

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\alpha$ -ТЕРПИНЕНА И ИЗОТЕРПИНОЛЕНА

## С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Б.А.Гурьян, Т.А.Николаева, Г.Х.Ивашкевич, А.И.Ламоткин

Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова,

г.Минск

Известно, что в диеновый синтез способны вступать лишь диеновые углеводороды, обладающие компланарно-присоединным расположением двойных связей, или такие диены, у которых в момент реакции может возникнуть такая конформация. Эта реакция широко используется в химии терпеноидов для идентификации и установления строения терпенов. Присоединение малеинового ангидрида к различным терпеновым углеводородам изучали многие авторы. Установлено, что эта реакция приводит к образованию ряда кристаллических продуктов неустановленного состава и структуры. Неясен также механизм взаимодействия.

С  $\alpha$ -терпиненом малеиновый ангидрид образует бициклический продукт по реакции Дильса-Альдера, с другими терпеновыми углеводородами происходит взаимодействие с образованием замещенных производных янтарной кислоты.

Мы изучали взаимодействие  $\alpha$ -терпинена и изотерпинолена с малеиновым ангидридом. Исследование проводили как импульсным хроматографическим методом, так и методом отбора проб с последующим анализом продуктов реакции. При импульсном хроматографическом методе исследования кинетики данных реакций в качестве растворителя малеинового ангидрида и неподвижной фазы использовали диэтиленгликольсукцинат. Данным методом определена энергия активации реакции, которая для  $\alpha$ -терпинена составила 62,85 кДж/моль\*град. Показано, что взаимодействие  $\alpha$ -терпинена и

изотерпинолена с малеиновым ангидридом в условиях эксперимента на сопровождается их изомеризацией.

Продукт взаимодействия малеинового ангидрида и  $\alpha$ -терпинена представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления  $64-65^{\circ}\text{C}$ , что соответствует литературным источникам. Молекулярная масса аддукта  $\alpha$ -терпинена определена масспектрометрически и составляет 234, что соответствует эквимолекулярному присоединению компонентов реакции. Однако кислотное число, определенное потенциометрическим титрованием, соответствует наличию одной карбоксильной группы. Исследованиями найдено, что при омылении аддукта  $\alpha$ -терпинена образуется лактонокислота.

Изотерпинолен в условиях реакции образует олигомерный продукт с молекулярной массой 604, что соответствует присоединению двух молей малеинового ангидрида к трем молям изотерпинолена. Установлено, что в реакцию вступает изопропилиденовая группа изотерпинолена. При определении кислотного числа аддукта изотерпинолена получены результаты, которые меньше расчетного значения в два раза.

На основании полученных данных следует, что малеиновый ангидрид взаимодействует с терпеновыми углеводородами, содержащими как цисоидные, так и трансидные двойные связи. Специфической реакцией для определения цисоидных двойных связей терпеноидов является реакция взаимодействия с *p*-бензохиноном, приводящая к образованию кристаллических продуктов с характерной температурой плавления.

Изучение реакции малеинового ангидрида с моно- и бициклическими терпеновыми углеводородами представляет практический интерес. В результате этого взаимодействия образуются олигомерные карбоновые кислоты, которые могут быть использованы как

пленкообразователи и как модификаторы лакокрасочных материалов.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

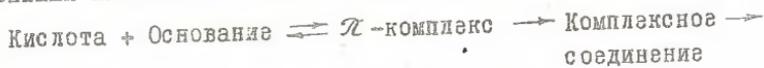
Ю. П. Ключев

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова,  
г. Минск

Кислотный катализ в химии терпенов, как и в органической химии приобрел большое значение. В литературе имеются многочисленные сообщения, посвященные этому вопросу. В настоящее время активным началом катализа по мнению большинства авторов является ион карбония. Встречаются и другие мнения.

В проводимой нами работе за основу взято положение, что каждому акту катализа предшествует взаимодействие реагента и катализатора. Этот процесс идет по типу кислотно-основного взаимодействия, где в качестве кислоты выступает катализатор, а роль основания играет реагент. Катализатор может быть кислотой или ионом карбония, тогда как реагент будучи углеводородом (в нашем случае - терпен) является слабым основанием.

В соответствии с основными взглядами взаимодействие между протонными кислотами и основаниями можно описать схемой:



Каждая из приведенных выше стадий процесса может служить исходной для изомеризации и полимеризации терпена.

В проведенных нами исследованиях установлено, что продук-