

Б. Д. БОГОМОЛОВ и А. А. СОКОЛОВА

**О  $\beta$ -ПИНЕНЕ СУЛЬФАТНОГО И ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 I 1949)

В литературе (1-4) широко распространено мнение о присутствии в сульфатном скипидаре правовращающего  $\beta$ -пинена. Е. Гильдемейстер и Ф. Гофман (5) указывают: „Еще не решен вопрос о том, содержится ли правовращающий  $\beta$ -пинен уже в древесине или он получается из *l*- $\beta$ -пинена в результате процессов, происходящих при сульфатной варке целлюлозы“. Визнер (3) указывает на присутствие правовращающего  $\beta$ -пинена в сульфатном скипидаре как на резкое отклонение от состава естественных масел.

В. Е. Тищенко и А. Г. Евдокимов (6), Н. Н. Непенин (7) и А. А. Соколова (8) считают, что при сульфатной варке терпеновые компоненты скипидара не претерпевают изменений.

Наши исследования сульфатного скипидара показали, что правовращающего  $\beta$ -пинена в сульфатном скипидаре не содержится. Аскан и Хальзе и Дедихен ошибочно приняли за *d*- $\beta$ -пинен смесь *l*- $\beta$ -пинена с соседними правовращающими компонентами (*d*- $\alpha$ -пиненом, *d*- $\Delta^3$ -и, повидимому, *d*- $\Delta^4$ -кареном); в такое заблуждение едва не впали и мы в начальный период нашего исследования, когда работали с недостаточно эффективными ректифицирующими устройствами. Мы при разгонках сульфатного скипидара также получили фракции, по свойствам близкие к фракциям Аскана и Хальзе и Дедихен, что видно из табл. 1. Последующей перегонкой подобных фракций нам удавалось выделять левовращающий  $\beta$ -пинен.

Таблица 1

Образец	Т. кип. в °С	$d_{20}^{20}$	$n_D^{21}$	$\alpha_D$	Полученные производные
Новый углеводород Аскана из финского сульфатного скипидара	163—165	0,8628	—	+7,7°	Нопиновая кислота не получена
Углеводород Хальзе и Дедихен из норвежского сульфатного скипидара	167—168	0,8656 (при 15°)	1,4743	+6,57	Нопиновая кислота с т. пл. 123°
Фракция соломбальского сульфатного скипидара одной из наших разгонок	51/12 мм	0,8637	1,4741	+4,78	Нопиновая кислота с т. пл. 127°

Поэтому была поставлена задача выделить  $\beta$ -пинен сульфатного скипидара в достаточно чистом виде и сравнить его с пиненом из живичного скипидара.

Вопрос о  $\beta$ -пинене в скипидарах из сосны *Pinus silvestris*, произрастающей в пределах СССР, неоднократно обсуждался в отечественной литературе. В последнее время по этому вопросу опубликована статья (9), авторы которой установили присутствие  $\beta$ -пинена в живичном скипидаре Барнаульского лесохимического завода в количестве 6,36%, и выделили  $\beta$ -пинен с большой тщательностью. Наиболее чистый образец *l*- $\beta$ -пинена, выделенный ими, имел следующие константы (после перегонки над металлическим натрием): т. кип. 163,5—164°/746 мм;  $n_D^{20} = 1,4782$ ;  $d_4^{20} = 0,8694$ ;  $\alpha_D = -18,2^\circ$ .

Мы совместно с инженером З. П. Ольховой показали присутствие  $\beta$ -пинена в живичном, баррасном и серяночном скипидарах из *P. silvestris*, произрастающей в Архангельской обл. Живичный скипидар и был выбран в качестве объекта для выделения  $\beta$ -пинена.

### Экспериментальная часть

Исследование  $\beta$ -пинена сульфатного скипидара. Для выделения  $\beta$ -пинена был взят образец сульфатного скипидара, полученный с Соломбальского сульфат-целлюлозного завода в марте 1948 г.

Образец имел следующую характеристику:  $d_{20}^{20} = 0,8663$ ,  $\alpha_D = +10,75$ ;  $n_D^{20} = 1,4714$ .

Скипидар был подвергнут ряду перегонки на ректификационной установке, описанной нами ранее (10). Всего было выполнено 9 разгонок, которые проводились примерно в аналогичных условиях. График одной из таких разгонок дан на рис. 1. Для каждой разгонки бралось 1250 см<sup>3</sup> скипидара, которые разделялись на 40—50 фракций.

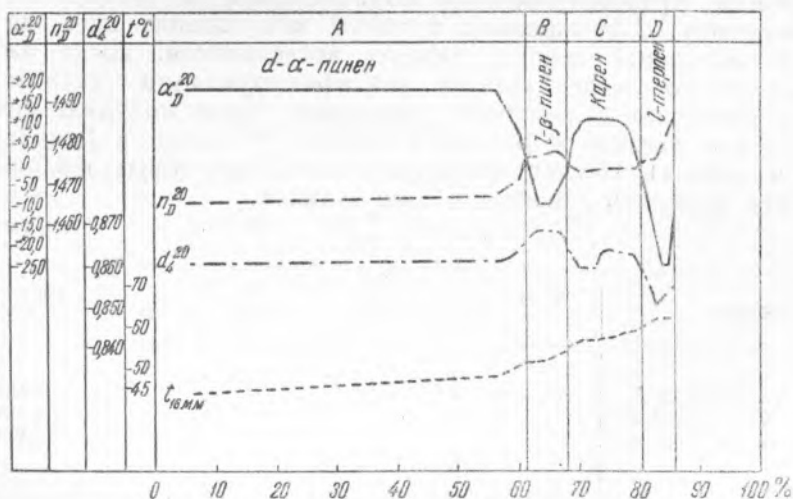


Рис. 1. График разгонки сульфатного скипидара

Фракции, богатые  $\beta$ -пиненом, объединены и подвергнуты, с флел-мой 20, повторной перегонке, результаты которой сведены в табл. 2. Смесь, загруженная для перегонки, имела следующие показатели:  $\alpha_D = -5,5^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4760$ .

Загружено 235 г

№№ фракций	Т. кип. при 20 мм	Вес фракций в г	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	$d_{20}^{20}$
1	56,0	13,5	+ 6,26	1,4710	0,8640
2	56,5	13,0	+ 2,16	1,4728	0,8650
3	57,5	15,2	— 5,30	1,4768	0,8660
4	58,0	10,4	— 9,64	1,4771	0,8688
5	59,0	17,8	—12,52	1,4784	0,8689
6	60,0	14,5	—14,62	1,4788	0,8706
7	60,0	19,3	—14,37	1,4788	0,8705
8	60,0	15,8	—14,15	1,4788	0,8704
9	60,0	26,1	—13,25	1,4786	0,8701
10	60,0	6,0	—12,25	1,4785	—
11	61,0	18,0	—10,58	1,4778	0,8678
12	61,5	12,2	— 7,40	1,4772	0,8666
Остаток	—	49,5	—	—	—

Фракции 5—10 табл. 2 были подвергнуты, с флегмой 15, второй перегонке, результаты которой приведены в табл. 3.

Таблица 3

№№ фракций	Т. кип. при 20 мм	Флегма	Вес фракций в г	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	$d_{20}^{20}$
1	59,8	15	3,4	—	1,4781	—
2	60,0	15	9,6	—12,68	1,4785	0,8689
3	60,0	15	17,4	—15,28	1,4790	0,8708
4	60,0	20	8,7	—15,38	1,4790	0,8709
5	60,0	27	9,7	—15,05	1,4790	0,8708
6	60,0	27	8,7	—13,55	1,4789	0,8703
7	61,0	1	8,7	—11,35	1,4780	0,8693
Остаток	—	—	13,6	+ 1,54	1,4755	—

Из 8 г фракции 3 получено 6,5 г нопината натрия и выделена нопиновая кислота с температурой плавления 127,5°.

Исследование  $\beta$ -пинена живичного скипидара. Для выделения  $\beta$ -пинена использован образец скипидара со следующей характеристикой:  $d_{20}^{20} = 0,8644$ ;  $n_D^{20} = 1,4708$ ;  $\alpha_D = + 8,67^\circ$ . Образец получен на Бакарицком заводе в сентябре 1948 г. из живицы, собранной в Емецком районе, Архангельской обл.

Образец был подвергнут фракционированной перегонке. Для перегонки взято 3 л скипидара, который порциями по полтора литра загружался в перегонный куб, и вначале от него отгонялись  $\alpha$ -пиненовые фракции с флегмовым числом 20. Остатки объединены и подвергнуты фракционированию с флегмой 25—30. Результаты разгонки представлены на рис. 2.

Уже при первом фракционировании удалось выделить фракции зоны  $\beta$ -пинена с  $\alpha_D$  от  $-11,9^\circ$  до  $-13,1^\circ$ . Эти фракции были объединены и подвергнуты перегонке с целью выделения  $\beta$ -пинена в более чистом виде. На перегонку загружено 65 г  $\beta$ -пиненового концентрата со следующей характеристикой:  $\alpha_D = -12,46$ ;  $n_D^{20} = 1,4784$ ;  $d_{20}^{20} = 0,8690$ .

Результаты перегонки приведены в табл. 4.

№ фракций	Т. кип. при 20 мм	Флегма	Вес фракций в г	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	$d_{20}^{20}$
1	59,5	28	12,5	-11,43	1,4782	0,8690
2	60,0	27	11,8	-14,25	1,4788	0,8707
3	60,0	24	11,2	-14,68	1,4790	0,8708
4	60,0	24	11,1	-15,25	1,4790	0,8709
5	Падает	—	5,5	-13,52	1,4788	—
Остаток	—	—	9,0	+ 2,50	1,4756	—

Из фракции 4 получена нопиновая кислота с температурой плавления 127,5°.

### Выводы

1.  $\beta$ -пинен сульфатного скипидара является левовращающим и идентичен  $\beta$ -пинену живичного скипидара.

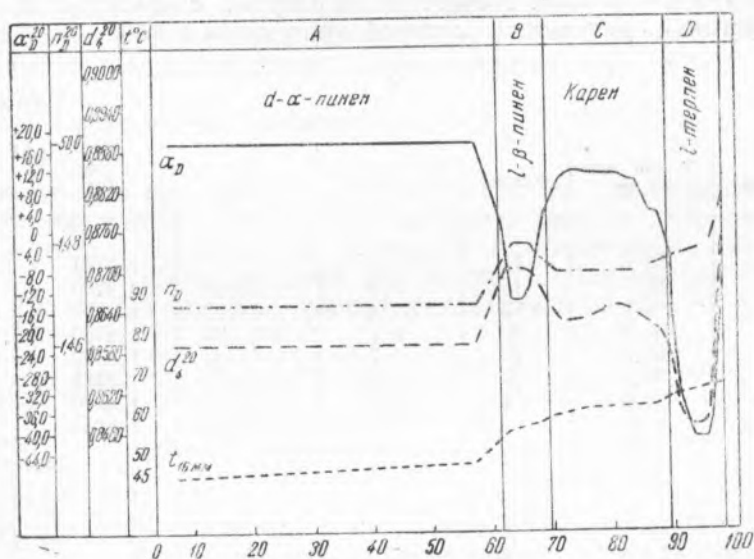


Рис. 2. График разгонки живичного скипидара

2. Ошибочное утверждение Аскана и Хальзе и Дедихен о присутствии  $d$ - $\beta$ -пинена в сульфатном скипидаре объясняется применением указанными авторами недостаточно тщательной ректификации.

Архангельский лесотехнический институт им. В. В. Куйбышева

Поступило  
28 I 1949

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Aschan, Chem. Ztg, 40, 235 (1916). <sup>2</sup> O. Halse u. H. Dedichen, Ber., 50, 623 (1917). <sup>3</sup> A. H. Wiesner, Farbe u. Lack, 1933, S. 261, 269. <sup>4</sup> Н. П. Кирьялов, ЖПХ, 20, 12, 1304 (1947). <sup>5</sup> Е. Гильдемейстер и Ф. Гофман, Эфирные масла хвойных, 1935, стр. 296. <sup>6</sup> В. Е. Тищенко и А. Г. Евдокимов, ЖПХ, 4, 5, 640 (1931). <sup>7</sup> Н. Н. Непенин, Производство целлюлозы, 1940, стр. 625, 907. <sup>8</sup> А. А. Соколова, Диссертация АЛТИ, 1947. <sup>9</sup> И. И. Бардышев, А. А. Пирятинский, К. В. Бардышева и О. И. Черняева, ЖПХ, 20, 12, 1307 (1947). <sup>10</sup> А. А. Соколова и Б. Д. Богомолов. Сборн. научно-исследов. работ АЛТИ, 11, 1948, стр. 81.