

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. П. ПЕНТЕГОВ и С. В. НЕТУПСКАЯ

СКИПИДАР ИЗ ЖИВИЦЫ СИБИРСКОГО КЕДРА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 2 I 1950)

Перспектива промышленной добычи живицы сибирского кедра в последние годы стала вполне реальной.

Нами изучены состав и свойства живицы, скипидара и канифоли из сибирского кедра. Состав кедрового скипидара нами исследовался на нескольких образцах.

Образец № 1. Скипидар, полученный из свежесобранной живицы с Батурицкого опытного участка. Сбор производился из открытых приемников через 3 дня после нанесения среза. Содержание в живице скипидара, отогнанного с водяным паром, 21,5%.

Образец № 2. Скипидар из живицы того же участка, собранной в тех же условиях, но на 1 год ранее. До исследования живица хранилась в течение 1 года в герметически закрытой таре. Содержание скипидара в живице 20,5%.

Образец № 3. Получен из кедровой живицы с Пыжинского (Алтай) производственного участка, сбора 1948 г. Живица хранилась до исследования 7 мес. Содержание скипидара в живице 19,70%.

Исследование состава скипидара производилось физико-химическими методами (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические константы образцов скипидара

	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3
Внешние качества	Бесцветная, легкоподвижная с приятным специфическим запахом кедровых орехов жидкость		
Удельный вес d_{20}^{20}	0,8601	0,8605	0,8606
Кислотное число	0,31	0,52	0,30
Число омыления	2,90	5,05	2,40
Иодное число	312	308	315
Бромное число	165	170	168
Коэффициент рефракции n_D^{20}	1,4702	1,4701	1,4679
Содержание этерифицируемых веществ в пересчете на камфен	9,50	10,7	9,00
Удельное вращение $[\alpha]_C$	-0,87°	+6,00°	+0,60°
» » $[\alpha]_D$	-1,65°	+7,85°	+1,00°
» » $[\alpha]_F$	-2,05°	+12,62°	+1,22°
Коэффициент вращательной дисперсии α_F/α_C	2,36	2,10	2,03

Каждый образец скипидара разделялся посредством перегонки на 20—30 фракций. Фракционная перегонка осуществлялась под вакуумом на ректификационных колонках диаметром 18 и 45 мм, высотой 2 и 3 м, наполненных алюминиевыми кольцами. Некоторые фракции подвергались повторной перегонке. Для каждой фракции определялись физические константы. Компоненты скипидара идентифицировались из

соответствующих фракций путем получения химических производных*.

Количественный состав скипидара рассчитывался по формуле Био.

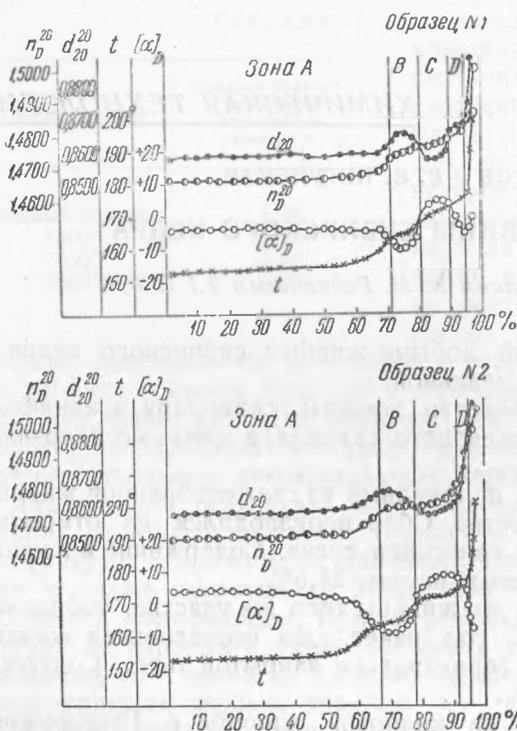
По физическим константам отдельных фракций составлены графики (рис. 1), из которых видно, что скипидар из живицы сибирского кедра, так же как и сосновый скипидар, представляет собой смесь нескольких компонентов.

Зона А по своим физико-химическим константам соответствует α -пинену.

Кедровые скипидары, отогнанные из различных образцов живицы, встречаются в правой и в левой оптической форме и имеют небольшой угол вращения.

Выделенный нами из всех исследованных образцов чистый α -пинен имел следующие показатели (табл. 2).

Рис. 1. Результаты перегонки при ректификации кедрового скипидара



Угол вращения α -пинена, выделенного из различных образцов кедрового скипидара, показывает, что в кедровом скипидаре одновременно присутствуют d и l α -пинены в меняющихся соотношениях.

Таблица 2

	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3
Т. кип. в °С	153,0—155,0	153,0—155,0	152,5—154,5
Удельный вес d_{20}^{20}	0,8583	0,8580	0,8595
Коэффициент рефракции n_D^{20}	1,4663	1,4658	1,4666
Удельное вращение $[\alpha]_C$	-2,90°	+3,09°	0
» » $[\alpha]_D$	-3,65°	+3,98°	0
» » $[\alpha]_F$	-5,71°	+5,98°	—
Коэффициент вращательной дисперсии α_F/α_C	1,928	1,932	—

* Фракции исследованы С. В. Нетупской спектрографическим методом комбинационного рассеяния света под руководством проф. Г. В. Пигулевского.

Из фракций зоны А после повторной ректификации получены химические производные: пиноновая кислота, т. пл. 103—104°; оксим пиноновой кислоты, т. пл. 143—143,5°; семикарбазон пиноновой кислоты, т. пл. 202—203°; нитрозохлорид α -пинена, т. пл. 102°.

Содержание α -пинена в исследованных образцах кедрового скипидара, с учетом удельного вращения α -пинена каждого образца, равно в образце № 1 72%, в образце № 2 67% и в образце № 3 70%.

Во фракциях, кипящих в интервале 156—162°, было установлено наличие небольшого количества камфена. Для определения камфена применялся метод этерификации с последующим омылением изоборнилацетата в изоборнеол, показавшим т. пл. 195°. При обратном переводе изоборнеола в камфен т. пл. образовавшихся на стенках холодильника кристаллов была 52°.

Зона В, наряду с повышением удельного веса и коэффициента рефракции, дает снижение коэффициента вращательной дисперсии, что показательно для смесей α - и β -пиненов. Из фракций этой зоны нами получена нопиновая кислота методом окисления раствором марганцевокислого калия в щелочной среде. Для окисления были взяты фракции со следующими константами:

	d_{20}^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_F$	α_F/α_C	MR
Обр. № 1	0,8633	1,4738	-6,3°	-7,5°	-8,3°	1,317	44,37
Обр. № 2	0,8645	1,4748	-7,9°	-9,55°	-10,6°	1,335	44,28

Выделенная нопиновая кислота после трех кристаллизаций имела т. пл. 125—126°.

Наиболее концентрированная β -пиноновая фракция имела: $d_{20}^{20} = 0,8706$; $n_D^{20} = 1,4768$; $[\alpha]_D = -17,34^\circ$.

В спектре фракции, кипящей в интервале 162—167°, встречаются частоты $\Delta\nu$, характеризующие β -пинен: (640), (713), (848), (1048), (1640) см^{-1} .

Содержание β -пинена равно в образце № 1 9,0%, № 2 11% и № 3 10%. При расчетах удельное вращение β -пинена было условно принято равным удельному вращению β -пинена, выделенного из сосновых скипидаров, т. е. $[\alpha]_D = -19^\circ$.

Зона С дала изменение направления вращения плоскости поляризации с левого на правое с повышением коэффициента вращательной дисперсии. При спектрографическом исследовании найдены частоты, характерные для Δ_3 -карена: (423), (512), (564), (678), (760), (818), (933), (1309), (1379) и (1684) см^{-1} .

Фракции зоны С, показавшие в спектре частоты, характерные для Δ_3 -карена, исследовались химическими методами на содержание каренов. Выделенные нитрозаты карена, перекристаллизованные из бензола, имели т. пл. 139—140°.

Наиболее концентрированная кареновая фракция, выделенная при повторной перегонке, имела: $d_{20}^{20} = 0,8613$; $n_D^{20} = 1,4728$; $[\alpha]_C = +10,17^\circ$; $[\alpha]_D = +13,42^\circ$; $[\alpha]_F = +21,98^\circ$; $\alpha_F/\alpha_C = 2,16$.

Содержание каренов, исходя условно из удельного вращения их $[\alpha]_D = +16^\circ$, равно: в образце № 1 9%, № 2 14% и № 3 10%.

В зоне D присутствуют моноциклические терпены. Получен дихлоргидрат дипентена с т. пл. 50°. Из других фракций этой зоны с отрицательным вращением получены кристаллические нитрозиты с т. пл. 88—89°. Подробнее компоненты этой зоны изучаются. Содержание моноциклических терпенов (*l*-терпенов), кипящих в интервале 173—180°, в образце № 1 2,7% и в № 2 4,5%.

Во фракциях, кипящих выше 180°, с высоким удельным весом присутствуют спирты в количестве до 1% к весу исходного скипидара.

В неотгоняемой части масла содержатся продукты окисления и полимеризации терпенов.

Содержание в скипидаре из живицы сибирского кедра d и l α -пинена и β -пинена в сумме около 80% делает этот скипидар ценным для синтеза камфары.

Опыты, проведенные нами совместно с А. Н. Кочневой, дали вполне удовлетворительные результаты.

Отогнанный на ректификационной колонке скипидар в количестве 90% от исходного скипидара был подвергнут изомеризации в присутствии титанового катализатора, взятого в количестве 0,5% от веса скипидара. Содержание камфена в изомеризатах достигало 69%, а глубина изомеризации равнялась 75%. Укрепленный изомеризат с содержанием 82,56% этерифицируемых веществ был подвергнут этерификации. Полученный этерификат содержал изоборнилацетата 67,87% и камфена 4,95%. Глубина этерификации 72%. Изоборнилацетат был омылен щелочью и изоборнеол подвергнут дегидрированию. Получена инактивная камфара с нормальной температурой плавления.

Опыты показали полную пригодность кедрового скипидара для синтеза камфары.

Химико-металлургический институт
Западно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
12 VIII 1949