. - Изв. высш. учебн. заведений. "Лесной журнал", 1973, №2.
13. Ключев Ю.П., Ламоткин А.И. Каталитические превращения

дипентена под действием хлористого алюминия.-Мат-лы научн. техн. конф. Минск, 1968, с.229-231. 14. Venable J. Effect of fullers earth of pinene and other terpens.-J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, p.728-724. 15. Ko-mae H. The reaction of d-limonene with Japan ac-tion eather.-J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1959, 80, p.909-999. 16. Vatenabe U. Isomeri-zation of pinene and other terpens with solution of sulfuric acid.-J. Chem. Soc. Japan Industr.Chem.Sec, 1962, 65, p.1572-1573. 17. Geyer S. Saurekaly -sierate unwand lungere in der Monoterpenreihe. -J. Z. Chem., 1966, 6, p.138-136.