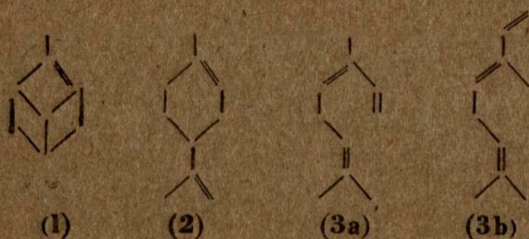


## ĐỒNG PHÂN HÓA $\alpha$ - PINEN THÀNH LIMONEN VÀ CIS - $\beta$ - OCIMEN

PHAN TỔNG SƠN, NGUYỄN VĂN ĐẬU

Cùng với  $\beta$ -pinen,  $\alpha$ -pinen (1) có một vai trò quan trọng đáng kể đối với công nghiệp, vì khá nhiều sản phẩm của công nghệ hương liệu tổng hợp được xây dựng trên cơ sở dùng hai hidrocarbon này làm nguyên liệu đầu /1/. Đặc biệt do có những đặc điểm thuận lợi về mặt cấu trúc  $\alpha$ -pinen, cũng như  $\beta$ -pinen có thể đồng phân hóa thành nhiều olefin khác nhau của dãy monoteren /2/ và từ các olefin này thông qua chuyển hóa ta có thể nhận được hàng loạt các dẫn xuất chứa oxi có thể sử dụng làm hương liệu.

Trong một thông báo trước đây /3/ chúng tôi đã đưa ra kết quả phân tích thành phần tinh dầu thông ba lá (*Pinus khasya* Royle, *Pinaceae*) mọc ở Lâm Đồng, tinh dầu này chứa 62,6%  $\alpha$ -pinen, và do đó có thể là một nguồn cung cấp hidrocarbon này. Do limonen (2) — thành phần chính của nhiều tinh dầu lấy từ vỏ quả các loài cây thuộc họ cam quýt (*Rutaceae*) — và cis- $\beta$ -ocimen (3a) — một hidrocarbon chủ yếu của tinh dầu hương nhu trắng (*Ocimum gratissimum* Lin., *Labiatae*) — có thể cho các sản phẩm chuyển hóa có ý nghĩa thực tiễn /4, 5/, chúng tôi đã nghiên cứu các điều kiện thích hợp để đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen (1) thành các hidrocarbon này.



Với mục đích điều chế limonen (2) một cách đơn giản và có độ tinh khiết cao, chúng tôi đã tiến hành phản ứng đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen với axit p-nitrobenzoic, với sự có mặt của các amit như focmamid, dimetyl-focmamid hoặc axetamid. Các sản phẩm đồng phân hóa được phân tích nhờ phương pháp kết hợp sắc kí khí (mao quản) — phổ khối lượng (GC-MS) và gồm khoảng hai mươi thành phần. Bảng 1 nêu những thành phần xuất hiện với hàm lượng không quá nhỏ, và cho thấy sự đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen (1) thành di-limonen (2) cho hiệu suất cao nhất ở trường hợp có mặt axetamid.

Bảng 1: Thành phần hóa học của sản phẩm đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen bằng axit p-nitrobenzoic với sự có mặt một a mit

STT	Hợp chất	TN 1 (%)	TN 2 (%)	TN 3 (%)
1	$\alpha$ - pinen	17,0	53,0	3,0
2	$\alpha$ - Fenchen	3,5	7,0	6,5
3	$\beta$ /phân của terpinolen	0,1	0,2	0,1
4	Limonen	66,8	34,0	69,5
5	p-Xymen	0,05	0,05	3,5
6	$\gamma$ - Tecpinen	0,05	0,05	0,05
7	Tecpinolen	9,5	2,5	6,0
8	p - Xymenen $C_{10}H_{12}$	2,2	2,0	6,5
9	Fenchylancol	0,1	0,8	0,05
10	Chưa xác định	0,05	0,05	0,05
11	Bocneol	0,05	0,05	0,05
12	Fenchylaxetat	0,05	0,05	1,5
13	$\alpha$ - Tecpineol	0,05	0,05	0,05
14	$\beta$ - Metylaxetophenon	0,05	0,05	0,05
15	Bocnylaxetat	0,05	0,05	2,5
16	$\gamma$ - Tecpinylaxetat	0,05	0,05	0,05

TN1 - với focmamit  
 TN2 - với dimetylfocmamit  
 TN3 - với axetamit

Trong phản ứng nhiệt phân  $\alpha$  - pinen, ocimen (3) hình thành thường bị đồng phân hóa tiếp thành alloocimen hoặc các monotecpen dạng vòng [6] để tránh hiện tượng này và để thu  $\beta$  - ocimen (3a+3b) chúng tôi đã tiến hành quang phân  $\alpha$  - pinen trong toluen hoặc xylen, sử dụng đèn thủy ngân trung áp Hana<sup>u</sup> Q - 150, với sự có mặt chất cảm quang axetophenon hoặc propiophenon ở bước sóng  $250\text{m}\mu < \lambda < 400\text{m}\mu$ . Kết quả các thí nghiệm được dẫn ra ở bảng 2.

Bảng 2 cho thấy hiệu suất thu  $\beta$  - ocimen cao nhất đạt được khi tiến hành phản ứng quang phân  $\alpha$  - pinen trong toluen với chất cảm quang là axetophenon và thời gian bức xạ là 3 giờ (3a + 3b = 52%)

Bảng 2: Kết quả quang phân  $\alpha$ -pinen

Thời gian TN	1 giờ			2 giờ			3 giờ		
	1 (%)	3a (%)	3b (%)	1 (%)	3a (%)	3b (%)	1 (%)	3a (%)	3b (%)
1	72%	15	13	60	22	13	52	27	21
2	74	15	11	49	29	22	48	29	23
3	98	0,5	1,5	98	0,5	1,5	97	0,5	2,5
4	97	2	1	92	5	3	91	5	4

TN1, thực hiện với  $\alpha$ -pinen, toluen, propiophenon

TN2, — — — — —  $\alpha$ -pinen-toluen, axetophenon

TN3, — — — — —  $\alpha$ -pinen-p-xylene, propiophenon

TN4, — — — — —  $\alpha$ -pinen-p-xylene, axetophenon

3a: cis- $\beta$ -ocimen

3b: trans- $\beta$ -ocimen

### PHẦN THỰC NGHIỆM

Các phân tích nhờ kết hợp sắc kí khí-phổ khối lượng (GC-MS) được thực hiện trên máy VG-micromass 7070 F; thiết bị sắc kí khí có cột mao quản SIL 19 CP dài 26m, đường kính trong 0,25mm; các phổ khối lượng được ghi ở 70eV. Điều kiện chạy sắc kí: tốc độ khí mang (nitơ) 15ml/phút; chạy chương trình nhiệt độ ở 70°C (1 phút), 4°C/phút.

#### Đồng phân hóa $\alpha$ -pinen

Ta đun hồi lưu hỗn hợp gồm 13,6g (0,1mol)  $\alpha$ -pinen (tinh khiết 98%, tạp chất: cycloferchen, trielen, SKK), 8,15g (0,05 mol) axit p-nitrobenzoic và lần lượt với 2,25g (0,05 mol) focmami (TN1), hoặc 3,65 g (0,05 mol) dimetylfocmami (TN2), hoặc 2,95 g (0,05 mol) axetami (TN3) ở nhiệt độ 140°C trong thời gian 50 giờ. Hỗn hợp phản ứng được chưng cất lôi cuốn hơi nước. Phần nước chưng cất sang được chiết với ete. Sau khi xử lí như thông thường ta thu các cặn thô tương ứng: 9,68 g (TN1), 10,45g (TN2), và 11,10 g (TN3), Kết quả phân tích các cặn này bằng phương pháp GC-MS được nêu ra ở bảng 1.

Bằng phương pháp chưng cất phân đoạn qua cột Vigreux từ 10g cặn (TN3) chúng tôi đã nhận được 5,6g dl-limonen (2) ( $n_D^{20}$  1,4710; độ tinh khiết 95% SKK)

#### Phản ứng quang phân $\alpha$ -pinen

Ta cho một hỗn hợp của 1,0g  $\alpha$ -pinen, 1 ml propiophenon trong 49ml toluen (TN1) vào một dụng cụ thủy tinh có thể lọc bỏ ánh sáng có bước sóng ngắn hơn

2550 và dài hơn 400 $\mu$ . Đèn bức xạ ta dùng một đèn thủy ngân trung áp Hanau Q-150 đặt trong một áo thủy tinh Pyrex, được làm nguội bằng nước. Hỗn hợp phản ứng được khuấy đều bởi một dòng khí nitơ sục vào trong dung dịch và được bức xạ trong thời gian 1, 2, và 3 giờ. Phản ứng quang phân  $\alpha$ -pinen cũng đã được tiến hành với axetophenon trong toluen (TN2) hoặc với propiophenon trong p-xylene (TN3) hoặc với axetophenon trong p-xylene (TN4). Kết quả các thí nghiệm quang phân  $\alpha$ -pinen được nêu ở bảng 2.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. a, B. Dudley Sully, *Chemistry and Industry* 1964, 263.  
b, K. Bruns, *Parfumerie und Kosmetik*, 1980, 61, 457.
2. A.A. Newman, *Chemistry of Terpenes and Terpenoids*, Academic Press London and New York 1972.
3. Phan tổng Sơn và Nguyễn văn Đậu, *Tạp chí khoa học ĐHTH Hà nội* 1987, số 3, tr 37.
4. Phan tổng Sơn và Nguyễn văn Đậu, *tạp chí Hóa học*, 1987, Số 2 tr. 23
5. Phan tổng Sơn và Nguyễn văn Đậu, *tạp chí Hóa học*, 1989 số 4, tr 20
6. J. E. Hawkins and W. A. Burris, *J. Org. Chemistry*, 1959, 24, 1507.

PHAN TONG SON, NGUYEN VAN DAU

#### ISOMERISATION OF $\alpha$ -PINENE TO LIMONENE AND $\beta$ -OCIMENE

The conditions of isomerisation of  $\alpha$ -pinene to limonene by p-nitrobenzoic acid in the presence of amide (formamide, dimethylformamide, acetamide) (highest yield 69,5%) and photolysis of  $\alpha$ -pinene to ocimenes by a medium pressure mercury arc (Hanau lamp Q-150, highest yield 52%), are studied.

Địa chỉ tác giả

Khoa Hóa ĐHTH Hà Nội