

С. Р. РАФИКОВ и Б. В. СУВОРОВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СКИПИДАРА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 21 XI 1951)

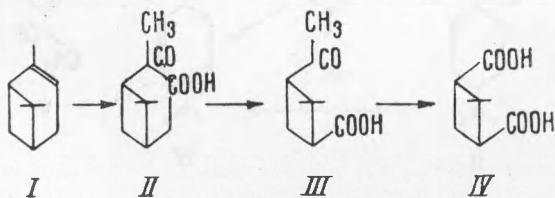
Терпеновые углеводороды, являющиеся основной составной частью скипидара и многих эфирных масел, издавна привлекали внимание химиков. Выдающимися исследованиями Е. Вагнера, Н. Д. Зелинского, Б. А. Арбузова, С. С. Наметкина и других русских и советских ученых (¹) установлено строение и изучены химические превращения большого числа терпеновых углеводородов и их производных, показана их чрезвычайная химическая активность, в особенности к различным изомерным превращениям и окислению. Результаты этих работ послужили основанием для широкого использования терпенов в производстве фармацевтических препаратов, душистых веществ, камфары и т. д.

Однако вопросы каталитического окисления терпеновых углеводородов в паровой фазе никем не изучались. Имеются лишь единичные исследования по каталитическому парофазному окислению спиртов и других соединений терпенового ряда.

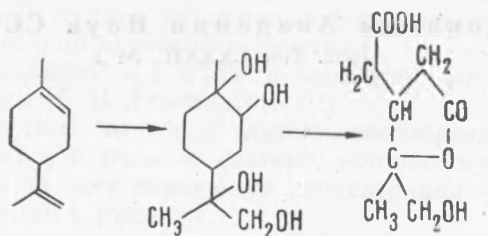
Так, П. П. Шорыгин показал (²), что при пропускании смеси паров борнеола, бензола и воды совместно с воздухом над пятиокисью ванадия при 300—360° образуется камфара с выходом до 40% от теории.

Большое число работ посвящено исследованию окисления терпеновых углеводородов в жидкой фазе как кислородом воздуха, так и под влиянием различных окислителей. Установлено (³), что при окислении моноциклических и бициклических терпенов реакция, как правило, начинается по месту двойной связи с образованием окисей и гликолей. Дальнейшее окисление обычно приводит к разрушению 6-членного цикла. Лишь при окислении азотной кислотой или хромовым ангидридом наблюдается частичное сохранение 6-членного цикла.

Так например, Е. Е. Вагнером (⁴) было показано, что при окислении α -пинена I марганцевокислым калием в щелочном растворе образуется пиноновая II, пинононовая III и норпиноновая IV кислоты:



Окисление лимонена в этих условиях (⁵) также приводит к разрушению шестичленного цикла (через стадию образования лимонентрита):



Можно было ожидать, что при каталитическом окислении терпеновых углеводородов, входящих в состав скипидара, в какой-то мере будет иметь место аналогичное протекание реакции. Однако уже в первых опытах по окислению широкой фракции печного скипидара над окислами ванадия мы обнаружили, что реакция не приводит к ожидаемым результатам. В продуктах реакции не удалось обнаружить следы пиноновой, пиноновой, норпиновой и других кислот, образование которых при жидкофазном окислении доказано с большой убедительностью в работах Е. Е. Вагнера, А. Е. Арбузова и др.

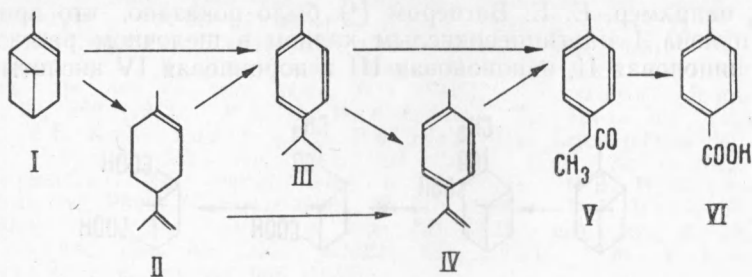
С целью выяснения причины этого явления и раскрытия механизма прсращения основных компонентов скипидара в условиях парофазного каталитического окисления нами были проведены опыты по окислению узких фракций скипидара, отвечающих по своим физико-химическим показателям α -пинену и дипентену. Указанные фракции были выделены из продажного скипидара дробной разгонкой по методу Б. А. Арбузова (6).

α -пиненовая фракция имела следующие константы: т. кип. $153^\circ/699$ мм; $d_4^{20} = 0,854$; $n_D^{20} = 1,4655$; $[\alpha]_D^{20} = +24,28^\circ$. Дипентеновая фракция: т. кип. $167-171^\circ/699$ мм; $d_4^{20} = 0,857$; $n_D^{20} = 1,4760$; $[\alpha]_D^{20} = +2,42^\circ$.

Во всех опытах, проведенных при различных условиях как с α -пиненом, так и с дипентеновой фракцией, в продуктах реакции были обнаружены: *n*-толуиловая, терефталевая, бензойная и уксусная кислоты, *n*-толилметилкетон, *n*-хинон, формальдегид, бензальдегид, гидрохинон, куминовый альдегид, *n*-крезол, углекислый газ и вода.

Как показывает вышеприведенный перечень, состав продуктов окисления α -пинена и дипентеновой фракции аналогичен тому, который был обнаружен нами (7) при каталитическом окислении *n*-цимола в аналогичных условиях.

Таким образом, можно прийти к заключению, что в условиях парофазного окисления над окислами ванадия происходит изомеризация α -пинена I в дипентен II и последующая дегидрогенизация дипентена до *n*-цимола III или до *n*-изопропенилтолуола IV. Возможно также допустить непосредственную дегидрогенизацию α -пинена до указанных продуктов.



Такой механизм превращения α -пинена и дипентена подтверждается образованием *n*-толилметилкетона V и *n*-толуиловой кислоты VI, которые образуются обычно при окислении *n*-цимола.

Более детальный механизм окисления *n*-цимола с образованием всех вышеперечисленных продуктов был дан нами в работе (7).

Легкость изомеризации α -пинена в дипентен при высокой температуре была показана Б. А. Арбузовым (8) и др. (9).

Возможность дегидрирования терпеновых углеводородов была обнаружена Н. Д. Зелинским (10) еще в 1925 г. Так, им было найдено, что при пропускании паров α -пинена над палладированным асбестом при 190—200° образуется 50% *n*-цимола и 50% пинена. Лимонен в этих же условиях давал 66% *n*-цимола и 33% ментана.

Г. А. Рудаков (11) наблюдал переход дипентена и Δ_3 -карена в *n*-цимол при пропускании их над активированной глиной при 160—180°.

Нам не удалось выделить из продуктов окисления α -пинена и дипентена заметных количеств *n*-цимола или *n*-изопренилтолуола. Было лишь обнаружено, что при окислении непрореагировавших углеводородов 1% раствором марганцевокислого калия по Вагнеру реакция протекает неполностью и на поверхности раствора плавают капли углеводорода. Это явление не наблюдалось при окислении тем же раствором исходных фракций. Отсутствие заметных количеств *n*-цимола в непрореагировавших продуктах, повидимому, обусловлено тем, что дегидрогенизация дипентена и окисление продуктов дегидрогенизации протекают с одинаковой скоростью.

Нами недавно было показано (7), что при пропускании смеси воздуха и паров тетралина и декалина над окислами ванадия реакции окисления предшествует обязательная стадия их дегидрогенизации до нафталина.

Результаты, полученные в данной работе, показывают, что такой механизм реакции является общим не только для гидроароматических углеводородов, но и для моноциклических и бициклических терпенов.

Институт химических наук
Академии наук Каз.ССР

Поступило
24 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, Сборн. Советская химия за 25 лет, изд. АН СССР, 1943, стр. 237. ² П. П. Шорыгин и Я. Я. Макаров-Землянский, ЖПХ, 4, 69 (1931). ³ G. Dupont, в кн. *Traité de Chimie Organique*, Париж, 1949, стр. 98. ⁴ Е. Е. Вагнер, ЖРФХ, 28, 484 (1896); Бер., 29, 882 (1896). ⁵ Е. Е. Вагнер, ЖРФХ, 26, 343 (1894); И. О. Годлевский, там же, 28, 140 (1896). ⁶ Б. Арбузов, ЖРФХО, 61, 255 (1929); ЖПХ, 3, 867 (1930). ⁷ С. Р. Рафиков и Б. В. Суворов, ДАН, 82, № 1 (1951). ⁸ Б. Арбузов, ЖПХ, 3, 874 (1930). ⁹ J. V. Soppant and G. H. Carlson, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 51, 3464 (1929); O. Wallach, *Ann.*, 227, 282 (1885). ¹⁰ Н. Д. Зелинский, Бер., 58, 864 (1925). ¹¹ Г. А. Рудаков, ЖОХ, 10, 1673 (1940); Г. А. Рудаков и Г. А. Артамонов, там же, 15, 75 (1945).