

УДК 547.598.5

Р. М. Маркевич, А. И. Ламоткин, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

1. ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОТ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ

Выяснение механизма изомеризации α -пинена в присутствии кислотных катализаторов имеет важное теоретическое и практическое значение. В большинстве случаев превращения α -пинена исследовались в условиях гетерогенного катализа. Изучали состав продуктов, определяли влияние природы катализатора и носителя на скорость и направление процесса [1—3]. В присутствии алюмосиликатного и промышленного титанового катализаторов определены некоторые кинетические закономерности изомеризации α -пинена [4, 5].

В условиях гомогенного катализа проводилась изомеризация с использованием водных растворов серной кислоты, салициловой кислоты и других органических кислот [6—8]. Кроме качественного состава продуктов реакции в гомогенных условиях определялось влияние силы кислоты и природы растворителя на соотношение моно- и бициклических терпенов. Имеются некоторые данные о константах скорости и энергиях активации.

Установлено, что в присутствии кислотных катализаторов в результате изомеризации α -пинена образуется большое число соединений: β -пинен, камфен, трициклен, α -фенхен, β -фенхен, циклофенхен, дипентен, терпинолен, α -терпинен, γ -терпинен, α -фелландрен, β -фелландрен, изотерпинолен, *n*-ментадиен-3,8, *n*-ментадиен-2,4, *n*-ментен-3, *n*-цимол, полимеры терпенов. Кроме того, с водными растворами минеральных кислот α -пинен образует спирты (борнеол, изоборнеол, α -фенхол, β -фенхол, α -терпинеол), а с органическими кислотами — эфиры этих спиртов [9, 10].

Во многих работах приведены карбониево-ионные схемы получения тех или иных продуктов превращения α -пинена. Однако накопленные данные не позволяют четко объяснить причины преимущественного образования в одних случаях бициклических терпенов, в других — моноциклических. Отсутствуют кинетические и термодинамические характеристики процесса. Не выявлена зависимость образования тех или иных веществ от условий реакции. Общепризнанный карбоний-ионный механизм превращения α -пинена в присутствии кислотных катализаторов экспериментально не подтвержден и основан на общих представлениях органической химии.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия α -пинена с рядом органических кислот — монохлор-, трихлор- и трифторуксусной. Пинен и кислоту в запаянных ампулах выдерживали при постоянной температуре в интервале 50—150°C. Спустя определенное время ампулу быстро охлаждали, вскрывали и кислоту нейтрализовали пиридином. Выпавшую в осадок соль отфильтровывали.

Анализ реакционной смеси проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-41» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали насадочную колонку длиной 7,4 м; жидкая фаза — трикрезилфосфат, газ-носитель — азот, расход 30 мл/мин. Колонку термостатировали при 110°C, температура в испарителе 180°C.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, %

α -Пинен/кис- лота, моль/моль	Трициклен	Камфен	β -Пинен	Дипентен	α -Терпинен	γ -Терпинен	α -Фелландрен	β -Фелландрен	Терпинолен	Борнилтри- фторацетат	Фенхены	Изоборнил- трифтор- ацетат	α -Пинен + полимеры
1/0,1	—	2,5	1,2	4,8	—	—	—	—	—	2,3	—	—	89,2
1/0,2	—	2,8	1,3	5,4	1,1	—	—	—	2,9	2,6	—	—	83,9
1/0,6	0,6	5,0	1,1	11,0	3,2	2,6	2,0	1,5	5,3	4,2	1,9	1,8	59,8

Хроматографические пики идентифицировали путем сравнения относительных времен удерживания с приводимыми в литературе данными [11], а также методом посадки заведомо чистых веществ. Расчет хроматограмм проводили методом внутреннего стандарта, с учетом относительных калибровочных коэффициентов. В качестве внутреннего стандарта использовали дибутиловый эфир.

Изомеризация α -пинена в присутствии трифторуксусной и трихлоруксусной кислот идет уже при комнатной температуре. В случае использования моноклоруксусной кислоты смесь подогревали до растворения кислоты. Во всех трех случаях образуется ряд моно- и бициклических терпенов: камфен, β -пинен, трициклен, α - и γ -терпинены, дипентен, терпинолен, α - и β -фелландрены, фенхены и эфиры борнеола, изоборнеола и изофенхола.

Было замечено, что скорость изомеризации зависит от соотношения α -пинен/кислота. Во всех случаях после смешения α -пинена с кислотой смесь выдерживали в течение 10 мин, после чего нейтрализовали и анализировали. Как видно из табл. 1, когда соотношение α -пинен/кислота равно 1:0,1 моль/моль, образуются только четыре продукта: борнилтрифторацетат, камфен, β -пинен и дипентен. При соотношении α -пинен/трифторуксусная кислота равном 1:0,2 моль/моль кроме названных выше веществ образуются терпинолен и α -терпинен. При еще большем увеличении количества кислоты в продуктах реакции мы обнаружили дополнительно трициклен, γ -терпинен, α - и β -фелландрены, фенхены, изоборнил- и изофенхилтрифторацетаты. Аналогичная картина наблюдается при использовании других кислот.

Иначе идет процесс при предварительном охлаждении. α -Пинен и кислоту охлаждали до -5°C , затем осторожно, не допуская разогрева, смешивали и выдерживали в термостате при определенной температуре. Для всех избранных соотношений α -пинен/кислота (1:0,1—1:1,2 моль/моль) качественный состав реакционной смеси остается постоянным при любых температурах в интервале 50 — 150°C . В этом случае образуются только борниловый эфир соответствующей кислоты, камфен, β -пинен, дипентен и (при температуре 90°C и выше) терпинолен. Когда при смешении α -пинена с кислотой не осуществляется контроль температуры, остальные терпены возникают, вероятно, вследствие вторичных превращений при появлении местных перегревов за

Таблица 2

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ПРИ 60°C

Кислота	Константа ионизации кислоты в воде	Константа скорости
Моноклоруксусная	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-5}$
Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,95 \cdot 10^{-4}$
Трифторуксусная	$5,9 \cdot 10^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ
ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА И БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЯ, %

Исходная концентрация α -пинена, моль/1000 г дибутилового эфира	Камфен	β -Пинен	Дипентен	Борнилтри- фторацетат
83,20	21,9	9,4	43,7	25,0
41,95	22,0	9,8	43,0	25,1
24,68	22,3	10,5	40,9	26,4
0,83	23,1	10,8	39,9	26,2
Без растворителя	21,9	9,5	44,2	24,4

счет тепла реакции. Аналогичную точку зрения высказали авторы работы [12].

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о корреляции констант скорости расходования α -пинена в присутствии моноклор-, трихлор- и трифторуксусной кислот и констант ионизации этих кислот.

Чтобы смягчить условия реакции, избежать местных перегревов, замедлить процесс, мы провели изомеризацию α -пинена в растворе дибутилового эфира. Из табл. 3 видно, что добавление растворителя не оказывает влияния ни на качественный состав, ни на соотношение продуктов реакции.

Выводы. 1. Основными первичными продуктами изомеризации α -пинена в присутствии органических кислот являются борниловый эфир, β -пинен, камфен, дипентен, терпинолен; остальные продукты реакции, образующиеся при смешении α -пинена с кислотой без охлаждения, очевидно, вторичны.

2. Найдена линейная зависимость между константой скорости расходования α -пинена и константой ионизации кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Л. С., Боровская А. Г., Рудаков Г. А. Влияние пористой структуры катализаторов на процесс кислотной гетерогенной изомеризации α -пинена. — ДАН, 1965, т. 163, № 1, с. 113—115.
2. Рудаков Г. А., Шестаева М. М., Иванова Л. С. О влиянии носителей на направление кислотной каталитической изомеризации пинена. — ДАН, 1965, т. 162, № 6, с. 1320—1322.
3. Рудаков Г. А., Писарева Т. Н., Овсякова Н. Ф. Причины колебаний выходов камфена и трициклена при изомеризации жидкого пинена на титановом катализаторе. — Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1981, № 6, с. 14—16.
4. Попов А. А., Выродов В. А. Кинетические закономерности жидкофазной каталитической изомеризации пинена. — Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1978, № 3, с. 19—20.
5. Рудаков Г. А., Иванова Л. С., Писарева Т. Н., Боровская А. Г. Кинетика каталитической изомеризации жидкого α -пинена на титановом катализаторе. — Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1975, № 4, с. 7—9.
6. Бардышев И. И., Седельников А. И., Тихонова Т. С. Превращения α -пинена под действием водных растворов серной кислоты. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1975, № 1, с. 66—70.
7. Бардышев И. И., Мануков Э. Н., Чуйко В. А. Химические превращения пиненов под действием салициловой кислоты. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 6, с. 87—94.
8. Valkanas G. N. Interaction of α -pinene with carboxylic acids. — J. Org. Chem., 1976, vol. 41, N 7, p. 1179—1183.
9. Бардышев И. И., Седельников А. И., Дружков О. Н. О механизме реакций гидратации α -пинена и дипентена. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1976, № 5, с. 57—60.
10. Kharasch M. S., Reinolds W. B. Isomerisation and esterification of α -pinene. — J. Org. Chem., 1944, vol. 9, p. 148—154.
11. Рудаков Г. А. Химия и технология камфары. 2-е изд., испр. и доп. М., 1976. 207 с.
12. Попов А. А., Выродов В. А. Изомеризационные превращения пинена в присутствии активированной двуокиси титана. — Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1979, № 6, с. 18—20.