

УДК 66.062.224

А.И.Ламоткин, Ю.П.Клюев,
канд-ты хим. наук (БТИ)

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α -ТЕРПИНЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ,
НАНЕСЕННОЙ НА БЕРЕЗОВЫЙ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

Общеизвестно, что терпеновые углеводороды в присутствии кислотных катализаторов легко подвергаются изомеризации, полимеризации и диспропорционированию. Эти реакции лежат в основе получения душистых веществ, синтетической камфары, гербицидов, инсектицидов, пластификаторов и других ценных продуктов. В связи с этим вопросу изомеризации терпеновых углеводородов в литературе уделено большое внимание.

7 Зак. 5861

Из моноциклических терпеновых углеводородов достаточно глубоко изучены каталитические превращения дипентена, как наиболее распространенного и часто встречающегося в природе терпеноида. Согласно литературным данным [1-3], известно, что дипентен в результате химических превращений в присутствии кислотных катализаторов превращается в сложную смесь веществ, содержащую: α - и γ -терпинены, терпинолен, изотерпинолен, п-цимол, п-ментены и полимеры. Причем содержание отдельных компонентов в смеси зависит от условий проведения реакций, а также от природы применяемых катализаторов.

Большинство исследователей изомеризацию дипентена в присутствии кислотных катализаторов объясняют при помощи карбокатионного механизма по схеме 1.

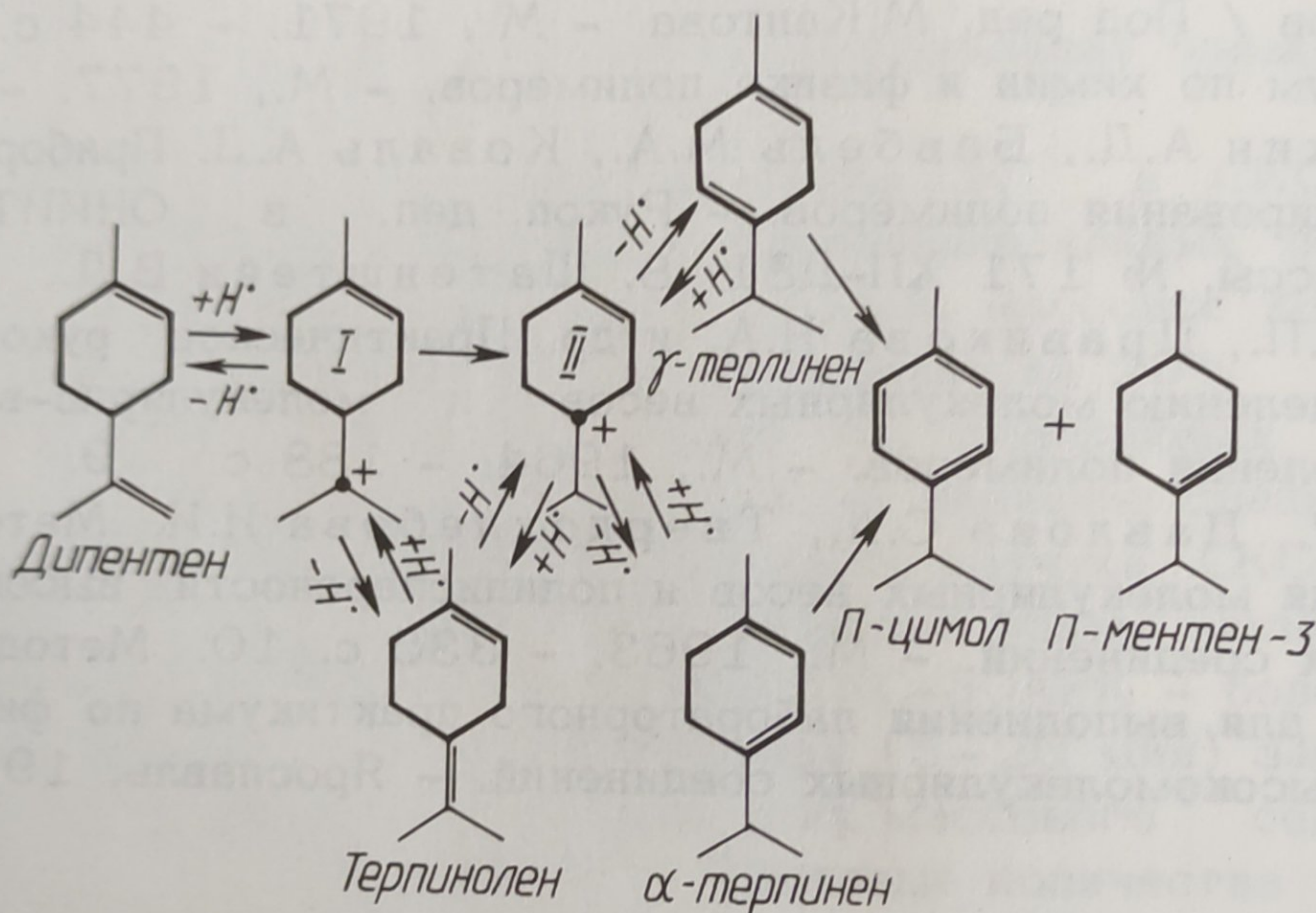


Схема 1.

Согласно приведенной схеме, дипентен, присоединяя протон кислоты, превращается в п-ментакарбониевый ион-8 [1]. При отщеплении протона от п-ментакарбониевого иона-8 образуется терпинолен. п-ментакарбониевый ион-8 легко изомеризуется в п-ментакарбониевый ион-4 (II), который при отщеплении протона превращается в α - и γ -терпинены. При отщеплении протона от ментакарбониевого иона-4 также может образовываться терпинолен.

Наряду с изомеризационными превращениями дипентена протекает реакция перераспределения водорода в α - и γ -терпиненах с образованием п-цимола и п-ментена-3.

Рудакову с сотрудниками [4] впервые удалось экспериментальным путем установить, что изомеризация дипентена в терпинолен является обратимой реакцией. До сих пор остается от-

крытым вопрос, является ли обратимой реакция изомеризации дипентена в α -терпинен. Настоящая работа и была посвящена выяснению данного вопроса.

Исходный α -терпинен получали следующим образом. Вначале провели изомеризацию дипентена в присутствии ортофосфорной кислоты. Затем полученный изомеризат, содержащий около 30% α -терпинена, был подвергнут двукратной разгонке. Вначале изомеризат разогнали на ректификационной колонне эффективностью 35 т. т. при остаточном давлении 16–20 гПа. Выделенные, таким образом, фракции, содержащие не менее 70% α -терпинена, были объединены и повторно разогнаны на ректификационной колонне эффективностью 90 т. т. при остаточном давлении 12–14 гПа. Путем двукратной ректификации изомеризата дипентена удалось выделить хроматографически чистый α -терпинен, который имел следующие физико-химические константы: $T_{\text{кип}}$ 173 °C при 1013 гПа; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 0,8370; иодное число 374. Также по методике [5] получили нитрозит, который имел т. пл. 157 °C, соответствующую, по литературным данным [5], т. пл. нитрозита α -терпинена. Методика приготовления катализатора (H_3PO_4 на угле) описана нами ранее [6].

Изомеризацию α -терпинена проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником и термометром. Для поддержания нужной температуры колбу помещали в ультратермостат. Реакцию осуществляли в среде инертного газа (CO_2).

Соотношение взятых для опыта веществ составляло: α -терпинен – 120 г; катализатор – 18 г (H_3PO_4 – 6 г; уголь 12 г). Изомеризацию α -терпинена проводили при температуре 80 °C.

Реакция контролировалась путем отбора проб и определения коэффициента преломления реакционной смеси. По достижении коэффициента преломления реакционной смеси, равного 1,4960, реакцию прервали и продукты реакции были отделены от катализатора. Полученный полимеризат был разогнан из колбы Вюрца под вакуумом 14 гПа. В результате разгонки получено изомерных веществ 72,4 г, продуктов полимеризации – 30,4 г.

Выделенные изомерные вещества дважды разгоняли на ректификационной колонне 90 т. т. при остаточном давлении 16–20 гПа. После первой разгонки фракции с близкими физико-химическими константами объединили и отдельно разогнали на той же ректификационной колонне. Некоторые фракции, содержащие n -цимол, были дополнительно очищены методом вытеснительной хроматографии на окиси алюминия II степени активности. Соотношение адсорбента к адсорбату составляло 20:1. Вытеснителем служил этиловый спирт. Идентификацию выделенных изомер-

ных веществ проводили при помощи газожидкостной хроматографии, а также получением характерных кристаллических производных.

Хроматограмму изомерных веществ сняли на хроматографе марки "ЛХМ-72А" при следующих условиях: жидкая фаза полиэтиленгликольадипат (20% от веса твердого носителя); твердый носитель хромосорб W (80-100 меш); температура в колонке - 125°C , скорость газа-носителя (гелий) - 60 мл/мин; длина колонки 4,0 м.

Хроматограмма изомерных веществ α -терпинена представлена на рис. 1. Как видно из схемы, изомерные вещества α -терпинена содержат семь индивидуальных веществ. Путем подсажек заведомо чистых веществ и установления времени удерживания изомерных веществ в их составе были обнаружены: *n*-ментен-3, α -терпинен, дипентен, *n*-цимол, α -терпинен, терпинолен и изотерпинолен. Ниже приводятся некоторые физико-химические константы наиболее чистых фракций выделенных углеводородов:

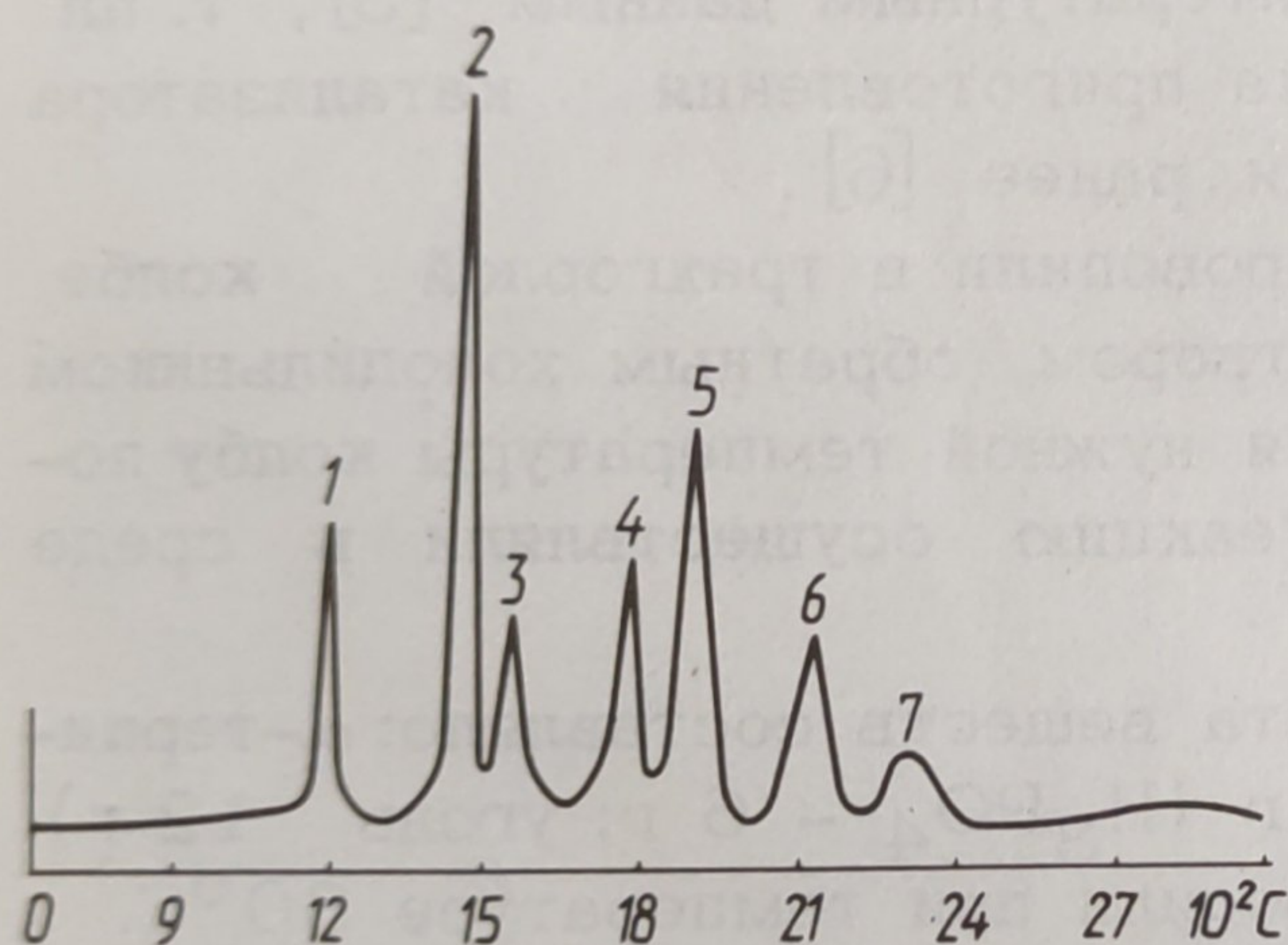


Рис. 1. Хроматограмма мономерных веществ изомеризации α -терпинена в присутствии ортофосфорной кислоты: 1 - *n*-ментен-3; 2 - α -терпинен; 3 - дипентен; 4 - *n*-цимол; 5 - γ -терпинен; 6 - терпинолен; 7 - изотерпинолен.

n-ментен-3 составляет 10,9% смеси. Наиболее чистая фракция *n*-ментен-3 имела: $T_{\text{кип}}$ $169,6^{\circ}\text{C}$ (1013 гПа); n_{D}^{20} 1,4578; d_4^{20} 0,8210; $[\alpha]_{\text{D}}$ - 0,4; иодное число 220. Для *n*-ментен-3 получен нитрозохлорид (выход 48%) с т. пл. 129°C ;

α -терпинен - в смеси 34,7%. Наиболее чистая фракция α -терпинена имела: $T_{\text{кип}}$ 173°C (1013 гПа); n_{D}^{20} 1,4760; d_4^{20} 0,8370; $[\alpha]_{\text{D}}$ 0,0; иодное число 374. Для α -терпинена был получен нитрозит (выход 32%) с т. пл. 157°C ;

n-цимол - в смеси 10,2%. Наиболее чистая фракция имела: $T_{\text{кип}}$ $178,5^{\circ}\text{C}$ (1013 гПа); n_{D}^{20} 1,4885; d_4^{20} 0,8530; иодное число 12,6. Для *n*-цимола получена *n*-оксиизопробилбензойная кислота (выход 28%) с т. пл. 157°C ;

γ -терпинен - в смеси 17,0%. Наиболее чистая фракция имела: $T_{\text{кип}}$ $180,5^{\circ}\text{C}$ (1013 гПа); n_{D}^{20} 1,4815; d_4^{20} 0,8495;

иодное число 352. Для γ -терпинена получен нитрозит (выход 27%) с т. пл. 116°C и тетрабромид (выход 38%) с т. пл. 128°C ; терпинолен – в смеси 14,2%. Наиболее чистая фракция терпинолена имела: $T_{\text{кип}} 183^{\circ}\text{C}$ (1013 гПа); $n_D^{20} 1,4850$; $d_4^{20} 0,8625$; $[\alpha]_D 0,0$; иодное число 386. Для терпинолена получен тетрабромид (выход 42%) с т. пл. 116°C .

Дипентен и изотерпинолен составляют в смеси соответственно 7,2% и 5,8%. Присутствие данных веществ в смеси было доказано при помощи ГЖХ методом подсадки чистых образцов дипентена и изотерпинолена.

Как видно из приведенного экспериментального материала, в результате изомеризации α -терпинена в присутствии ортофосфорной кислоты, нанесенной на БАУ, образуется сложная изомерная смесь веществ, содержащая n -ментен-3, α - и γ -терпинен, терпинолен, n -цимол, дипентен и изотерпинолен.

Присутствие в изомерной смеси дипентена и терпинолена говорит о том, что изомеризация дипентена в моноциклические терпены в присутствии кислотных катализаторов является реакцией обратимой.

Л и т е р а т у р а

1. Рудаков Г.А. О каталитических превращениях дипентена над активированной глиной. – ЖПХ, 1940, 10, с. 739.
2. Бардышев И.И., Лойко Ж.Ф., Попова Л.А. Изомеризационные превращения терпинолена и дипентена в присутствии N -литий-этилендиамина. – Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1971, № 6, с. 110–112.
3. Арбузов Б.А., Исаева З.Г. Об изомеризации терпеновых углеводородов силикагелем в условиях адсорбционного анализа. – Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1953, № 5, с. 843–849.
4. Рудаков Г.А., Шестаева М.М. Изомеризационные превращения терпинолена в присутствии титановой кислоты. – ЖОХ, 1959, 29, № 6, с. 2096–2100.
5. Горяев М., Плива И. Методы исследования эфирных масел. – Алма-Ата, 1962. – 232 с.
6. Ключев Ю.П., Ламоткин А.И. Изомеризационные превращения моноциклических терпеновых углеводородов в присутствии ортофосфорной кислоты. – Изв. вузов. Лесной журнал, 1978, № 5, с. 109–114.