

В. Л. Флейшер, ст. преподаватель; А. И. Ламоткин, доцент;
О. Н. Кучинская, студентка; С. С. Хасцкая, студентка

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ИЗОБОРНЕОЛА

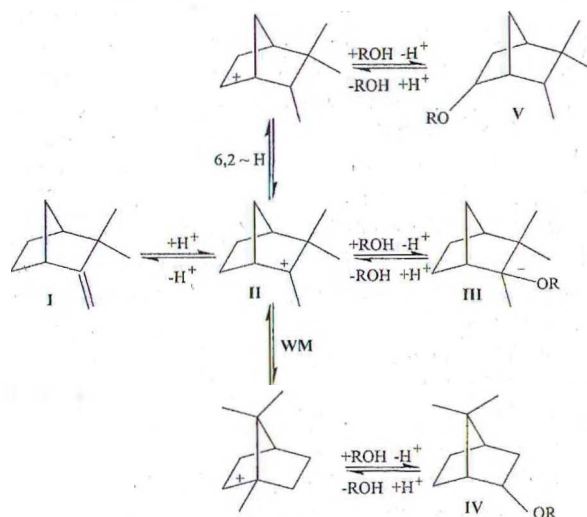
The purpose of the given work is the research of process and development of the technological scheme of reception of isoborneol ethers and esters. During carrying out of researches the syntheses of isoborneol esters are fulfilled, the dynamics of isoborneol esters formation is investigated at interaction of camphen with alcohols and carbonic acids at the presence of catalyst «Fiban-1» and sulfuric acid; the graphic dependences which allow to define qualitative and quantitative structure of reactionary weight during course of reaction under the given conditions are received and also the optimum conditions for the reception of the maximal output of isoborneol ethers and esters.

Введение. В Республике Беларусь одним из перспективных видов сырья для получения новых душистых веществ является скипидар, состоящий в основном из монотерпеновых углеводородов $C_{10}H_{16}$, используемый в настоящее время в качестве растворителя для лакокрасочных материалов. Однако с развитием знаний о химическом составе скипидара и появлением новых технологических возможностей целесообразным и экономически выгодным является использование индивидуальных соединений в качестве полноценного, экологически чистого и возобновляемого сырья для химической промышленности.

Входящий в состав скипидара камфен обладает реакционноспособной мостиковой циклической структурой с двойной связью, сравнительно легко в присутствии катализаторов вступает в разнообразные реакции. Это широко используется при получении различных продуктов на основе скипидара. Одним из недостаточно изученных процессов является кислотно-катализируемое взаимодействие камфена с карбоновыми кислотами и спиртами, в результате чего образуются кислородсодержащие производные монотерпеновых углеводородов, которые могут быть использованы в качестве душистых веществ в парфюмерных композициях, отдушках и моющих средствах. Поэтому исследования в области кислотно-катализируемого взаимодействия камфена со спиртами и карбоновыми кислотами с получением соответствующих эфиров являются актуальными.

В настоящее время самым распространенным методом получения как простых, так и сложных эфиров изоборнеола является взаимодействие камфена со спиртами или кислотами соответственно в присутствии кислых катализаторов.

Алкоксилирование, как и другие реакции электрофильного присоединения к камфену, протекает с образованием интермедиатного классического карбокатиона [1]. Происходящие превращения приведены на схеме.



Взаимопревращения интермедиатных карбокатионов осуществляются через образование переходных состояний, которые представляют собой карбокатионы мостикового типа. На первой стадии происходит взаимодействие камфена I с катализатором с образованием камфилкарбоний-иона классического типа II. Последний, претерпевая перегруппировку Вагнера – Мейервейна и присоединяя спирт, образует соответствующий эфир изоборнеола IV. Кроме этого основного направления протекают реакции, приводящие к образованию небольших количеств побочных продуктов.

Во-первых, карбокатион II, не подвергаясь перегруппировке, может присоединять спирт с образованием эфира камфенгидрата III. Во-вторых, в результате 2,6-гидридного сдвига в классическом карбокатионе II и последующей реакции со спиртом образуется эфир псевдоборнеола V.

Синтез можно осуществлять в среде растворителей, таких как бензол, толуол, способствующих снижению температуры реакции и более мягкому протеканию процесса, что ведет к уменьшению нежелательных побочных продуктов, образующихся при проведении алкоксилирования в отсутствие растворителя.

Основные работы по получению природных душистых веществ, в частности эфиров борнеола и изоборнеола, принадлежат сотрудникам

лаборатории ВНИИСНДВ [2]. Ими получен ряд простых эфиров изоборнеола. В качестве спиртов были использованы: 2-этилгексанол, пинаколинол, циклопентанол, пропандиол-1,2, 2-метилпропандиол-1,3, бутандиол-1,4, этиленгликоль, метилцеллозольв, этилцеллозольв, изопропилцеллозольв, третбутилцеллозольв. Синтез осуществляли при мольном соотношении камфена и спиртов 1 : (2–3,6). В качестве катализатора применяли катиониты КУ-23, КУ-28, серную кислоту и трехфтористый бор (BF₃).

Важным классом производных изоборнеола являются сложные эфиры. Самые распространенные способы получения сложных эфиров изоборнеола – из α -пинена и через камфен [3–4]. При получении изоборнилацетата пиненовым способом на первом этапе проводят изомеризацию α -пинена в камфен в присутствии титанового катализатора при температуре 130–160°C, на втором этапе добавляют уксусную кислоту, смесь декантируют и органический слой подвергают воздействию концентрированной серной кислоты при температуре 30–50°C. Реакцию считают оконченной, когда степень превращения камфена составляет 70%. Полученный продукт промывают, нейтрализуют от серной кислоты и подвергают вакуумной ректификации. При получении изоборнилацетата вторым способом к камфену добавляют уксусную кислоту и ацелируют в присутствии сильноокислотного катализатора (серная кислота или сильноокислая ионообменная смола) при температуре 40–95°C. Выделение готового продукта осуществляют аналогичным способом.

Из обзора литературы можно сделать вывод, что, во-первых, эфиры борнеола являются достаточно изученными соединениями в плане проведения синтеза, во-вторых, основная литература по синтезу эфиров представлена иностранными патентами, что говорит о недостаточном интересе отечественных ученых. Поэтому целью настоящей работы является отработка синтеза простых и сложных эфиров изоборнеола, исследование зависимостей изменения концентрации исходных веществ и конечных продуктов в ходе протекания реакции. В дальнейшем предполагается проведение анализа запаха полученных эфиров с целью определения области их применения.

Основная часть. При выполнении данной работы для анализа исходных веществ и продуктов реакции использовался метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ проводился на хроматографе Цвет-800 с пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографического анализа: капиллярная колонка – из нержавеющей стали; длина – 60 м; внутренний диаметр – 0,33 мм; неподвижная фаза – OV-101; температура термостата колонки – 130–150°C, испарителя – 270°C, переходной камеры – 200°C.

Скорость газа-носителя (азот) – 45 мл/мин, водорода – 28 мл/мин, воздуха – 145 мл/мин. Избыточное давление на входе в колонку – 0,5 атм.

В качестве исходных веществ использовали: камфен, спирты (изопропанол, аллиловый, бутанол, изоамиловый), карбоновые кислоты (изовалериановую, капроновую). Синтез простых эфиров изоборнеола осуществляли в среде бензола в присутствии катализатора «Фибан-1» – волокнистого катионита; для сложных эфиров применяли в качестве катализатора серную кислоту.

Для получения простых эфиров изоборнеола использовали следующую методику. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 12 г камфена и растворяли его в 25 мл растворителя (бензол). Далее добавляли 2-молярный избыток спирта и прописывали начальную хроматограмму смеси, из которой определяли исходные концентрации компонентов, затем добавляли каталитическое количество катализатора (1% от массы камфена). Проведение данной реакции в среде растворителя способствует хорошему перемешиванию реагирующих компонентов.

Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной массы и определяли количество камфена и спирта, израсходованных в реакции, и количество образовавшегося эфира на данный момент времени. Реакцию вели до замедления накопления эфира, т. е. до приближения химического равновесия. По окончании реакции под вакуумом при остаточном давлении 10 мм рт. ст. отгоняли растворитель и непрореагировавшие исходные вещества.

Получение сложных эфиров изоборнеола осуществляли следующим образом. В круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником, помещали 12 г камфена и 1,5-молярный избыток карбоновой кислоты. Затем добавляли серную кислоту (10% от массы камфена). Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной массы, нейтрализовали 10%-ным раствором соды, тщательно промывали водой, сушили хлористым кальцием и с помощью ГЖХ определяли количество камфена образовавшегося эфира. По окончании процесса нейтрализованную, промытую и осушенную реакционную смесь подвергали разгонке под вакуумом при остаточном давлении 10 мм рт. ст.

Все полученные эфиры изоборнеола выделены и охарактеризованы. Физико-химические показатели эфиров приведены в таблице. По результатам проведенных экспериментов были построены графические зависимости изменения концентраций исходных веществ и конечных продуктов от продолжительности реакции при взаимодействии камфена со спиртами (рис. 1) и карбоновыми кислотами (рис. 2)

Физико-химические показатели эфиров изоборнеола

Эфир изоборнеола	Выход эфира, %	Массовая доля основного вещества (ГЖХ), %	Температура кипения, °С / Давление, мм рт. ст.	Показатель преломления при 20°С, n_d^{20}
Изопропиловый	11	96,6	84–85 / 10	1,4538
Аллиловый	58	97,1	138–140 / 10	1,4726
Бутиловый	30	97,5	118–120 / 15	1,4592
Изоамиловый	54	97,2	128–130 / 14	1,4667
Ацетат	63	96,9	101–103 / 13	1,4637
Бутират	51	97,7	96–98 / 12	1,4658
Изовалерат	90	98,2	145–148 / 13	1,4632
Капронат	60	98,1	146–150 / 14	1,4652

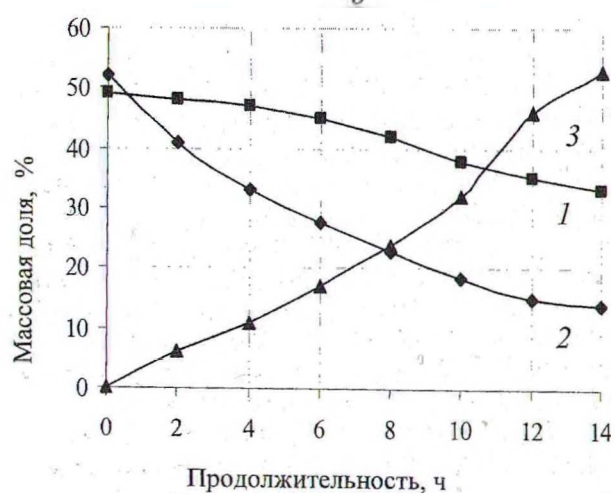
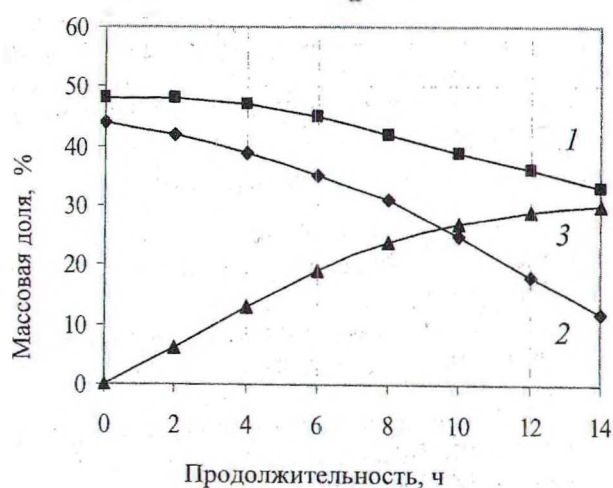
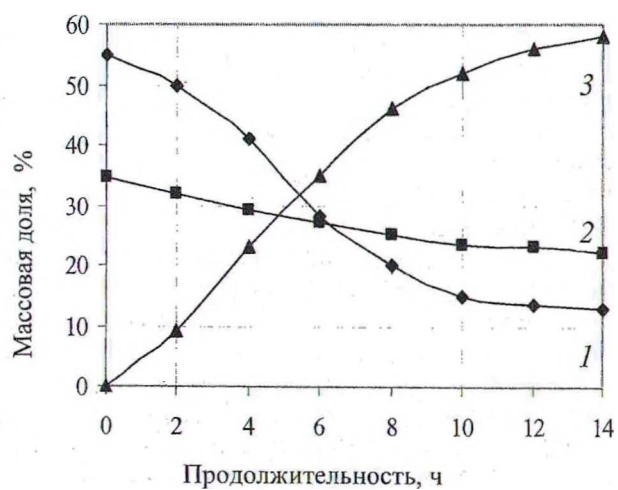
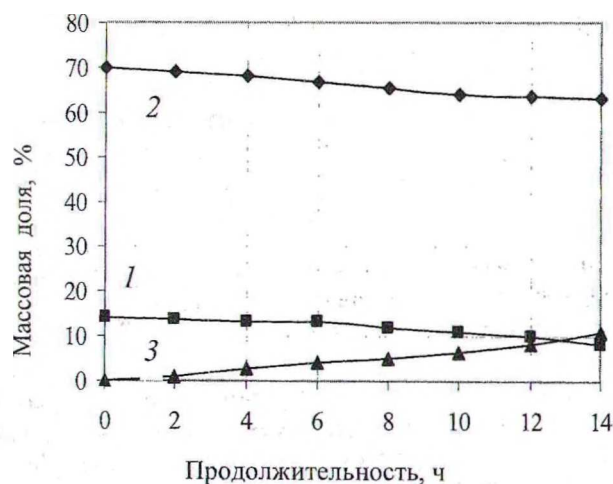


Рис. 1. Динамика образования простых эфиров изоборнеола (3) при взаимодействии камфена (1) со спиртами (2): а – изопропиловый; б – аллиловый; в – бутиловый; г – изоамиловый эфир

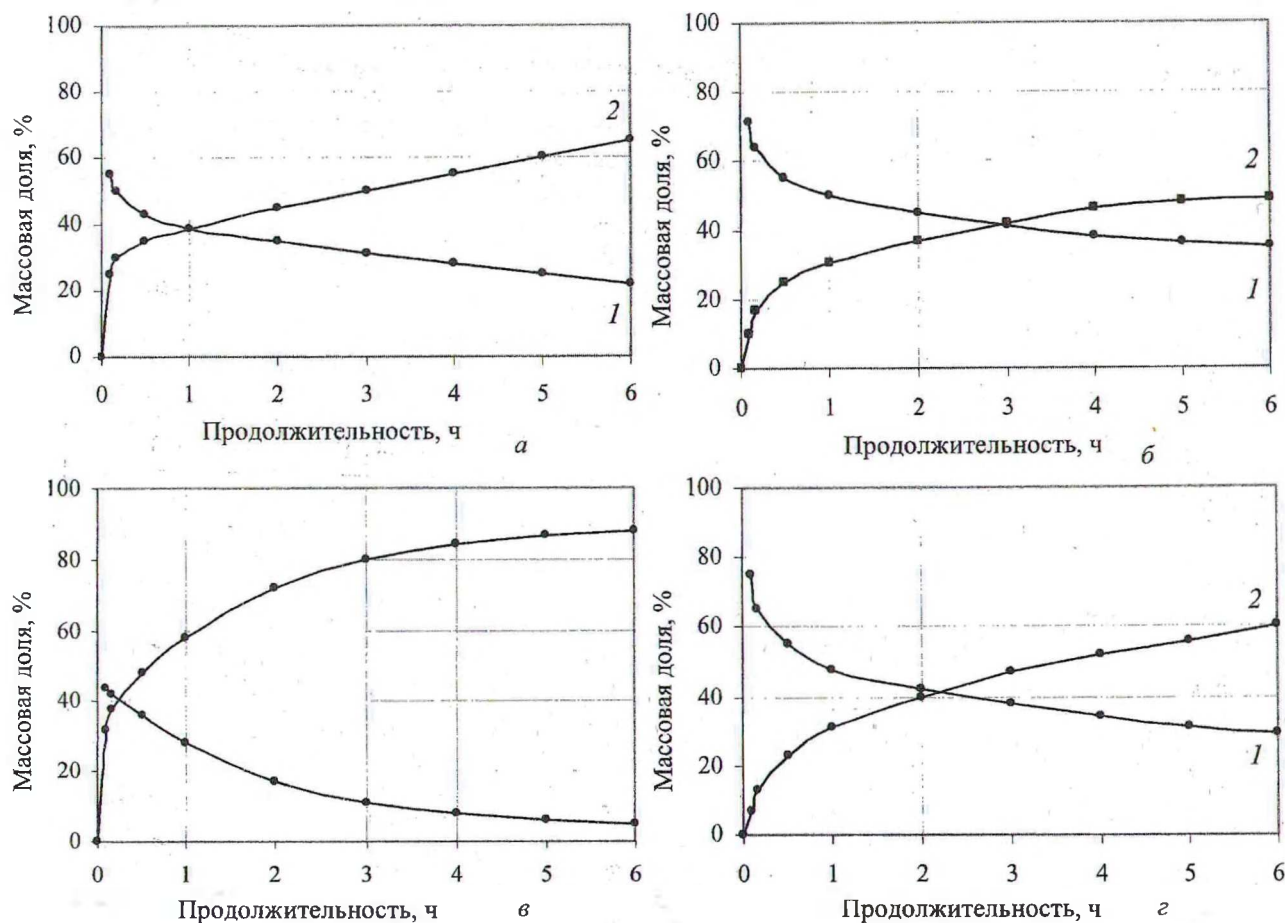


Рис. 2. Динамика образования сложных эфиров изоборнеола (2) при взаимодействии камфена (1) с карбоновыми кислотами: а – изоборнилацетата; б – изоборнилбутирата; в – изоборнилизвалерата; г – изоборнилкапроната

Из рис. 1 видно, что массовая доля алкилизоборнилового эфира в реакционной смеси повышается с ростом числа метиленовых групп в углеводородной цепи молекулы насыщенного алифатического спирта в такой последовательности: $C_3 < C_4 < C_5$. Этот факт может быть объяснен с позиций нуклеофильности атома кислорода в молекуле спирта, который участвует в процессе переноса протонов катализатора. Известно, что индукционный эффект затухает у четвертого атома углерода в цепочке атомов.

При исследовании процесса взаимодействия камфена с карбоновыми кислотами не наблюдается явной закономерности накопления эфиров от свойств карбоновой кислоты, поэтому можно сделать вывод, что при данных условиях выход эфира не зависит от силы кислоты и от длины ее углеродного скелета. Однако использование изовалериановой кислоты по сравнению с другими кислотами позволяет получить более высокий выход изоборнилизвалерата, достигающий за 6 ч более 90%.

Заключение. Таким образом, проведена работа по исследованию динамики образова-

ния изоборниловых эфиров при взаимодействии камфена со спиртами и карбоновыми кислотами в присутствии катионита «Фибан-1». Полученные графические зависимости позволяют определить качественный и количественный состав реакционной массы в ходе протекания реакции при данных условиях и оптимальные условия для получения максимального выхода изоборниловых эфиров.

Литература

1. Рудаков, Г. В. Химия и технология камфоры / Г. В. Рудаков. – М.: Лесная пром-сть, 1976. – 207 с.
2. Простые эфиры изоборнеола / А. И. Платова [и др.] // Пищевая пром-сть. – 1990. – Вып. 5. – С. 59.
3. Способ получения изоборнилацетата: а. с. 30839 НРБ, МКИ С 07 С 69/14. / К. Р. Господинов, М. М. Неделчев, Г. Е. Илиева. – № 48336; заявл. 01.07.1980; опубл. 25.09.1981.
4. Тищенко, В. Е. О превращении камфена в уксусный и муравьиный эфир изоборнеола / В. Е. Тищенко, Г. А. Рудаков // ЖПХ. – 1964. – Т. 7. – С. 369–372.