

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРПИНОЛЕНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В начале XX в. А.Г.Гурвич [1] открыл реакцию каталитической изомеризации и полимеризации непредельных углеводородов в присутствии природных алюмосиликатных катализаторов. Эта реакция в настоящее время используется в нефтяной и химической промышленности, а химизм происходящих процессов широко изучается.

Исследование изомеризационных превращений терпеновых углеводородов в присутствии алюмосиликатных и других кислотных катализаторов представляет значительный интерес и для лесохимической промышленности.

Особенно большое внимание было уделено изучению изомеризационных превращений α -пинена, так как последний является основным сырьем для получения синтетической камфары. Изомеризационным превращениям других терпенов, и в частности терпинолена, под действием кислотных катализаторов также было уделено соответствующее внимание.

Ю.Ватенабе [4] исследовал изомеризацию терпинолена в присутствии водных растворов серной кислоты. В составе продуктов реакции он нашел α - и γ -терпинены, *n*-цимол, терпеновые спирты и полимеры. На основании полученных данных Ватенабе установил, что терпеновые углеводороды, имеющие одну экзоциклическую двойную C=C-связь, менее устойчивы, чем терпены, имеющие эндоциклическую двойную C=C-связь.

Изомеризационное превращение терпинолена под действием метатитановой кислоты изучал Г.А.Рудаков [2]. Он установил, что терпинолен в присутствии метатитановой кислоты превращается в сложную смесь, состоящую из α - и γ -терпиненов, дипентена, *n*-цимола, *n*-ментена-3 и полимеров. Присутствие в изомеризате дипентена позволило Рудакову впервые установить, что изомеризация дипентена в присутствии кислотных катализаторов является реакцией обратимой.

И.И.Бардышев с сотрудниками [3] изучали изомеризацию терпинолена в присутствии основного катализатора *N*-литийэтилендиамина. Они установили, что терпинолен под действием *N*-литийэтилендиамина превращается в α - и γ -терпинены и *n*-цимол.

Как видно из вышеизложенного, изомеризационные превращения терпинолена в присутствии кислотных катализаторов до сих пор изучены недостаточно. В настоящей работе, используя современные методы анализа сложных органических смесей, мы попытались изучить состав продуктов изомеризации терпинолена в присутствии ортофосфорной кислоты.

Исходный терпинолен выделили из катализата, полученного путем изомеризации дипентена в присутствии 10% ортофосфорной кислоты. Вначале катализат дипентена разгонялся на ректификационной колонне эффективностью 35 т. т. (остаточное давление 12-15 мм рт. ст.).

Выделенные фракции, содержащие не менее 50% терпинолена (содержание терпинолена во фракциях определялось при помощи ГЖХ), были сгруппированы и повторно разогнаны на ректификационной колонке эффективностью 90 т. т. (остаточное давление 12-14 мм рт. ст.). Путем двукратной ректификации из изомеризата дипентена удалось выделить 126 г терпинолена со следующими физико-химическими константами: $T_{кип} 182^{\circ}C$, $n_D^{20} 1,4860$, $d_4^{20} 0,8635$, $[\alpha]_D^{20} 0,0$. Исходный терпинолен был охарактеризован через тетрабромид, который имел $T_{пл} 116^{\circ}C$. В качестве катализатора использовали ортофосфорную кислоту концентрацией, близкой к 100%. Концентрированную ортофосфорную кислоту получали из выпускаемой промышленностью 85%-ной ортофосфорной кислоты марки ч. д. а. путем отгонки воды при температуре в кубе $105-110^{\circ}C$ и остаточном давлении 4 мм рт. ст. После отгонки воды, по мере охлаждения, кислота закристаллизовывалась. В качестве катализатора использовали кислоту с удельным весом не ниже 1,872. Перед началом опыта кислоту расплавляли и наносили на березовый активированный уголь, который применяли в качестве носителя катализатора. Предварительно БАУ высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре $105^{\circ}C$. Реакцию изомеризации проводили в колбе с обратным холодильником. Для поддержания требуемой температуры реактор помещали в ультратермостат. Реакция осуществлялась в среде инертного газа, в качестве которого использовался сухой углекислый газ.

Для изучения состава и свойств продуктов, образующихся при изомеризации терпинолена в присутствии ортофосфорной кислоты, провели укрупненный опыт. Для этой цели взяли: 120 г терпинолена, 12 г ортофосфорной кислоты и 24 г березового активированного угля. Температура реакции равнялась $60^{\circ}C$. Контроль за ходом реакции осуществляли путем отбора проб и опре-

деления коэффициента преломления реакционной смеси. Опыт был остановлен при коэффициенте преломления реакционной смеси 1,4970. По окончании опыта продукты реакции отделили от катализатора и разогнали путем простой перегонки при остаточном давлении 10–12 мм рт. ст. В результате разгонки получили: изомерных веществ – 56,3 г (46,9%), полимеров – 58,9 г (49,1%). Потери составили 4,8 г (4,0%).

Для выделения индивидуальных веществ изомерные вещества разогнали на ректификационной колонке эффективностью 90 т.г. (остаточное давление 12–14 мм рт. ст.). График разгонки представлен рис. 1.

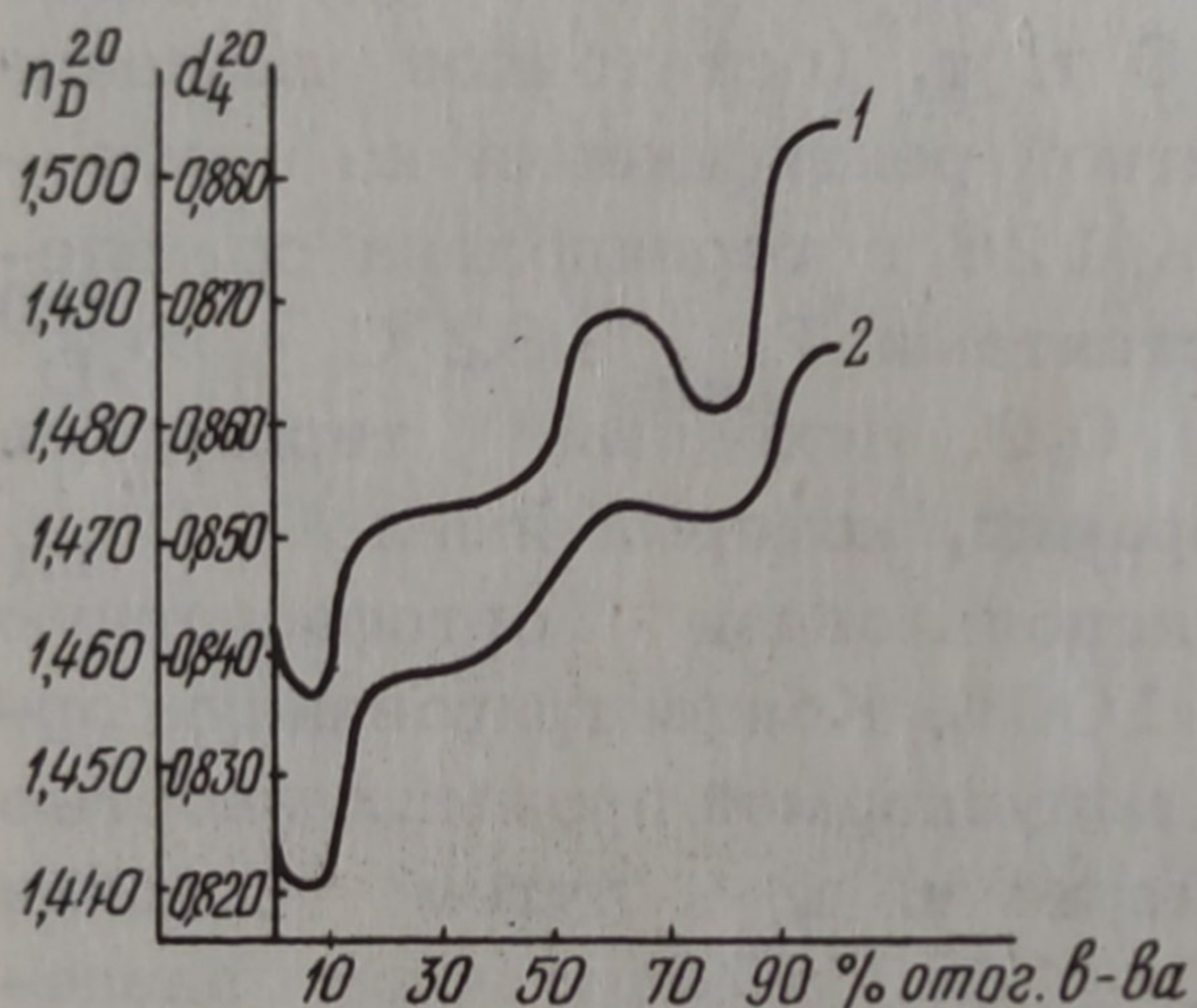


Рис. 1. График разгонки изомерных веществ:

1 – коэффициент преломления; 2 – удельный вес.

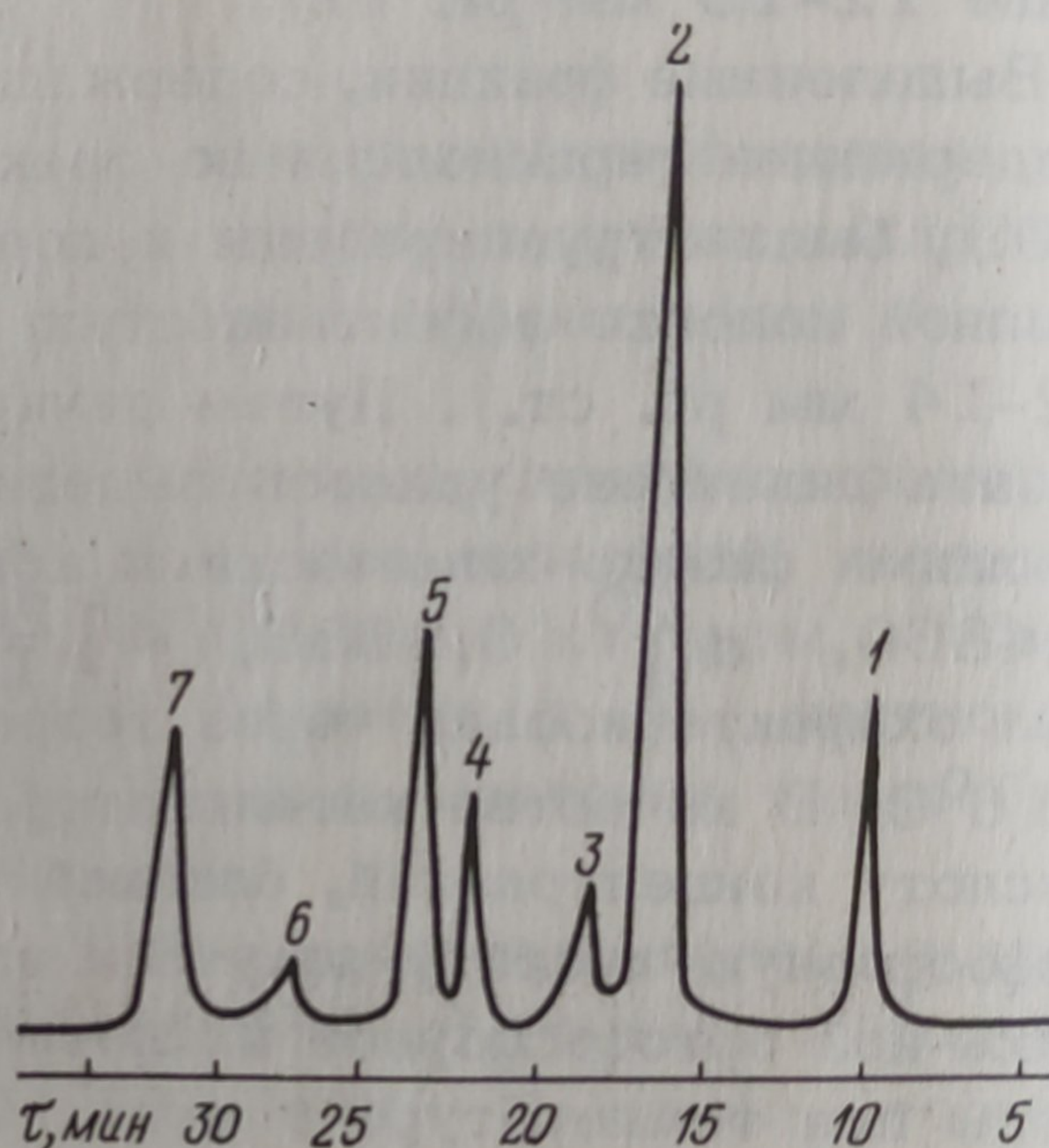


Рис. 2. Хроматограмма изомерных веществ терпинолена:

1 – β -ментен-3; 2 – α -терпинен; 3 – дипентен; 4 – γ -терпинен; 5 – β -цимол; 6 – терпинолен; 7 – изотерпинолен.

Сравнивая литературные и физико-химические константы выделенных фракций, предположили, что изомерные вещества в основном содержат: β -ментен-3, α -терпинен, β -цимол, γ -терпинен и изотерпинолен. Это было подтверждено получением кристаллических производных выделенных углеводородов (табл. 1).

Присутствие в реакционной смеси данных веществ было доказано при помощи газожидкостной хроматографии – методом подсадок. В хроматограф вводили чистые вещества вместе с исследуемыми фракциями, что приводило к возрастанию пиков соответствующих веществ. Хроматограмма изомерных веществ отражена на рис. 2. Хроматограмму изомерных веществ сняли на хроматографе марки ХТ-63. Условия анализа: длина колонки 4,5

Таблица 1. Свойства выделенных углеводородов

Выделенный углеводород	Физические константы				Полученные производные	Т _{пл} полученных производных, °C
	Т _{кип} , °C при 760 мм рт.ст	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$		
n-ментен-3	169,0	0,8190	1,4570	+0,4	Нитрозохлорид	127,0
α -терпинен	173,5	0,8417	1,4770	+1,6	Аддукт α -терпинена	65,0
n-цимол	178,0	0,8548	1,4900	0,0	n-оксиизопропилбензойная кислота	157,0
γ -терпинен	179,5	0,8492	1,4775	0,0	Нитрозат	116,0
Изотерпинолен	185,5	0,8660	1,5060	0,0	Нитрозит	110,0

м, температура 125°C, жидкая фаза – полиэтиленгликольадипат (20% от веса твердого носителя). В качестве твердого носителя использовали хромосорб W (80–100 меш.). Как видно из рис. 2, изомерные вещества, помимо n-ментена-3, α - и γ -терпиненов, n-цимола и изотерпинолена, содержат небольшое количество дипентена и непрореагировавшего терпинолена. Присутствие в изомеризате дипентена дополнительно подтверждает то, что изомеризация дипентена в присутствии кислотных катализаторов является реакцией обратимой.

Химизм образования изомерных веществ можно объяснить при помощи карбонийионного механизма (рис. 3). Как видно из рисунка, терпинолен, присоединяя протон катализатора, превращается в карбоний-ион (I), который легко перегруппировывается в карбоний-ион (II). Карбоний-ион (I), отдавая протон, может превращаться в дипентен, а карбоний-ион (II), отдавая протон, превращается в α - и γ -терпинены. Получение изотерпинолена можно также объяснить тем, что терпинолен способен образовывать карбоний-ион (III) с последующим превращением его в изотерпинолен, n-цимол и n-ментен-3 – сопряженным гидрированием и дегидрированием α - и γ -терпиненов.

Полимерные вещества, полученные при действии ортофосфорной кислоты на терпинолен, были разогнаны из колбы Вюрца

*

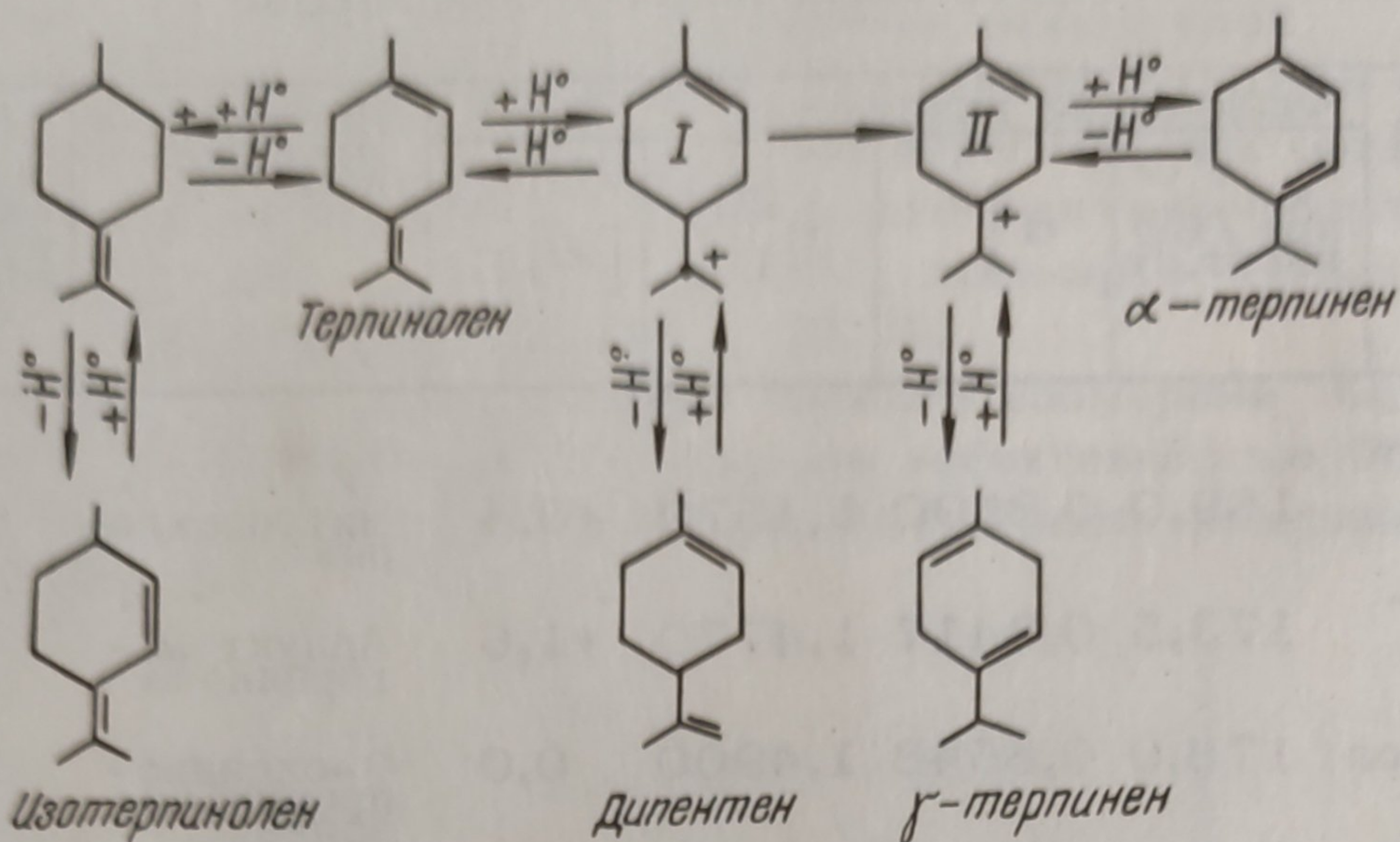


Рис. 3. Схема карбонийионного механизма изомеризации терпинолена в присутствии ортофосфорной кислоты.

при температуре $160-180^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 5 мм рт. ст. В результате разгонки получили 93,5% димерных веществ и 6,5% - полимерных со степенью полимеризации выше 2. Выделенные димерные вещества имели следующие физико-химические константы: n_D^{20} 1,5190; d_4^{20} 0,9380; количество двойных связей 2,66; молекулярный вес 284. Для димерных веществ сняли спектр поглощения в ультрафиолетовой области длин волн, который имел $\max \lg \epsilon = 4,02, 3,95, 3,98$ при $\lambda = 305, 290, 280$ нм.

Итак, в работе изучена изомеризация терпинолена в присутствии ортофосфорной кислоты, нанесенной на березовый активированный уголь. В составе изомерных веществ найдены: п-ментен-3, α - и γ -терпинены, п-цимол, дипентен, терпинолен и изотерпинолен.

Предложен химизм изомеризации терпинолена в присутствии ортофосфорной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. Гурвич А.Г. О действии фторидовой земли на ненасыщенные соединения. - ЖРФХО, 1915, 47, № 4, с. 126-130.
2. Рудаков Г.А., Шестаева М.М. Изомеризационные превращения терпинолена в присутствии титановой кислоты. - ЖОХ, 1959, 29, № 6, с. 2096-2100.
3. Бардышев И.И., Лойко Ж.Ф., Попова Л.А. Изомеризационные превращения терпинолена и дипентена в присутствии N-литийэтилендиамина. - Изв. АН БССР.

Сер. хим. наук, 1971, № 6, с. 110-112. 4. Vatenabe U.
Isomerization of pinene and other terpenes with solution
acid. - J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec. 1962,
65, p. 1572-1573.