Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ХИМИЯ

И. И. БАРДЫШЕВ

О ПРИСУТСТВИИ *n*-ЦИМОЛА В ЖИВИЧНОМ СКИПИДАРЕ ИЗ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (PINUS SILVESTRIS)

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 6 X 1954)

При доказательстве присутствия в отечественном живичном скипидаре лимонена и дипентена (1) нами было замечено, что к головным фракциям указанных углеводородов примешивается еще один компонент, который чрезвычайно трудно очистить методом фракционной перегонки. Было установлено, что этот компонент имеет более высокие значения удельного веса и коэффициента рефракции, чем лимонен. Настоящее исследование показало, что этот компонент является *n*-цимолом (*n*-метилизопропилбензолом). *n*-цимол находили ранее в так называемых сухоперегонных и сульфитном скипидарах (2), а также в скипидарах из сосновых пней, пролежавших тысячи лет в торфяных болотах (в так называемом глубинном болотном осмоле) (3). Присутствие цимола в этих скипидарах объясняли тем, что терпены в условиях длительного пребывания пня в земле, в одном случае, или в процессе переработки древесного сырья — в другом, претерпевают изомеризационные превращения. Присутствие цимола в живичном скипидаре из сосны обыкновенной еще не было отмечено и представляет интерес при рассуждениях о генезисе терпенов. Можно полагать, что этот углеводород будет найден в дальнейшем в живичных скипидарах других видов хвойных, подобно тому как мирцен был найден нами впервые в скипидаре из сосны обыкновенной (4), а позднее было доказано его присутствие в составе скипидаров других видов хвойных (5).

Присутствием цимола объясняются повышенные значения величины удельного веса и коэффициента рефракции образцов лимонена, выделяемых из скипидара (1,6). Этим же обстоятельством, повидимому, объясняется неприятный оттенок в запахе образцов лимонена, выделяемых из скипидара. Лимонен, выделяемый нами из живичного скипидара, тщательно очищенный от *n*-цимола, имеет приятный нежный запах, свойственный чистым образцам этого углеводорода.

Экспериментальная часть

3 кг фракции скипидара, имеющей d_4^{20} 0,8460 и α_D —39°, были подвергнуты 5-кратной последовательной фракционной перегонке в вакууме на насадочных колонках при флегмовом числе около 50. Первые 3 перегонки были проведены на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок, а последующие 2— на колонке эффективностью 50 теоретических тарелок. Результаты 5-й перегонки приведены на рис. 1.

Фракции, обогащенные содержанием цимола, имели специфический запах, свойственный этому углеводороду. Дальнейшее фракционирование, ввиду имевшихся в нашем распоряжении малых количеств вещества, было нецелесообразным, хотя наиболее богатая цимолом фракция содержала всего около 50% этого углеводорода. С целью освобождения цимола от непредельных соединений фракции I и II 5-й перегонки был окислены 9 молями 2% раствора марганцовокислого калия (7). Полу-

ченный таким образом цимол (образец 1) был перегнан над металлическим натрием и очищен хроматографированием на силикагеле (образец 2). Физические свойства полученных нами образцов цимола, а также образца лимонена, приведены в табл. 1. Уже на основании сравнения

Таблица 1

	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	α_D	$\frac{n_F - n_C}{d_4^{20}} \cdot 10^{-4}$	$\frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^{-3}$
n-цимол чистый [8]	1,4908	0,8567	45,33	0,00	—	28,4
n цимол обр. 1 . .	1,4904	0,8520	45,57	—0,40	163,8	28,6
n-цимол обр. 2 . .	1,4911	0,8550	45,47	0,00	165,2	28,8
Фракция лимонена .	1,4735	0,8436	45,31	—72,62	131,0	—

физических свойств выделенных образцов можно было предположить, что мы имеем дело с *n*-цимолом. Дальнейшие анализы подтвердили это предположение.

Образец 1. Найдено %: C 89,59; 89,32; H 11,36; 11,15
$C_{10}H_{12}$. Вычислено %: C 89,50; H 10,59

Параоксиизопропилбензойная кислота была получена обычным путем [7] из образцов 1 и 2. После перекристаллизации кислоты из смеси серного эфира и небольшого количества этилового спирта она имела т. пл. 155—156°. Проба смешения полученных кристаллов с заведомо чистой параоксиизопропилбензойной кислотой плавилась при 155—156°. Данные элементарного анализа и титрования щелочью подтвердили чистоту полученной кислоты.

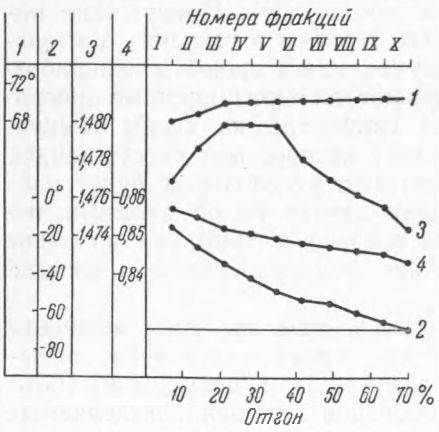


Рис. 1. Фракционная перегонка (V) цимолсодержащей части скипидара. *1* — т. кип. при 20 мм рт. ст.; *2* — α_D; *3* — n_D^{20}; *4* — d_4^{20}

Во фракциях, содержащих *n*-цимол, мы искали наличие α-терпинена и β-фелландрена, однако получить из этих фракций характерные для указанных углеводородов кристаллические производные нам не удалось. Так, не был получен кристаллический нитрозит из фракций III, V, VI, VII, VIII 5-й перегонки. Не было также получено кристаллического продукта присоединения к малеиновому ангидриду из фракций III, IV и V 5-й перегонки. При титровании бромом всех фракций 5-й перегонки после 2—3 перекристаллизаций продукта всегда получали только тетрабромид дипентена с т. пл. 124—125°. Содержание *n*-цимола в скипидаре составляет около 1%.

Центральный научно-исследовательский
лесохимический институт

Поступило
8 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Бардышев, К. В. Бардышева, ЖОХ, 18, 1475 (1948). [2] Е. Гильдемейстер, Ф. Гофман, Эфирные масла хвойных, М., 1935. [3] А. И. Скриган, ДАН, 80, 607 (1951). [4] И. И. Бардышев, ДАН, 71, 673 (1950). [5] L. A. Goldblatt, A. C. Burgdahl, Ind. and Eng. Chem., 44, № 7, 1634 (1952). [6] A. Matawowski, L. Tomaszewska, I. Zacharewicz, Przemysl Chemistry, 10, 11 (1954). [7] Н. Я. Демьянов, В. И. Нилов, В. В. Вильямс, Эфирные масла, их состав и анализ, М.—Л., 1933.