

И. И. БАРДЫШЕВ

**β -МИРЦЕН — СОСТАВНАЯ ЧАСТЬ СКИПИДАРОВ ИЗ СОСНЫ
ОБЫКНОВЕННОЙ *PINUS SILVESTRIS***

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 6 II 1950)

Как известно, вопрос о неоднородности Δ^3 -кареновых фракций, получаемых из скипидаров различных видов сосен, уже сравнительно давно обсуждается в литературе.

Так, В. Н. Крестинский и А. П. Ещенко (1) предполагали, что Δ^3 -кареновые фракции, выделенные ими из скипидара сосны обыкновенной, возможно, представляют собой смесь трех изомерных каренов, а именно, Δ^3 -карена, Δ^4 -карена и β -карена. Г. А. Рудаков и Г. Е. Артамонов (2) тоже высказали сомнение в чистоте препаратов Δ^3 -карена, выделенных различными авторами. Г. В. Пигулевский и А. Г. Рыскальчук (3) на основании изучения спектров комбинационного рассеяния света кареновых фракций установили их неоднородность и высказали предположение о присутствии в них *d*- β -карена и *l*- Δ^3 -карена. Земмлер и Шиллер (4) на основании своей работы делают выводы о присутствии Δ^3 -карена, Δ^4 -карена, а возможно, и β -карена в осмольном скипидаре из сосны обыкновенной. Дюпон с сотрудниками (5), изучая свойства кареновых фракций, выделенных из скипидара сосны *Pinus longifolia*, сделали предположение о присутствии в указанных фракциях β -карена.

Нужно отметить, что перечисленные работы часто противоречат друг другу и что ни Δ^4 -карена, ни β -карена из указанных скипидаров никому еще не удалось выделить и тем более исследовать их свойства.

В наших работах по изучению состава отечественных скипидаров из различных видов хвойных, а в частности, сосны обыкновенной, мы всегда находили углеводород неизвестной природы, отгоняющийся вслед за β -пиненом и отличающийся от него малой величиной удельного веса (6). Мы назвали его *d*-терпеном.

Настоящее исследование показало, что указанный углеводород является β -мирцеином. Что же касается предположений о присутствии Δ^4 -карена, а также β -карена в скипидарах сосны обыкновенной, то эти углеводороды, по крайней мере в головных фракциях Δ^3 -карена, не содержатся.

В связи с настоящей работой весьма правдоподобно предположение о том, что скипидар сосны *Pinus longifolia* также содержит в своем составе β -мирцен, а не β -карен.

Дюпон и Жоффе (5) сделали предположение о присутствии β -карена в скипидаре сосны *Pinus longifolia* на основании того, что при озонировании кареновых фракций, выделенных из этого скипидара, было получено некоторое количество формальдегида. Кроме того, спектр комбинационного рассеяния кареновых фракций имел линии,

которые можно объяснить лишь наличием в этих фракциях двух веществ с различным положением двойных связей. Но эти факты легко объясняются наличием в кареновых фракциях β -мирцена. Как и следовало ожидать, при озонировании фракций Δ^3 -карена, содержащих β -мирцен, мы получили формальдегид в количестве 50% от теории, а также и муравьиную кислоту. Спектр комбинационного рассеяния света Δ^3 -карена, который был изучен различными авторами, тоже хорошо объясняется присутствием β -мирцена в этих образцах Δ^3 -карена.

Экспериментальная часть

Выделение β -мирцена из скипидара. Мы выделили β -мирцен из товарного образца живичного скипидара сосны обыкновенной*. Так как β -мирцен кипит при 20 мм рт. ст. всего лишь на 1° ниже Δ^3 -карена и при нагревании легко полимеризуется, выделение его из скипидара представляет трудную и просто невозможную задачу, если пользоваться для этой цели малоэффективными ректификационными устройствами.

9 кг скипидара фракционно перегоняли при 10 мм рт. ст. на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок при флегмовом числе 15. Были выделены 900 г фракций, имеющих d_4^{20} от 0,8563 до 0,8588 и α_D от $-1,20^\circ$ до $+12^\circ$. При повторной перегонке 300 г этих фракций на той же колонке при флегмовом числе 50 было получено 74 г фракций, имеющих d_4^{20} от 0,8462 до 0,8538. Указанные фракции были перегнаны третий раз на колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок при флегмовом числе 50.

Результаты перегонки приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ фракций	Вес фракций в г	Т. кип. при 20 мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	α_D	MR_D	Парахор по Сегдену
1	1,14	58,5	1,4786	0,8683	-14,81	—	—
2	0,90	63,5	1,4728	0,8238	-0,57	—	—
15	1,27	64,0	1,4710	0,8134	+3,77	46,76	384
21	0,95	64,0	1,4710	0,8166	+5,13	—	—
26	4,20	65,0	1,4720	0,8495	+12,21	—	—

Судя по физическим свойствам, даже наиболее чистая—15-я фракция β -мирцена содержит еще около 30% Δ^3 -карена, но, ввиду малого количества таких фракций, дальнейшую очистку β -мирцена мы не производили, и фракции с указанными свойствами подвергались дальнейшему исследованию.

Найдено %: С 88,01, 88,02; Н 11,56, 11,61
 $C_{10}H_{16}$ Вычислено %: С 88,07; Н 11,75

Спектр комбинационного рассеяния света фракции № 15** имел следующие частоты линий: 344 (4); 355 (3); 410 (3); 425 (4); 466 (1); 506 (3); 572 (4); 680 (8); 716 (10s); 761 (6); 790 (4); 822 (7); 855 (1); 904 (4); 940 (6); 978 (1); 992 (2); 1013 (2); 1040 (3); 1072 (4); 1106 (4); 1145 (2); 1153 (4); 1202 (3); 1228 (4); 1297 (6); 1311 (4); 1370 (5); 1386 (6); 1419 (7); 1438 (9); 1461 (2); 1552 (2); 1636 (11); 1678 (5); 1687 (8); 2828 (7); 2870 (8); 2898 (8); 2924 (8); 2967 (5); 3007 (9); 3090 (3).

* Производства Нейво-Рудянского лесохимического завода.

** Спектр был сфотографирован и расшифрован П. П. Шорыгиным, за что выражаем ему благодарность.

Согласно исследованиям Г. Пигулевского и Н. Прокудина, Гемана, Дюпона и Дезре (7), линия с частотой 1636 принадлежит сопряженной двойной связи β -мирцена, а линия с частотой 1678 — двойной вторично-третичной связи. Линия с частотой 1687 (8) принадлежит примеси Δ^3 -карена в исследованном образце. Необходимо отметить, что у образцов Δ^3 -карена, свободных от примеси β -мирцена, в спектрах комбинационного рассеяния света отсутствуют линии с частотами 1636 и 1678, в то время как у образцов Δ^3 -карена недостаточного очищенных эти линии обязательно имеются. Вероятно, именно эти линии наблюдали Дюпон и Жоффе (5), Невги и Жаткар (8), Г. В. Пигулевский и А. Г. Рыскальчук (3) в спектрах изученных ими образцов карена, которые они приписали присутствию в этих образцах β -карена.

Аддукт β -мирцена и малеинового ангидрида. Из 2 г фракции с $d_4^{20} = 0,8136$ было получено по методу Голдблатта и Палкина (9) около 2 г аддукта с т. кип. 209° при 14 мм рт. ст. Аддукт закристаллизовался только при охлаждении до -12° . Будучи раз перекристаллизованным из петролейного эфира, аддукт плавился при 33° .

Дикарбоновая кислота, полученная из аддукта, после одной перекристаллизации из метанола имела т. пл. $122,5^\circ$.

Дигидромирцен и его тетрабромид. Фракции β -мирцена с $d_4^{20} = 0,8170$ и $0,8180$, в количестве 3 г, были восстановлены натрием в спирте по методу Землера, а затем обработаны по методу Голдблатта и Палкина (9). Получено 1,6 г продукта с т. кип. $65,5-70,0^\circ$ при 20 мм рт. ст., $d_4^{20} = 0,8082$, $n_D^{20} = 1,4585$. Таким образом полученный нами дигидромирцен содержал около 30% Δ^3 -карена. 1,5 г дигидромирцена потребовали на титрование 2,8 г брома. После двух перекристаллизаций из метанола тетрабромид дигидромирцена имел свойственную ему т. пл. $95-96^\circ$.

Димер β -мирцена α -камфорен. Для получения димера β -мирцена 70 г фракций, имеющих $d_4^{20} = 0,8567$, нагревали до кипения ($166-168^\circ$) в течение 30 час. Было получено около 11 г димера с т. кип. $188-190^\circ$ при 10 мм рт. ст., $d_4^{20} = 0,9094$, $n_D^{20} = 1,4996$.

По методу Землера и Ионаса (10) из 1 г димера был получен тетрагидрохлорид α -камфорена с т. пл. $129-129,5^\circ$.

Интересно отметить, что Δ^3 -карен, отогнанный от димера, имел $d_4^{20} = 0,8656$ и $n_D^{20} = 1,4732$. Указанные величины удельного веса и коэффициента рефракции для Δ^3 -карена значительно выше тех, которые приводятся в литературе различными авторами для этого вещества. Следовательно, таким путем можно легко очистить Δ^3 -карен, когда он находится в смеси с β -мирценом.

Центральный научно-исследовательский
лесохимический институт

Поступило
28 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. Н. Крестинский и А. П. Ещенко, ЖПХ, 7, 535 (1934). 2 Г. А. Рудаков и Г. Е. Артамонов, ЖОХ, 15, 75 (1945). 3 Г. В. Пигулевский и А. Г. Рыскальчук, ЖОХ, 15, 678 (1945). 4 F. W. Semmler u. H. v. Schiller, Ber., 60, 1591 (1927). 5 G. Dupont, P. Daure et J. Albard, Bull. de la Soc. Chim. de France, 49, 1401 (1931); G. Dupont et M. Joffre, Bull. Inst. du Pin, 16, 160 (1931). 6 И. Бардышев, А. Пирятинский, К. Бардышева и О. Черняева, ЖПХ, 20, 1308 (1947); Тр. Центр. н.-и. лесохим. ин-та, в. 8 (1949). 7 G. Dupont et V. Desreuel, Bull. de la Soc. Chim. de France, 5, No. 3, 422 (1937); Г. Пигулевский и Н. Прокудина, ДАН, 67, № 2 (1949). 8 G. Nevgi and S. Jatkarg, Journ. Indian Inst. of Sci., ser. A, 17, 189 (1934). 9 L. Goldblatt and S. Palkin, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 3517 (1941). 10 Semmler u. Jonas, Ber., 46, 1566 (1913).