

КАНИФОЛЬ, ЕЕ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ЛЕСНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»

Москва 1965

ОТ АВТОРА

Канифольное производство — одна из основных отраслей лесохимической промышленности.

Наша канифольная промышленность вырабатывает живичную, экстракционную и талловую канифоль. Кроме того, к канифольным продуктам обычно относят талловое масло, пек таллового масла, клей-пасту на ее основе и так называемую абие-тиновую смолу.

Потребляют канифоль главным образом мыловаренная, бумажная и химическая промышленности, расходуют ее в электротехнике и в производстве синтетического каучука и шин.

Если в настоящее время спрос на канифоль в СССР выше возможностей производства, то увеличение выработки таких продуктов, как бумага, синтетический каучук и шины, вызовет резкое увеличение спроса на канифоль. Для того чтобы наша канифольная промышленность могла удовлетворить возросшие потребности страны, необходимо принять особые меры: 1) продолжать разворачивать подсочные промыслы в таежной зоне СССР; 2) создать постоянно действующие подсочные хозяйства на юге страны — в Причерноморье; 3) форсировать строительство крупных канифольно-экстракционных заводов в районах старых концентрированных рубок сосновых насаждений; 4) улучшать и увеличивать сбор сульфатного мыла — сырья для получения таллового масла и талловой канифоли.

Развитие многих отраслей промышленности, в том числе и перечисленных выше, улучшение качества их продукции нельзя мыслить без расширения ассортимента и улучшения качества

канифольных продуктов. Потребители настойчиво требуют выработки более ценных вторичных продуктов, таких, как диспропорционированная, гидрированная, полимеризованная канифоли, разнообразные эфиры и другие более сложные производные канифоли. Но в этом направлении пока что сделаны первые шаги.

Приношу глубокую благодарность за участие в редактировании настоящего труда члену-корреспонденту АН БССР доктору химических наук профессору Ивану Илларионовичу Бардышеву, кандидату химических наук Софье Степановне Малевской и кандидату химических наук Нине Ивановне Персианцевой.

Н. Комшилов

ГЛАВА I

СЫРЬЕ ДЛЯ КАНИФОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

РАЗВИТИЕ ПОДСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА В СССР

Еще в 1892 г. Д. И. Менделеев пытался воздействовать на промышленные круги, чтобы создать в России канифольно-скипидарное производство. Возможность этого доказали Ф. М. Флавицкий, В. Е. Тищенко, В. В. Шкателов и др. [43], но несмотря на это производство канифоли в России до 1917 г. едва покрывало 4% потребности в ней [23].

Только при Советской власти было обращено надлежащее внимание на развитие отечественного канифольно-скипидарного производства.

Начиная с 1919 г. наше подсочное производство стало быстро развиваться. Так, в 1919 г. проф. П. С. Пищимуха и лесничий Седелецкий на Волыни в Станишевском лесничестве вели подсочку восходящим способом. В это же время, в 1919—1920 гг., при Киевском сельскохозяйственном институте академик Украинской АН Е. Ф. Вотчал и проф. В. Д. Огиевский организовали впервые в нашей стране курсы по подсочке [23]. Они же с 1920 г. близ Киева в Святошинской даче на площади 200 десятин ставили опыты с применением восходящего способа подсочки.

До 1923 г. подсочка на Украине носила опытный характер, а с 1924 г. она расширилась и приобрела промысловое значение. Динамику роста промыслов Украины, объединенных Наркомземом УССР, подтверждают следующие цифры: в 1924 г. было выработано 140 т канифоли, в 1929 г. — 2,49 тыс. т, а в 1930 г. — уже 6,91 тыс. т [57].

Курсы, организованные Е. Ф. Вотчалом, сыграли большую роль, так как дали стране кадры, принявшие активное участие в создании промышленной подсочки по всей стране. С 1922 г. терпентинный промысел начинает развиваться на Урале, в Злаугоустовском округе; там же в 1925 г. инж. И. И. Орлов проводил опыты по улучшению уральского (осмолоподсочного) метода подсочки. С 1926 г. все подсочные промыслы Урала были объединены трестом «Уралмет» [57].

В 1922 г. В. И. Лебедев на курсах Архангельского союза кооперативов подготовил группу работников подсочки. С 1923 г. эта группа под руководством В. И. Лебедева вела опыты подсочки нисходящим способом в Архангельской области, в Зимне-Золотицком лесничестве, в 60 км от Полярного круга, в Лайском лесничестве и на ст. Обозерская [43]. В 1924 г. акад. А. Е. Арбузов проводил опыты подсочки нисходящим способом в Татарской АССР.

Докт. хим. наук М. М. Якшин в эти годы писал, что проведенные у нас опыты подсочки сосны с достаточной убедительностью опровергли доводы ученых капиталистических стран о непригодности русских лесов для подсочки.

В 1925 г. постановлением Совета Труда и Оборона организация подсочных промыслов была возложена на ВСНХ (Высший Совет Народного Хозяйства), а промыслы взяты государством под особое покровительство. В 1926 г. был организован трест «Русская смола», позднее «Лесохим», приступивший с 1926 г. к постановке терпентинного промысла в бывш. губ. Брянской, Рязанской, Пензенской и Ульяновской, а затем и др. Работники треста по инициативе Ф. Э. Дзержинского в 1925 г. 27—29 сентября созвали первое терпентинное совещание виднейших специалистов по лесному хозяйству, на котором докладчиками выступали академик А. Е. Арбузов и проф. Е. Ф. Вотчал. Необходимо отдать должное энергии таких работников, как инж. К. Р. Гамсакурдия, М. М. Якшин и др., которым при всемерной поддержке правительства удалось внедрить подсочку в народное хозяйство СССР.

В 1927 г. на территории СССР подсочку вели тресты «Лесохим», «Уралмет», Наркомзем УССР и промкооперация («Всеколес»). С 1930 г. подсочные предприятия первых трех организаций были объединены и переданы в систему Союзлеспрома, который за этот год повысил добычу живицы до 27 тыс. т. Промкооперация за этот же год добыла 7 тыс. т. Всего по Советскому Союзу за 1930 г. было добыто 34 тыс. т живицы [57].

В последующие годы наблюдался неуклонный рост добычи живицы, достигший в 1937 г. рекордной цифры в 88 86 тыс. т. Затем наметился некоторый спад, а в годы Великой Отечественной войны произошло резкое сокращение производства, так как основные подсочные промыслы Белоруссии и Украины оказались на территории, оккупированной фашистскими войсками, а остальные сократили добычу живицы из-за нехватки рабочей силы [23].

С 1946 г., после окончания войны, добыча живицы стала возрастать; в 1950 г. был перекрыт самый высший довоенный уровень: добыто 101,3 тыс. т. С этого времени была введена многоярусная подсочка и вовлечены в подсочку новые промыслы в Сибири. Эти мероприятия, а также повсеместное внедрение

подсочки с химическим воздействием позволили довести добычу живицы к 1955 г. до 121,5 тыс. т [96].

С 1956 г. была введена ребристая карра и произведено усовершенствование подсочного инструмента — был внедрен на промыслах огибающий хак. Эти новшества и дальнейшее расширение промыслов в Сибири к 1958 г. подняли добычу живицы до 146,9 тыс. т.

В последние годы добыча живицы выросла незначительно: в 1962 г. — 164,5 тыс. т; в 1963 г. — 163,2 тыс. т. И лишь в 1964 г. благодаря принятым мерам было добыто 182,7 тыс. т. живицы. План года был перевыполнен. Но даже это количество живицы, безусловно, не отвечает тем запросам, которые поступают от предприятий — потребителей канифольных продуктов. Потребности народного хозяйства в канифоли были удовлетворены только на 70%. К 1970 г. мы обязаны добывать уже не меньше 240 тыс. т живицы в год *.

Подсочное производство в настоящее время насчитывает около трехсот предприятий. Так, на территории РСФСР, по неполным данным, добывают живицу 168 леспромхозов, лесхозов и химлесхозов, входящих в систему совнархозов, и 31 предприятие, находящееся в ведении Главлесхоза РСФСР. Подсочка ведется также в Украинской, Белорусской, Литовской, Латвийской и Эстонской ССР. В 1962 г. 82,3% всей живицы было добыто в РСФСР, 5,5% в Украинской, 8,9% в Белорусской ССР и 3,3% в Прибалтийских республиках.

Уже к тридцатым годам СССР перестал ввозить канифоль и скипидар и стал сам экспортировать скипидар. К 1936 г. Советский Союз занял третье место в мире по добыче живицы [110], а к 1953 г., увеличив добычу живицы более чем вдвое по сравнению с предвоенным периодом, вышел на второе место в мире и первое в Европе. В СССР применяют несколько систем подсочки: длительную, долгосрочную, краткосрочную и осмолподсочку [28, 96].

Длительная система подсочки наилучшим образом сохраняет жизнеспособность деревьев и обеспечивает достаточный выход живицы, но применима лишь для тех древесных пород, у которых поверхность ранения зарастает, что создает возможность повторного использования подсочки одних и тех же участков ствола. По этой системе может вестись в течение 30–40 лет подсочка таких высокосмолопродуктивных и быстрорастущих видов сосен, как крымская — *Pinus pallasiana*, черная — *P. laricio* и пицундская — *P. pithyusa*, а также подсочка тисовенницы.

Долгосрочная система подсочки также сохраняет жизнедеятельность деревьев и обеспечивает достаточный

выход живицы в течение 10—15 лет. Эта система применяется в насаждениях сосны обыкновенной *P. silvestris* в районах, где вегетационный период довольно длинный, и ведется по технологии, не вызывающей резкой деформации ствола.

Краткосрочная система подсочки обеспечивает максимальное увеличение ежегодного валового сбора живицы с дерева и единицы площади насаждения. Эту систему применяют в насаждениях, предназначенных в ближайшее время для рубки, в районах с коротким вегетационным периодом. Ведут такую подсочку не свыше 5 лет самыми различными методами, способами и приемами.

Осмолоподсочку как систему применяют для использования сосновых насаждений V и Va бонитетов. Она обеспечивает получение живицы или барраса, а также стволового осмолы, пригодного для переработки на лесохимических и сульфатно-целлюлозных предприятиях. Осмолподсочка допустима в условиях достаточной увлажненности в зоне средней и северной тайги.

Любая система подсочки может осуществляться с применением химического воздействия и без него; в дальнейшем могут быть разработаны и другие методы подсочки, например с использованием биологического стимулирования. Усилить смолоистечение можно химическим воздействием 92—96%-ной серной кислотой в смеси с каолином в отношении 1:0,7, жидкой 50—75%-ной серной кислотой и пастой хлорной извести в соотношении извести и воды 1,5:1.

По технике нанесения ранений — подновок различают восходящий и нисходящий способы. Нисходящий способ подсочки заключается в том, что последующие подновки делаются ниже предыдущих. При восходящем способе каждая последующая подновка наносится выше предыдущей. Подновки при нисходящем и восходящем способах подсочки чаще всего наносятся в поперечно-косом направлении в виде опрокинутой «елочки» с углом между подновками 60—90°.

Карры — участки поверхности ствола, на которые наносятся подновки, могут быть расположены в один и два яруса. Известен комбинированный способ подсочки, когда в верхнем ярусе применяется восходящий, а в нижнем — нисходящий способ подсочки. В двухъярусной карре может быть применен и такой комбинированный метод подсочки, когда в нижнем ярусе работают с химическим воздействием, а в верхнем без него.

Применяя тот или иной способ подсочки, можно выполнить его разными приемами: подновки производить так, чтобы получилась гладкая карра или ребристая, карра с направляющим вертикальным желобком или без него, односторонняя или двухсторонняя карра и т. д.

Для того чтобы наша живица стала значительно дешевле, необходимо создать лесосырьевую базу для подсочки на Черноморском побережье из насаждений сосны крымской и австрийской и других высокосмолопродуктивных и быстрорастущих видов сосен.

Основные массивы сосны крымской (около 4,5 тыс. га) расположены на Южном берегу Крыма, а также в искусственных насаждениях ее в нижнеднепровских песках [96]. Крымская сосна может дать в этих широтах с 1 га 620 кг живицы в год [28]. Это в 4 раза больше, чем можно получить от насаждений сосны обыкновенной. Облесение пустующих на юге земель сосной крымской уже через 25—30 лет может дать не менее 135 тыс. га пригодных для подсочки древостоев, с которых можно будет получить свыше 30 тыс. т живицы в год [96]. Климатические условия для произрастания сосновых лесов на Дону и в Приднепровье благоприятны. Палеогеографические, археологические и исторические данные говорят о том, что в устьях южных рек росли ранее дремучие сосновые леса.

Е. П. Проказин [78] предполагает, что для сокращения срока созревания древостоя на созданных трех- и четырехлетними сосенками плантациях прививать следует черенки высокопродуктивных видов сосен. Он считает, что в условиях свободного стояния возникающие из стадийно зрелых черенков деревья должны расти и развиваться исключительно быстро. Высокая смолопродуктивность появится у них значительно раньше, чем у деревьев, проходящих весь цикл индивидуального развития. Можно полагать, что созданные таким способом плантации будут пригодны для промышленной подсочки в возрасте 25—30 лет.

При проведении мероприятий по созданию плантаций высокопродуктивных видов сосен не надо забывать и другого направления — селекционной работы над сосной обыкновенной. Работники Института лесохозяйственных проблем АН Латвийской ССР [40] (ныне Институт химии древесины) обнаружили несколько высокосмолопродуктивных сосен. В Инчукальском леспромхозе Латвийской ССР была найдена сосна обыкновенная, давшая в течение вегетационного периода 14 кг живицы. В других леспромхозах Латвии были обнаружены сосны, дававшие за сезон от 5,2 до 7,1 кг живицы. И. И. Орлов сообщил, что в Сысертском химлесхозе Свердловской обл. имеется заповедная сосна 160—180-летнего возраста высотой 28 м и диаметром 48 см, которая на протяжении 6 лет давала по 15,5 кг живицы за сезон.

А. И. Калниньш, Е. А. Рупайс и С. В. Милютина [40], исследуя хвою высокосмолопродуктивных сосен, нашли, что смолоносная система ее имеет значительно большую мощность, чем у обычных контрольных сосен, и что не длина хвои, а площадь

поперечного сечения ее является внешним признаком смолопродуктивности дерева.

Изучение формового разнообразия сосны обыкновенной, проведенное Е. П. Проказиным под руководством академика ВАСХНИЛ А. С. Яблокова [78], свидетельствует о том, что повышение смолопродуктивности сосновых насаждений может быть обеспечено методами лесной селекции. Смолопродуктивные деревья отличаются от обычных не только большим поперечным сечением хвои, но в них на 35% больше вертикальных смоляных ходов. Шишки смолопродуктивных сосен, как правило, имеют плоский щиток и зеленовато- или желтовато-серую окраску, а семена окрашены в черный цвет и их энергия прорастания больше на 16%. Потомство высокопродуктивных сосен лучше приживается и растет на 15—20% быстрее. У сеянцев смолоносная система на 35—50% более развита, что указывает на закрепление признака в потомстве.

Е. П. Проказин [78] выделяет высокосмолопродуктивную сосну как особую биологическую форму *P. silvestris* Lamb. *resinoprodacta* Prok. Он отмечает, что от 5 до 10% деревьев в насаждении имеют смолопродуктивность вдвое большую, чем среднее дерево данного насаждения.

Создание лесосырьевой базы для подсочки может также начаться с массового отбора деревьев высокосмолопродуктивной формы и индивидуального отбора сосен-рекордисток с последующим созданием плантаций путем прививок черенков этой формы. Учитывая вероятное увеличение смолопродуктивности как за счет биологических свойств сосен-рекордисток, так и за счет благоприятных условий роста и развития, можно ожидать, что смолопродуктивность прививочных подсочных плантаций будет в 4—5 раз превосходить обычную смолопродуктивность спелых насаждений сосны.

В связи с тем что за все прошедшие годы почти ничего не делалось для создания высокосмолопродуктивных насаждений и плантаций, подсочные промыслы постепенно передвигались на север в насаждения с коротким вегетационным периодом, а следовательно, и с малым выходом живицы. Для того чтобы поддерживать выход на повышенном уровне, требовалось интенсифицировать подсочку. В настоящее время большое распространение получил интенсивный двухъярусный комбинированный способ подсочки: в верхнем ярусе — восходящий, а в нижнем — нисходящий. Этот способ разработан в Центральном научно-исследовательском институте лесного хозяйства (ЦНИИЛХ) И. В. Высоцким [29]. Подсочка интенсивным способом дает в пределах Белоруссии 1,2—1,7 кг на карру. В отдельных случаях при интенсивной подсочке выход живицы на карру достигает 3 кг за сезон [43].

Введение краткосрочной системы подсочки интенсивным спо-

способом позволило продвинуть подсочные промыслы далеко на север. Подсочку ведут почти на всей территории Карелии, осваивают древостой по реке Конде на севере Тюменской области, в среднем течении реки Ангара, подсаживают массивы севернее Братска и др.

Опытные работы по подсочке сосновых лесов севера, и в частности в Карелии, велись давно и в довольно больших масштабах. Еще в 1926 г. при Центральном Совете Народного Хозяйства Карельской АССР в г. Петрозаводске организовали лесохимическое бюро, которое должно было выявить реальные возможности подсочки сосны и смолокурения на севере. В 1927 г., с 21 июня по 6 октября, в Карелии на двух участках Кондопожского лесничества произвели пробную подсочку 496 деревьев и собрали 761,5 кг живицы. Средний выход живицы равнялся 1540 г с дерева и 480 г — с карры. Летом 1932 г. Севхимлес командировал бригаду подсочников под руководством ученого лесовода А. В. Лапко [43] на Терский берег Кольского полуострова с целью проверки выходов живицы с сосен, растущих за Полярным кругом. Опытные работы были проведены в районе Порьей губы Кандалакшского залива Белого моря. Выход живицы с карры за сезон с 18 июля по 9 сентября составил лишь 202 г.

После этих опытов подсочки в 1937 г. под руководством И. В. Высоцкого [25] была проделана обстоятельная работа. Опытной подсочкой охватили всю территорию Карелии. Работа велась нисходящим способом, гладкой каррой на больших площадях — от 126 до 631 га на каждом участке. В работу было вовлечено от 19,5 до 113,0 тыс. карр на участке.

По материалам, полученным на подсочных промыслах Карелии, сделана оценка выходов живицы в зависимости от географической широты [47]. Математическая обработка опытного материала методом наименьших квадратичных отклонений позволила найти закономерность изменения выходов живицы с карры за сезон в зависимости от климатических условий, главным образом от географической широты. Было найдено, что коэффициент корреляции равен 0,83. Это говорило о том, что зависимость изучаемых величин, а следовательно, интерполирующая функция, приближалась к прямой. Среднее значение индивидуальных отклонений или среднее квадратичное отклонение оказалось довольно большим и составило 104,5 г живицы с карры за сезон. Это и понятно, так как географическая широта не может совпадать с одной и той же величиной продолжительности безморозного (вегетационного) периода. На вегетационный период влияет близость морей и больших озер. Расчеты показали, что продвижение на 1 градус к югу в пределах Карельской АССР обуславливает среднее повышение выхода живицы с карры за сезон приблизительно на 54 г (табл. 1).

Таблица 1

Район подсочки	Год	Градус широты (в пределах Карельской АССР)	Средняя продолжительность безморозного периода в днях (около)	Опытная величина выхода живицы с карры за сезон, г	Вычисленный выход живицы с карры за сезон в зависимости от градуса широты, г
Порья губа	1932	66°50'	100	202	161
Ст. Амбарная и Боярская	1937	65°50'	100	130	215
Ухтинский ЛПХ	1937	65°20'	90	341	242
Кемский ЛПХ	1937	65°00'	110	192	260
Сорокский ЛПХ	1937	64°30'	110	284	286
Идельская база	1937	64°10'	100	323	305
Ругозерский ЛПХ	1937	64°10'	100	296	305
Сегежский лесохимический участок	1937	63°40'	100	319	331
Линдоярская база	1937	62°30'	110	342	394
Кондопожский ЛПХ	1937	62°30'	115	394	394
Кондопожское лесничество	1927	62°30'	115	480	394
Заонежская база (острова)	1954	62°30'	125	525	394
Вилговская (Петрововодская) база	1937	61°50'	125	449	430
Матросская база	1937	61°40'	115	424	439
Педасельгский лесохимический участок	1937	61°30'	125	363	448
Ладвинская база	1937	61°20'	120	478	457

Экстраполируя данные табл. 1, можно подсчитать, что на подсочных промыслах Белоруссии с обычной гладкой нисходящей карры можно добыть до 850 г, а на Украине до 1 кг с карры за сезон. Такие выходы согласуются с опытными данными.

Б. И. Гаврилов обращает внимание на то, что сосновые насаждения Украины по своим биологическим признакам и экономическим данным являются лучшей сырьевой подсочной базой, а следовательно, эта подсочная база должна быть использована с наибольшей полнотой и эффективностью.

На Украине 121 тыс. га припевающих сосновых насаждений, не вовлеченных в подсочку. Это реальная база для добычи 18—20 тыс. т живицы в год вместо 12—13 тыс. т, получаемых в настоящее время. Но для этого необходимо преодолеть предвзятое мнение, будто бы припевающие насаждения менее устойчивы к подсочке и что их жизнедеятельность будет подавлена при нанесении ранений. Б. И. Гаврилов [26] утверждает, что наиболее жизнедеятельны именно припевающие насаждения, так как в этом возрасте наблюдается наибольший текущий прирост древесины. При этом следует помнить, что решающим

условием успешного проведения подсочки приспевающих насаждений является правильная технология подсочных работ.

Подсочка севернее 63° широты обычной гладкой нисходящей каррой дает низкий выход живицы (см. табл. 1). Некоторого повышения смолопродуктивности удалось добиться введением восходящей карры. С 1956 г. стали внедрять ребристую карру. Быстрому и повсеместному распространению ребристых карр способствовала удачная конструкция нового вздымочного инструмента, позволившего легко наносить мелкие огибающие подновки. Смолопродуктивность восходящих ребристых карр по сравнению с нисходящими гладкими оказалась выше на 6—12%. Причины, вызвавшие такое увеличение смолопродуктивности, пока до конца не выяснены, но можно предполагать, что при восходящем способе и мелких ранениях создаются лучшие условия водного питания дерева в зоне карры и притока питательных веществ. Раньше, при применении гладкой восходящей карры, эти преимущества сводились на нет из-за потерь живицы по зеркалу карры [93].

Еще больших успехов удалось добиться при подсочке с химическим воздействием. Эти оригинальные методы разработали наши специалисты А. И. Калниньш, Ф. Т. Солодкий, Е. Г. Быховский, А. К. Толкачев, М. А. Синелобов, В. М. Арциховский, П. К. Кутузов, Б. И. Гаврилов, В. П. Синицкий, А. М. Ковалев, А. И. Новиков, Г. В. Сухов, Н. Ф. Николаев и М. П. Тимофеев. Подсочка с использованием пасты серной кислоты и хлорной извести стала широко внедряться с 1955 г. В 1957 г. 12% общего числа карр находилось в подсочке с применением серной кислоты [96, 98]. Метод подсочки с химическим воздействием показал высокую эффективность, значительно повысив выход живицы на карроподновку (в 2—8 раз) и несколько — на карру и снизив себестоимость живицы, так как в связи с увеличением паузы между карроподновками с 3—4 дней до 10—14 дней и даже 21 дня производительность труда вздымщика увеличилась на 70% [2], [97].

По данным 1962 г., методы химического воздействия в больших объемах применяют специализированные тресты: Кирхимлесзаг — 60%, Карелхимлесзаг — 44,6% и Томлес — 43,5% от общего количества карр. Всего по РСФСР на 1962 г. подсочка с химическим воздействием ведется на 23,0% от общего количества карр.

На опытном участке треста Карелхимлесзаг [2] на основании трехлетних наблюдений, определены среднесезонные выходы живицы на карру и карроподновку, отраженные в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что наилучший выход живицы на карру и карроподновку получен при подсочке с сернокислотной пастой с паузой 14 и 10 дней, однако такую паузу нельзя применять при более длительной подсочке во избежание

Таблица 2

Способ подсочки	Количество обходов	Средний выход живицы за сезон		
		на карру, г	на карро-подновку, г	на карру, % к обычной подсочке
Обычный с рифленой каррой и паузой 3—5 дней (нисходящий 2 г., восходящий 1 г.)	32	625	20	100
С сернокислотной пастой и паузой 21 день (нисходящий 2 г., восходящий 1 г.)	6	715	119	115
То же, с паузой 14 дней	9	918	102	147
То же, с паузой 10 дней	12	898	75	144
С хлорной известью и паузой 6 дней (нисходящий в течение 3 лет)	16	838	52	134
То же, с паузой 9 дней	12	623	53	100

последующего резкого падения выхода живицы. Шаг подновки при подсочке с сернокислотной пастой при паузе 21 день был установлен 6 см, при паузе 14 дней — 5 см и при паузе 10 дней — 4 см. Глубина подновки составляла 3—4 мм, ширина карры — 25 см. При подсочке с хлорной известью шаг подновки равнялся 1,5—2 см, глубина подновки составляла 3—4 мм. Применялись двухсторонние карры с межсезонной перемычкой 15 см. Доза серной кислоты равнялась 0,7 г. За три года подсочки (1959—1961 гг.) при применении сернокислотной пасты и паузе 21 день повреждения древостоя насекомыми-вредителями не наблюдалось.

На севере СССР, и в частности Карелии, пригодными для подсочки считаются насаждения в возрасте 95 лет и старше. Лучший выход живицы дают 120—150-летние насаждения. Есть определенная зависимость и от других таксационных элементов древостоя: среднего диаметра, развития кроны, плодородия почвы и др. Так, смолопродуктивность тем выше, чем больше диаметр древостоя и больше протяженность кроны.

Подсочка лиственницы до сих пор не получила промышленного значения из-за низких выходов живицы. Однако исследования в этом направлении следует форсировать хотя бы потому, что насаждения лиственницы занимают огромную площадь в 249 млн. га, в то время как насаждения сосны занимают всего лишь 88 млн. га и ели 66 млн. га. Отрадно знать, что в последние годы получены положительные результаты исследований по этому вопросу.

Сибирский научно-исследовательский институт лесной промышленности нашел, что при четырех каррах на дереве выход живицы при паузе 84 дня составил на первую (верхнюю) карру — 61,7 г, вторую — 36,6 г, третью — 35,8 г, четвертую — 50,4 г. Всего со ствола было получено 184,5 г.

В 1960—1961 гг. в Средне-Ийском химлесхозе комбината «Братсклес» было заподсочено работниками ЦНИЛХИ [34] несколько сот стволов лиственниц. Подсочку вели различными методами и способами с применением различных приемов. Наиболее целесообразным оказался способ четырехъярусной закладки широких карр, с сезонной паузой, с перемычкой между каррами 50 см. Верхняя карра дала живицы 57,2, а последующие 44,3; 38,6; 47,1 г. Всего со ствола было получено 187,1 г. Затраты труда на 1 т живицы, по данным Г. В. Назарова, составили 55 чел.-дней, т. е. такие же, как при подсочке сосны с хлорной известью. Комплексная дневная выработка по добыче лиственничной живицы была не ниже, чем на подсочке сосны без химического воздействия, и есть основания полагать, что себестоимость лиственничной живицы будет не на много выше.

П. С. Дорошенко и П. С. Вергузов [34] рекомендуют при подсочке лиственницы закладывать все четыре карры по вертикали. Во второй год подсочки наносить подновку на этой же карре нисходящим способом, а в третий год — по месту среза первого года подсочки, так как за это время рана первого года подсочки полностью зарастает.

У нас есть серьезные предпосылки для длительной подсочки лиственницы. Однажды выбранный участок леса может подсаживаться долгое время.

Одновременно с подсочкой сосновых и лиственничных насаждений хорошо было бы развивать также и подсочку еловых, которая в последние годы сократилась до минимума. Это потому, что древесина ели через нанесенные при подсочке ранения легко заражается грибами, а кроме того, дает низкий выход живицы.

Узкие продольные ранения не вызывают поражения древесины гнилями, а если не будет порезов древесины, не будет и условий для возникновения трещин на стволе.

В 1958 г. А. А. Малков [96] предложил способ подсочки ели ножевыми продольными ранениями. Длина ранений 70 см, число ранений на дереве от 16 до 32 (в зависимости от диаметра ствола). Такой тип ранений сводит к минимуму опасность грибного заболевания, но слишком узкое ранение вызвало быстрое зарастание раны, и выход живицы оказался крайне низким.

Наблюдения Н. Д. Лескова и работников треста «Ленхимлес» указывают на полную возможность подсочки ели в течение 4—6 лет продольными узкими ранениями (длина 1 м и ширина 1—2 см), без углубления в древесину. Собирают живицу 1 раз в два сезона, в мае. Весной живица в виде пластической массы легко снимается с карры, что способствует устранению потерь и создает лучшие условия для предохранения дерева от заражения грибами. Сборы еловой живицы каждый сезон не обязательны потому, что еловая живица почти не кристаллизуется и поэтому на месте ранения не происходит быстрой закупорки

смоляных ходов. Выход живицы в Тихвинском лесхозе составил на карру 55 г, на дерево 200 г за два сезона.

В 1954 г. А. К. Толкачев и М. А. Синелобов [95] предложили интенсивный способ подсочки ели, рассчитанный на один сезон эксплуатации перед рубкой. В начале лета всю кору по окружности нижней части ствола ели на высоту 1,5 м удаляют и сокоренной поверхности спустя 2—3 месяца собирают живицу. Этот способ подсочки ели был проверен в 1954 г. в Борском лесхозе Горьковской обл. на группе елей IV класса возраста, со средним диаметром 33,5 см, в насаждении II бонитета. Выход живицы составил в среднем 660 г с дерева.

Подсочное хозяйство Советского Союза рассредоточено на 88 млн. га сосновых лесов и по всей территории страны. При этом только часть сосновых насаждений подсочивается и, в основном, на непродолжительные сроки. Средняя продолжительность подсочки составляет лишь 6—7 лет. Между тем десятилетняя подсочка, особенно южных, сосновых насаждений, по стоимости полученной живицы равна стоимости древесины, заготовленной с этой площади. Можно себе представить, какие потери несет страна в результате того, что подсочное хозяйство еще недостаточно хорошо организовано и не получило должного размаха.

Кроме живицы, на подсочных предприятиях собирают баррас — засохшую на каррах и окислившуюся живицу, а также стружку с карр.

Из барраса получают канифоль более низкого качества и очень мало скипидара (7—13%), а из сосновой стружки с карр — экстракционную канифоль, которая по своим физическим и химическим свойствам занимает промежуточное положение между канифолью, получаемой из живицы, и экстракционной канифолью, добываемой из пневого осмолы.

Кроме добычи сосновой, лиственничной и еловой живицы в еловых лесах севера СССР организован сбор еловой серки — натеков смолы на стволе ели. Собирают еловую серку обычно в любое время года вдоль дороги, просеки, визира, проложенных в еловых насаждениях. С одного дерева, растущего на опушке, просеке или дороге, собирают до 100 г еловой серки, но попадаются исключительные экземпляры ели, дающие до 0,5 кг серки. Промежуток времени между обходами должен составлять около 3 лет.

ОБРАЗОВАНИЕ ЖИВИЦЫ И ТЕОРИЯ СМОЛОВЫДЕЛЕНИЯ

Вопросы образования живицы и теория смолывыделения в настоящее время интенсивно изучаются. Это необходимо потому, что знание теории поможет нам лучше решить практические вопросы ведения подсочного хозяйства, найти пути воздей-

ствия на биосинтез живицы, а следовательно, пути увеличения калового сбора живицы.

В 1909 г. Х. Эйлер [124] выдвинул гипотезу образования полиизопреновых веществ. Согласно этой гипотезе, ацетон и уксусный альдегид, получающиеся из углеводов, конденсируются, давая β-метилкротоновый альдегид. Последующая конденсация двух молекул этого альдегида, по мнению Х. Эйлера, приводит к гераниолу, а нескольких молекул — к политерпену.

В 1923 г. О. Аскан [43] высказал взгляды, сходные со взглядами Х. Эйлера. По мнению О. Аскана, терпеновые углеводороды образуются из ацетона и уксусного альдегида через изопрен.

Гипотеза О. Аскана получила некоторое подтверждение в работе А. Е. Фаворского и А. И. Лебедевой [43], которые из ацетона и ацетилен синтезировали изопрен, линалоол, гераниол и терпингидрат.

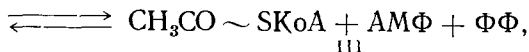
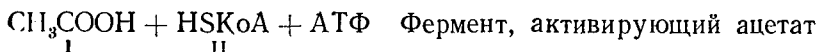
По гипотезе О. Аскана, почти каждый терпен теоретически может быть представлен как сочетание нескольких молекул изопрена. На этом основании Л. Ружичка [43, 125] ввел понятие изопренового правила и дал классификацию терпенов, приведенную в несколько измененном виде в табл. 3 [152].

Открытие кофермента ацетилирования (H—S—CoA), произведенное почти одновременно в различных лабораториях: Липманном (1945 г.), Нахманзоном и Берманом (1946 г.), Фельдбергом и Манном (1946 г.) позволило достигнуть значительных успехов в теории образования жирных кислот и полиизопреновых соединений [32].



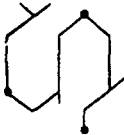
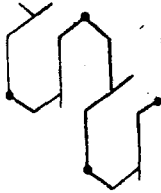
Было доказано, что именно ацетат является исходным веществом, необходимым для синтеза вышеуказанных соединений.

Кофермент А необходим для связывания ацетильных групп и их последующей передачи. Свое название кофермент А получил благодаря участию в каталитической функции активации ацетата (I). Кофермент А (II) найден в бактериях, дрожжах, животных тканях и высших растениях и выделен в очищенном виде.

Кроме того, в активировании уксусной кислоты при образовании комплекса ацетил—CoA (III) участвует аденозинтрифосфат (АТФ). Процесс активирования уксусной кислоты может быть изображен следующим образом:



« АМФ — аденозинмонофосфат, а ФФ — пирогосфат.

Классы терпенов	Брутто- формула	Углеродная структура *
Гемитерпены	C_5H_8	
Монотерпены	$C_{10}H_{16}$	
Сесквитерпены	$C_{15}H_{24}$	
Дитерпены	$C_{20}H_{32}$	

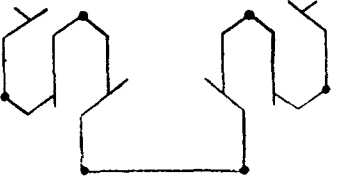
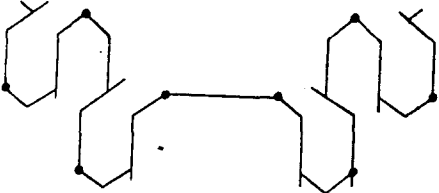
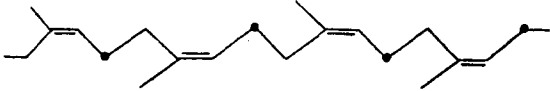
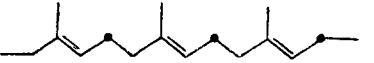
Примеры соединений

Изопрен

Пинен, карен, терпинен и т. д. Составные части эфирных масел

Фарнезол, кадинен, кариофиллен. Составные части эфирных масел

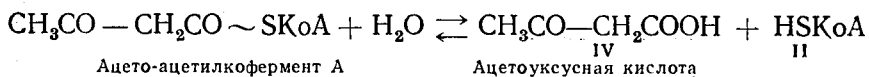
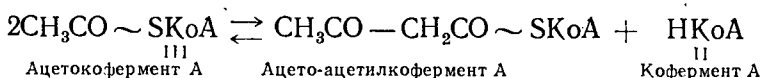
Смоляные кислоты канифоли, копа-лов и т. д. В гидрированной форме в качестве фитола, в дегидрированной форме в качестве витамина А

Классы терпенов	Брутто-формула	Углеродная структура *	Примеры соединений
Тритерпены	$C_{30}H_{48}$		Сквален, ланостерин, амирин. В уменьшенной молекуле в стероидах и алкалоидах
Тетратерпены	$C_{40}H_{64}$		Существуют только в дегидрированной форме, например в каротиноидах
Полипрены	$(C_5H_8)_n$		Натуральный каучук (цис-форма)
	$n > 100000$		Гуттаперча и балата (транс-форма)

* Концевой углеродный атом гемитерпеновой группы обозначен в схеме точкой.

Образовавшийся указанным путем ацетилкофермент А ($\text{CH}_3\text{CO} \sim \text{SKoA}$) содержит богатую энергией макроэргическую тиоэфирную связь, при гидролизе которой освобождается 8200 калорий.

Ацетилкофермент А может затем передавать активированный ацетильный остаток различным соединениям. Так, в опытах с меченым радиоактивным углеродным атомом C^{14} ацетатом [75] было показано, что у бактерии *Clostridium acetobutylicum* масляная кислота образуется путем конденсации двух молекул уксусной кислоты в ацетоуксусную кислоту (IV) по схеме:

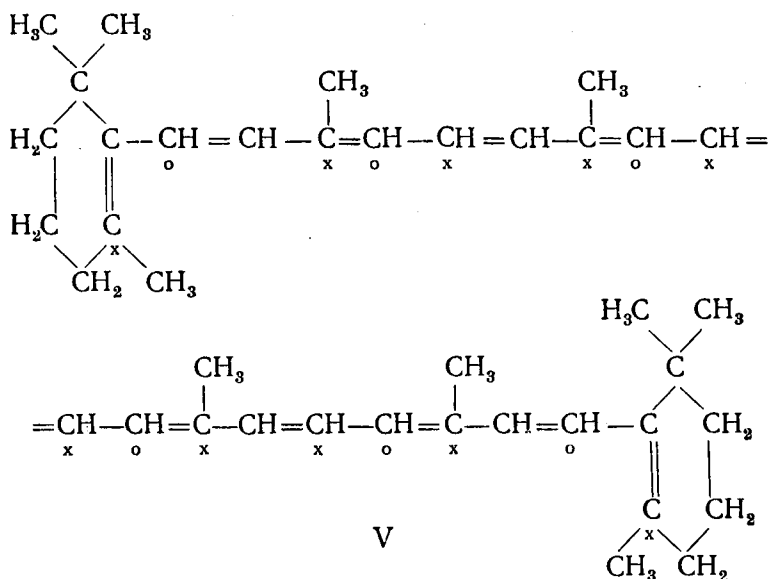


Ацетоуксусная кислота (IV) восстанавливается до масляной, которая снова вступает в реакцию с ацетилкоферментом А, образуя капроновую кислоту.

Таким образом, путем последовательного присоединения ацетильных радикалов происходит биосинтез жирных кислот в организме [32]. Необходимо подчеркнуть, что механизм биосинтеза жирных кислот у растений исследован слабее.

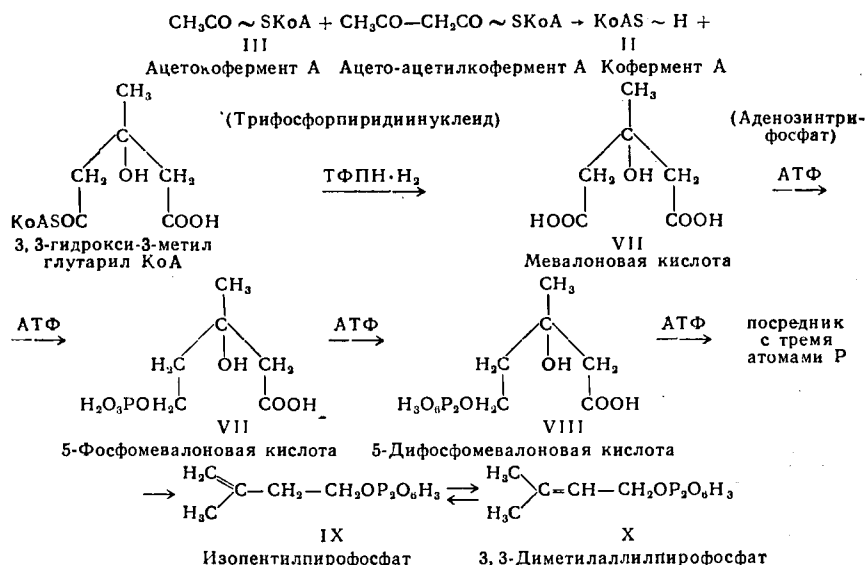
Несомненно, что биосинтез полиизопреновых соединений происходит по общей схеме. По-видимому, все эти вещества синтезируются из одного общего исходного продукта, образующегося при участии кофермента А. Взаимная связь изопрена, различных терпенов, каротиноидов и каучука показана схемами строения этих веществ, приведенными в табл. 3.

Биосинтез полиизопреновых соединений значительно сложнее, чем биосинтез жирных кислот, сложнее и экспериментальная проверка этого синтеза. Так, чтобы выяснить, каким образом происходит построение каротина (V) из ацетата [32], произвели синтез радиоактивных β -каротинов и последующее дробное окислительное расщепление их. Синтез радиоактивных β -каротинов осуществляли при выращивании плесени *Mucor hiemalis* на питательной среде, где единственным источником углерода служил $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CO}_2\text{Na}$ и при выращивании той же плесени на среде, содержащей $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{O}_2\text{Na}$. Тот и другой радиоактивный изомер β -каротина при дробном окислительном расщеплении давали уксусную кислоту. Полученную уксусную кислоту переводили в метиламин и углекислый газ, радиоактивность которых и определяли. В результате было выяснено, что углеродные атомы исходного ацетата располагаются в следующем порядке:



где x обозначены углеродные атомы каротина, образовавшиеся из C^{14} , находящегося в карбоксильной группе ацетата; o — углеродные атомы каротина, образовавшиеся из C^{14} , находящегося в метильной группе ацетата.

На примере сквалена [120] показано, что биосинтез полиизопреновых соединений идет через ацетат и мевалоновую кислоту по схеме:

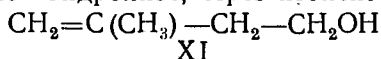


Наибольший прогресс в исследовании химизма биосинтеза был достигнут при использовании ферментативных препаратов, полученных из дрожжей [120].

В опытах с ферментативными препаратами дрожжей было показано, что первые три стадии синтеза проходят с участием аденозинтрифосфата (АТФ) и двухвалентного катиона магния. В первой ступени синтеза происходит образование 5-фосфомевалоновой кислоты (VII). Она может быть выделена из дрожжевого автолизата.

Второй процесс фосфорилирования, очевидно, приводит к 5-дифосфомевалоновой кислоте (VIII), все еще недостаточно охарактеризованной.

Следующим, третьим идентифицированным продуктом является изопентилпирофосфат (IX), строение которого доказано при ферментативном гидролизе, через изопентенол (XI).

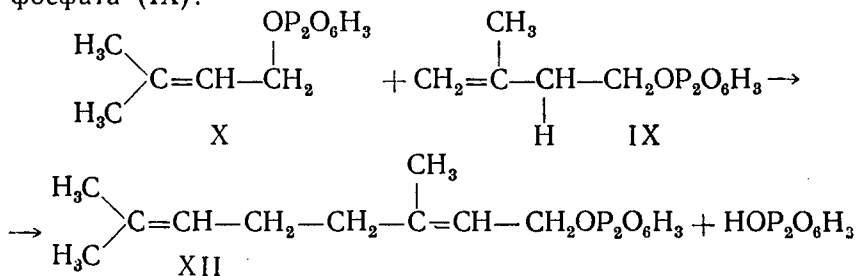


Кроме того, он был искусственно синтезирован.

В изопентилпирофосфате (IX) карбоксильный углерод C_1 мевалоновой кислоты (VI) окисляется и не включается в молекулу сквалена и далее — в холестерин. Есть доказательства, что этот процесс не является простым декарбоксилированием [120].

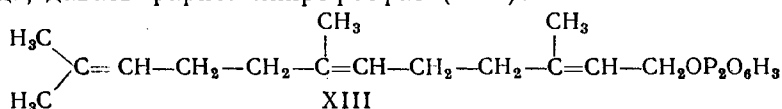
После образования изопентилпирофосфата (IX) биосинтез проходит через ряд превращений, из которых доминирующими

являются ядернофильные активации $-\text{C}=\text{C}-$ двойной связи. Было показано прямое энзиматическое превращение изопентилпирофосфата в организме (также и синтетическим путем) в сквален. Есть основание предполагать, что первоначальная конденсация двух C_5 единиц происходит при изомеризации одной из них с образованием 3,3-диметилаллилпирофосфата (XI). Диметилаллилпирофосфат является веществом, которое может быстро давать аллиловый катион при помощи потери пирофосфатного иона. Этот катион, в качестве электрофильного агента, может затем присоединиться по двойной связи изопентилпирофосфата (IX).



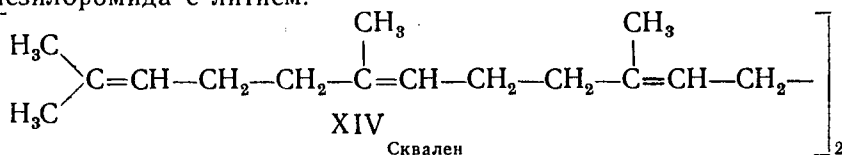
Геранилпирофосфат

Подобная реакция приводит к геранилпирофосфату (XII), который может сам давать катион и реагировать тем же путем другой молекулой изопентилпирофосфата (IX) и, в свою очередь, давать фарнезилпирофосфат (XIII).



Фарнезилпирофосфат был идентифицирован как промежуточный продукт в биосинтезе сквалена.

Как отмечалось в опытах с гранами, выделенными из дрожжей [120], фарнезилпирофосфат превращается в сквален в присутствии восстановленного трифосфорпиридиннуклеида (ТФПН·Н₂). Этот процесс проходит путем соединения двух С₁₅ единиц углеродных атомов в месте, где углеродные атомы имеют сложноэфирные группы. Таким образом, имеется внешнее сходство с химическим синтезом сквалена (XIV) при реакции фарнезилбромида с литием.

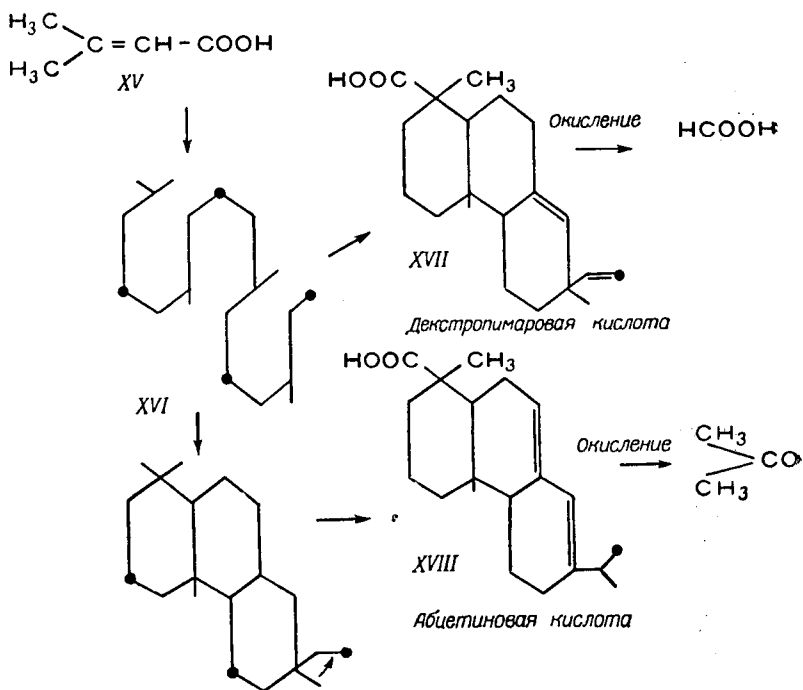


В дальнейшем биосинтез от сквалена до холестерина требует присутствия в среде фермента, вызывающего окисление и циклизацию, отсюда и название его — сквалено-оксидоциклаза.

Если в настоящее время довольно хорошо изучен процесс биосинтеза от мевалоновой кислоты до холестерина [120], то процесс биосинтеза от мевалоновой кислоты до смоляных кислот изучен значительно слабее [152]. Тем не менее, опираясь на опыты по усвоению растениями соли калия радиоактивной 3,3-диметилакриловой кислоты (XV) и на предыдущий материал, приведенный в этом разделе, можно предполагать, что в растительном организме калиевая соль 3,3-диметилакриловой кислоты фосфорилируется с образованием изопентилпирофосфата (IX). В дальнейшем через аллиловый катион и при помощи потери пирофосфатного иона образуется геранилпирофосфат (XII). Для образования дитерпенов требуется повторение последней реакции, что должно привести к гипотетическому ненасыщенному углеводороду ряда фитена (XVI), который в свою очередь окисляется и циклизуется.

Опыты по усвоению растениями калиевой соли 3,3-диметилакриловой кислоты были поставлены следующим образом: соль, меченная по углеродному атому кислотной группы, вносилась в сосуд с почвой, в которой выращивался саженец сосны. Через 6 месяцев образовавшиеся в сосне смолистые вещества были извлечены экстракцией. Радиоактивностью обладали смоляные

кислоты, скипидар, фитостерин и фитол. Затем провели исследование для доказательства радиоактивности концевых винильной и изопропильной групп смоляных кислот. Разрушение смоляных кислот с целью отделения этих концевых групп производилось марганцовокислым калием в растворе этилового спирта. Вначале в качестве моделей испытывались нерадиоактивные индивидуальные смоляные кислоты и их смеси и было показано, что изопропильная группа абиетиновой кислоты дает ацетон, а имеющаяся в декстропимаровой кислоте винильная группа образует формальдегид. Заключительный опыт был проведен с изомеризованной радиоактивной смесью смоляных кислот. Образовавшиеся после окисления ацетон и формальдегид были разогнаны в виде их 2,4-динитрофенилгидразонов методом бумажной хроматографии. Оба соединения были радиоактивны. На основании этих опытов была составлена схема, показывающая, что обе группы смоляных кислот образуются из одного общего первичного вещества (XV) (см. также табл. 3). При этом соединения группы пимарана (XVII) образуются без перестройки скелета, а группа абиетана (XVIII) — с перестройкой конца молекулы.



Концевой радиоактивный углеродный атом обозначен в схеме точкой.

В заключение следует сказать, что биохимические работы значительно расширили наши сведения о биогенезисе терпенов и терпеноидов, много вопросов по биохимии решено, но еще больше ждут своего решения.

Недостаточно разработанной пока остается и теория смоловыделения, хотя частные вопросы этой теории разрабатывались многими исследователями, в том числе А. Е. Арбузовым, Е. Ф. Вотчалом, Л. А. Ивановым, А. Н. Шатерниковой, Н. Л. Коссович и Ф. Т. Солодким.

По представлениям большинства исследователей, живица в древесине заполняет смоляные ходы. Эти ходы созданы живыми выделительными клетками, наружные оболочки которых срастаются в сплошное кольцо, образуя внешнюю стенку канала. Вещества, необходимые для синтеза живицы, находятся в плазме живых клеток. В живых клетках, как доказано исследованиями под микроскопом, возникают мельчайшие капельки живицы, которые проникают через внутренние стенки выделительных клеток, попадают в смоляной канал и заполняют его. Оболочки выделительных клеток обладают свойством пропускать живицу только с внутренней стороны в канал. После того как канал смоляного хода наполнится живицей, его выделительные клетки сплюсываются и прижимаются к стенкам канала. Когда смоляной ход надрезан, живица, находящаяся под давлением 12—20 атм, начинает вытекать. Процесс истечения длится до тех пор, пока сжатые смолой выделительные клетки под действием осмотического давления не примут первоначального вида. Чаще всего этот процесс прекращается из-за закупорки вскрытой части смоляного хода закристаллизовавшейся и загустевшей живицей [23, 29, 37].

По представлениям Ф. Т. Солодкого, движение смолы по смолоходу живого дерева определяется не только силой осмотического давления клеточного сока, насасывающего воду в выстилающие клетки, расширяющего их и сжимающего тем самым смолоход, но и натяжением водяного тока, которое отсасывает воду из выстилающих клеток. Эта сила транспирационного сосания возникает в результате испарения воды в хвое. Ф. Т. Солодкий считает, что сосущую силу нужно считать активной, а силу осмотического давления — пассивной и зависимой. Когда сила транспирационного сосания меньше силы осмотического давления, то результирующая сила, действующая на смолу, является положительной величиной, и смоляной ход должен выдавливать смолу. Таким образом, выдвигаемая Ф. Т. Солодким теория движения смолы в заболони живого дерева основывается на наличии в смолоходе сил, выталкивающих и засасывающих смолу. Эта теория, по заявлению самого автора, является лишь основой, упрощенной схемой, требующей подтверждения и дальнейшего развития.

Свежая, только что вытекшая из дерева живица представляет светлую вязкую жидкость, являющуюся раствором твердых смоляных кислот в жидкой смеси терпенов. При хранении живица теряет часть летучих веществ, густеет и выделяет кристаллы смоляных кислот. При соприкосновении с кислородом воздуха живица темнеет — окисляется, приобретая сначала светло-желтый цвет, а затем коричнево-вишневый.

При подсочке с закрытой раной можно получить живицу с содержанием скипидара 35,5%, но это содержание скипидара является максимальным и возможно только в том случае если приняты меры полной герметизации приемников. Промышленная сосновая живица, как показывает табл. 4, содержит

Т а б л и ц а 4

Место сбора сосновой живицы	Содержание в живице, %			
	скипидара	канифоли	сора	воды
Район Нейво-Рудянка Свердловской обл.	19,90	73,60	0,33	6,27
Район Кыштыма Челябинской обл.	19,77	75,88	0,56	3,79
Пензенская обл.	16,09	72,29	4,05	0,57
Брянская »	19,58	75,52	4,25	0,65
Костромская »	19,47	77,63	2,27	0,63

скипидара значительно меньше, и в ней на долю канифоли приходится 73,6—79,3%.

Несколько меньше скипидара, обычно до 12%, содержит еловая живица.

НАКОПЛЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ СМОЛЫ В СОСНОВОЙ ДРЕВЕСИНЕ И ЕЕ СОСТАВ

Из живицы при обработке паром получают скипидар и живичную канифоль. Остальные технические продукты, содержащие смоляные кислоты — экстракционную канифоль, талловое масло, талловую канифоль и сухоперегонную смолу из пневого осмола — получают из физиологической смолы, которую извлекают обработкой древесины органическими растворителями, щелочами или действием высоких температур. Состав физиологической смолы более сложен, чем состав живицы — патологической смолы.

Древесина сосны не во всех ее частях одинаково богата смолой. В заболонной части смола заполняет смоляные ходы; ее количество 2—4% по отношению к абсолютно сухой обессмоленной древесине. В ядровой части ствола смола в основном находится в трахеидах. Особенно богаты смолой трахеиды ядра в корневой шейке ствола. Отмирание дерева повышает смо-

истость древесины, но в распределение смолы не вносит каких-либо заметных изменений [55]. Это можно видеть из данных табл. 5.

Таблица 5

Место взятия пробы ядровой древесины	Растущее спелое дерево, диаметр 27 см, возраст 235. Бор вересковый				Сухостой, диаметр 32 см, возраст 235. Бор вересковый			
	дре- весина ядра	кани- фоль	ски- пидар	вода	дре- весина ядра	кани- фоль	ски- пидар	вода
	% от исходной древесины							
Корни	57,28	3,19	0,26	37,01	55,54	20,17	3,12	20,84
Низ корневой шейки .	57,10	16,58	3,71	22,18	62,02	22,27	2,73	11,86
Верх корневой шейки .	57,19	14,51	1,32	26,65	60,25	19,45	1,31	19,25
Ствол на высоте от ос- нования, м:								
0,3	61,05	10,75	0,40	26,94	65,20	15,89	1,38	16,81
0,3—1,0	62,38	4,99	0,14	28,63	80,76	5,24	0,27	13,55
5,0—6,0	70,23	2,02	—	28,01	85,20	3,35	—	10,53
10—11	54,04	1,92	—	40,60	80,61	9,10	0,26	9,63

Основное промышленное значение имеет пневый осмол — естественно просмолившаяся часть долго находившегося в земле соснового пня. Исследованиями советских химиков установлено, что к 10—20 годам смолистость пневого осмола увеличивается на 20—30%.

Л. А. Иванов [37] и Э. И. Адамович [43] считают, что увеличение смоистости в ядровой части ствола происходит в основном в период жизни дерева. По данным работ, проведенных лабораторией лесохимии Карельского филиала АН СССР [46], при среднем возрасте сосны 122 г. средняя смолистость свежих пней составляла 14,0%, а в 167 лет она повысилась до 19,2% на абсолютно сухую обессмоленную древесину.

А. К. Толкачев [37] показал, что осмол, полученный после рубки одновозрастных сосновых насаждений, оказался богаче у тех экземпляров, диаметр которых был больше. Увеличение количества смолистых веществ в осмоле, имеющем больший диаметр, также происходит быстрее. Автор исследовал 10- и 15-летние вырубki 115—120-летних насаждений под Ленинградом. Результаты исследований сведены в табл. 6.

Многочисленные наблюдения показывают, что очень высокое содержание смолы в древесине, как правило, сопровождается какими-либо поражениями древесины. Эти поражения могут являться следствием механических повреждений, произведенных человеком или насекомыми, или вызываться заболеваниями древесины, возбудителями которых могут быть бактерии и грибы (см. табл. 7).

Таблица 6

Диаметр соснового пня (вместе с заболонью), см	Вырубки 10 лет		Вырубки 15 лет	
	канифоль	скипидар	канифоль	скипидар
	% от абс. сухой обессмоленной древесины			
20	8,8	1,6	8,2	1,3
24	12,7	1,7	13,9	0,9
28	14,9	3,1	16,2	2,2
32	15,6	3,0	18,5	3,1
36	18,4	3,7	26,2	4,3
40	26,7	3,6	23,9	3,2

Таблица 7

Причины просмоления древесины	Состав смолы, % абс. сухой и обессмоленной древесины	
	канифоль	скипидар
Механическое повреждение части ствола дерева	90,16	6,63
Наплыв древесины на стволе сухо- стойной сосны	59,95	4,89
Поражение «серянкой» части ствола дерева	34,24	3,60

Попутно необходимо отметить, что увеличение содержания смолистых веществ при жизни дерева зависит не только от его возраста, быстроты роста, процессов, связанных с отмиранием древесины, но и от тех условий среды (почвы, влаги), в которых оно произрастало. Болотные почвы дают осмол бедный, а боровые — богатый. Результаты работы К. Н. Короткова и В. И. Янушко [56], отражающие зависимость смолистости осмола от состава почвы и типа леса, даны в табл. 8.

Таблица 8

Почва и тип леса	Состав смолы, % к абс. сухой обессмоленной древесине осмола	
	канифоли	скипидара
Песчаная:		
бор вересковый. Лишайниковая группа типов леса	20,92	2,26
бор ягодниковый. Зеленомошная группа типов леса	18,35	2,56
бор зеленомошник	17,49	2,92
бор переходный от зеленомош- ника к сфагновой группе типов леса	16,43	—
Супесь:		
субор	15,55	1,66

Касаясь механизма проникновения смолы из живой заболони к ядру, Н. Л. Коссович [37, 43] объясняет это тем, что выталкиваемая давлением живых клеток живица течет в сторону наименьшего сопротивления — в отмершие части смоляных ходов и через мертвые клетки — дальше в трахеиды.

Л. А. Иванов [37] и Э. И. Адамович [43] считают, что новообразование смолистых веществ в сосновом пне возможно за счет нормальной деятельности смоляных ходов в первые годы после рубки. В дальнейшем, как это отмечают Л. А. Иванов [37], Э. И. Адамович [43] и Ю. Н. Емельянов [43], происходит только относительное увеличение смолистости за счет уменьшения объемного веса древесины и отпада малосмолистой заболони.

Нами [43, 46] установлено, что происходит не только отпад малосмолистой древесины, но и концентрация смолы в верхних частях осмольного пня. Смола поднимается из корней в ствол по трахеидам ядра под действием капиллярного давления.

Процесс обогащения пневого осмола смолой быстрее происходит на юге и медленнее на севере (табл. 9). Это объясняется, может быть, более быстрым гниением заболони пня на юге, а вероятно, и тем, что на юге пневый осмол интенсивнее прогревается, смола становится менее вязкой и более подвижной.

Таблица 9

Район взятия образцов	Средняя смолистость, % к абс. сухой обесмоленной древесине при спелости осмола					
	до 5 лет	до 10 лет	до 15 лет	до 20 лет	до 25 лет	до 30 лет
Карельская АССР	18,0	20,5	24,0	28,0	32,5	37,5
Верхне-Обский боровой массив (между Барнаулом и Бийском) .	24,2	27,2	28,0	30,0	—	—

Анализы осмола на смолистость, произведенные в 1926 г. Н. Н. Простосердовым на Соловецких островах Белого моря и А. И. Терлецким около Пинозера, севернее г. Кандалакши в Мурманской обл., подтвердили, что осмол на Севере через 15—30 лет созревает и вполне пригоден для эксплуатации. Средняя смолистость осмола, по данным А. И. Терleckого, составляла 30,0% на абс. сухую и обесмоленную древесину. Почти такие же данные получены для сырьевой базы канифольно-экстракционного производства в районе г. Сегежи и г. Медвежьегорска Карельской АССР. Эта база изучалась в 1951—1956 гг. Н. Ф. Комшиловым, И. В. Первозванским, О. И. Пилипчук и Л. И. Спирковой [54]. Для осмола 15—30-летней спелости, добытого в Сегежском и Медвежьегорском районах, смолистость составляла 32,9—31,4%.

Основываясь на том, что пень проявляет жизнедеятельность первые годы после рубки, Ф. А. Медников [43] предложил удалять кору со свежих пней и тем стимулировать деятельность смоляных ходов. Это повысит смолистость заболони и ускорит возможность эксплуатации осмола.

Содержание канифоли в заболони свежих пней составило в среднем 1,82% на древесину 20%-ной влажности, в то время как окоренные пни содержали канифоли в заболони в первый год просмоления 7,5—9%, а после 2 лет — 10,7%.

Окоренные пни через 2 г. интенсивнее всего просмоляются в наружном слое (см. табл. 10). Содержание смолы в окоренных пнях повышается не только в заболони, но и в ядре [64].

Таблица 10

Область, где взяты образцы	Глубина взятия пробы с бокового наружного слоя заболони окоренного пня, мм	Содержание канифоли, % на древесину 20%-ной влажности
Гомельская	10	23,40
Архангельская	15	14,73
Ленинградская	30	12,82

Смолистость всей древесины окоренных пней после 1—2 лет просмоления колебалась в пределах 13—14%. По содержанию канифоли эти пни являлись стандартным пневым сосновым осмолом. Контрольные неокоренные сосновые пни имели смолистость 5,6%.

Еще более интенсивно происходит просмоление заболони у окоренных на корню комлей сосновых стволов. За 1—2 г. содержание смолы в заболони комлей сосновых стволов возросло в 4—6 раз и достигло 8—12%.

Особенно сильно просмоляются пни с единой корневой системой живого дерева [43, 46]. Анализ одного такого пня показал содержание канифоли 50,0%, скипидара 5,6% при влажности древесины 2,0%.

По данным Д. Н. Смирнова и Ф. А. Медникова [43], состав нелетучей части эфирной вытяжки физиологической смолы пневого осмола сосны *Pinus silvestris* изменяется в зависимости от продолжительности хранения. Данные наблюдений отражены в табл. 11.

Как показывают данные табл. 11, интенсивно уменьшается количество жирных кислот по мере старения пня. Это можно объяснить отпадом заболони, богатой жирными кислотами; имеет значение и несовершенство метода количественного определения жирных кислот путем этерификации — сильно окисленные жирные кислоты этерифицируются с большим трудом [43, 55].

Таблица 11

Возраст сосновых пней, г.	Содержание нелетучей части, % от общего веса смолистых		
	кислоты		неомыляемые вещества
	смоляные	жирные	
0	53,83	35,45	10,22
2	69,56	22,27	8,17
3	74,16	14,30	11,54
4	75,11	17,94	7,05
5	74,94	16,63	8,43
После 3 лет хранения на складе	81,30	11,32	7,38

Зависимость состава смолы от места взятия пробы показана в табл. 12 [43]. Исходя из данных табл. 12 можно сделать заключение, что смоляных кислот больше всего в ядре, жирных — в заболони, а стеринов — в камби.

Таблица 12

Части ствола	Состав нелетучей части, %			
	смоляные кислоты	жирные кислоты	неомыляемые	
			стерины	всего
Прикамбиальный слой				15,92—19,82
кору	4,71—9,48;17	63	5,96—7,40	20
Заболонь	18,03	76,75	—	5,22
	22,30	58,71	3,6	10,15
Ядро	53,36	39,36	—	7,28
	64,68	17,21	1	15,25

Осмолозаготовители выкорчевывают сосновый пневый осмол на вырубках 7—15-летней давности. Добыча осмола производится в основном взрывным способом. Бригада в 6—8 человек может заготовить 20—30 скл. м³ за смену.

Заготовка сосновых пней тракторами С-80-100, оснащенных корчевателями Д-210 и др., высокопроизводительна и позволяет получать 20—30 скл. м³ за смену, но не обеспечивает механизированной очистки пней от земли и может применяться лишь на вырубках, не имеющих подроста.

К. А. Демин и С. С. Ситников [33] предложили использовать для корчевки сосновых пней краны с применением виброзахватного устройства с возмущающей силой до 7 т. Опыты по заготовке сосновых пней краном К-104 и краном, смонтированным на тракторе ТДТ-40, проводились в Медвежьегорском и Повецком лесничествах Карельской АССР.

Кран двигается посередине полосы шириной 20 м с остановками через отрезки пути в 10 м — равные одному максимальному вылету стрелы. Крановщик регулирует вылет стрелы таким

образом, чтобы виброзахватное устройство приняло отвесное положение непосредственно над пнем. Затем виброзахват опускается, его выступающие части подводятся под корни пня, а стойки стягиваются при помощи двух болтов и цепи. После этого включается электродвигатель виброзахвата и пень извлекается из земли лебедкой крана. Производительность агрегата составляет 15—20 кл. м³ за смену. Трудовые затраты по заготовке осмола по сравнению со взрывным способом снижаются более чем в 2 раза. При этом ликвидируются такие тяжелые ручные операции, как бурение, заравнивание подпневных ям и погрузка пней на автомашины. Кроме того, при такой корчевке подрост практически не повреждается.

В настоящее время также изучается вопрос заготовки свежих сосновых пней одновременно при заготовке леса. Т. И. Кищенко и др. [42] дали следующие рекомендации по системе машин, применяемых при заготовке деревьев с корнями: для валки — трактор С-80 с бульдозером или другие валочные машины, для отряхивания земли от корней — вибромолот с возмущающей силой до 7 т, для трелевки, погрузки на автомашины и вывозки — любые существующие на лесозаготовках машины, для разделки пней и корней — отбойные молотки с широким лезвием, для раскалывания — колун специального назначения, для переработки пневой древесины в технологическую щепу — рубительные машины и для сортировки щепы — обычные плоские или барабанные сортировки.

Заготовка деревьев с корневой системой в сосновых насаждениях и переработка свежих сосновых пней может в дальнейшем найти применение.

Выполнение плана производства экстракционной канифоли, при условии завершения строительства запланированных заводов, все же может натолкнуться на некоторые затруднения. Видимо, за пределами 1970 г. запасы спелого пневого осмола будут сокращаться и постепенно могут сойти на нет. Причины этого в следующем: основная масса пневого осмола заготавливается в настоящее время из пней высотой 30—40 см. Исследования, проведенные за последние 10 лет, показали, что средняя высота пней на вырубках последних лет составляет лишь 15—20 см. Современная техника лесозаготовок позволяет, а на волоках даже предписывает спиливать деревья заподлицо с землей. Такая технология увеличивает выход деловой древесины и улучшает условия для использования механизмов. Есть опасения, что через 10—12 лет эти пни вообще нельзя будет обнаружить — они зарастут мхом и травой, а это безусловно приведет к снижению запасов, концентрации спелого осмола и к значительному удорожанию его заготовки.

И. И. Бардышев, А. И. Калниньш [37, 38], Ф. А. Медников [66] считают, что спелый пневый осмол вообще не является перспек-

сырьем для развивающейся канифольно-экстракционной промышленности.

Наиболее вероятным заменителем спелого пневого осмола является стволый осмол. К сожалению, этому виду сырья последние годы уделяется незаслуженно мало внимания.

Вельская подсочка или старинная система осмолподсочки применялась еще до середины XVIII века, о чем свидетельствуют архивные документы.

Основные промыслы были сосредоточены в Архангельской губернии и особенно в Вельском уезде, в Вологодской губернии, а также в Финляндии.

В наше советское время осмолподсочка сосредоточена в пяти районах Архангельской области: Вельском, Шенкурском, Ровдинском, Устьянском и Верхне-Томском. В отдельные годы в Архангельской обл. добывалось до 4,45 тыс. т терпентин-барраса и заготавливалось 100 тыс. пл. м³ стволового осмола для использования в сухой перегонке.

Стволый осмол как сырье для канифольно-экстракционного производства имеет ряд преимуществ: 1) запасы стволового осмола на 1 га составляют минимум 30 пл. м³, а запасы пневого осмола — максимум 10 скл. м³, т. е. запасы стволового осмола на единице площади в несколько раз выше, чем пневого осмола, что существенно облегчает заготовку смолья-подсочки; 2) заготавливать стволый осмол легче, и он более удобен к перевозке, что, несомненно, удешевляет стоимость сырья для канифольно-экстракционного производства; 3) смолистые вещества могут быть извлечены из стволового осмола полнее и в более короткий срок, что также удешевляет стоимость продукции; 4) качество канифоли и скипидара будет выше; 5) качество проэкстрагированной щепы из стволового осмола будет также выше, чем из пневого осмола, а следовательно, из нее можно будет готовить хорошую целлюлозу, картон, древесноволокнистые и самого высокого качества древесностружечные плиты.

Считается, что стволый осмол имеет существенный недостаток — низкую смолистость — 10—12% на древесину 20%-ной влажности [100]. А низкая она потому, что сроки осмолподсочки были необоснованно короткими, и древесина не просмаливалась должным образом. Срок в 8 лет осмолподсочки без химического воздействия, обусловленный инструкцией 1963 г., также не даст осмол надлежащего качества.

Вот как описывал И. Гриневич (1877) [30] получение осмолподсочной высококачественной древесины. К осени второго года подсочка уже имела в высоту 4 аршина (2 м 85 см). В этот год сбор терпентин-барраса был окончательный, и, сколько бы времени дерево подсоченным ни стояло на корню, терпентин-баррас с него уже не собирали. Потом в течение 5—7 лет

дерево не подсаживали, и оно просмаливалось не только в районе карры, но и выше ее. После такого отдыха поднимали подсочку настолько, насколько позволял ствол, свободный от сучков, и опять давали отдых на два года. В последнее лето снимали оставленный ремень, и в октябре или ноябре дерево рубили. Таким образом, осмолоподсочка продолжалась 10—12 лет, и подсоченная часть ствола имела высокую смолистость.

М. А. Токарский (1895) [94] сообщил, что до 1861 г. осмолоподсочка в некоторых случаях проводилась в течение 20 лет, а позднее после проведения лесоустройства в Вельском удельном имении, как правило, 10 лет. В. И. Лебедев считал, что осмолоподсочка в Архангельской обл. должна продолжаться от 7 до 15 лет.

На наш взгляд, осмолоподсочка должна продолжаться до тех пор, пока осмолоподсочный кряж не будет иметь смолистость выше 13% на древесину 20%-ной влажности, или иными словами, не будет удовлетворять ГОСТ 10077—62 на осмол, пригодный для использования на канифольно-экстракционных заводах. По нашим предварительным данным, в Карелии каждый год осмолоподсочка повышает смолистость заподсоченной части ствола приблизительно на 0,8% на древесину 20%-ной влажности. Отсюда вычисляется срок подсочки $(13-4) : 0,8 = 11$ лет, где 4 — процент смолистости неподсоченной сосновой древесины. Такой срок осмолоподсочки получается без применения химических стимуляторов, химические же стимуляторы должны несколько повысить ежегодную просмоляемость ствола [38].

Осмолоподсочка на севере может конкурировать с обычной подсочкой.

По данным треста Карелхимлесзаг, с 1 га можно собрать живицы-барраса 30 кг за сезон.

По нашим данным, с 1 га сосновых насаждений V бонитета можно получить около 30 пл. м³ осмолоподсочной древесины. При смолистости осмола 13% на древесину 20%-ной влажности и при коэффициенте извлечения 0,83 можно будет получить канифоли 10,8% от веса древесины, или 50 кг с 1 м³. Всего за 11 лет подсочки с 1 га можно получить $(30 \times 50) = 1500$ кг канифоли, или за 1 год 136 кг. Таким образом, с 1 га осмолоподсочки можно иметь $(136 + 30) = 166$ кг канифольных продуктов, в то время как при проведении обычной подсочки самых высокопродуктивных насаждений в Карелии за 1 год получают менее 80 кг живицы.

ГЛАВА 2

КАНИФОЛЬ И ТАЛЛОВОЕ МАСЛО. ИХ ПРОИЗВОДСТВО, СОСТАВ И ПРИМЕНЕНИЕ

ПРОИЗВОДСТВО, СОСТАВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЖИВИЧНОЙ КАНИФОЛИ

Добытая на промыслах живица, содержащая, без учета сора и воды, около 20% скипидара и 80% канифоли, доставляется в бочках на канифольно-скипидарные заводы, где и перерабатывается на канифоль и скипидар.

Общая схема переработки следующая: поступившая на завод живица выгружается в бетонное хранилище, оттуда шнеком подается в плавильник, где нагревается до температуры 85—95° С.

В процессе плавления живицы для ее разбавления и повышения удельного веса содержащейся в ней воды и, следовательно, лучшего ее отстаивания добавляется на 1 т живицы соответственно 20—100 кг скипидара и 15—20 кг поваренной соли, а для осветления ее — 20—40 кг суперфосфатной вытяжки или других кислых агентов [23, 29]. Если увеличить количество скипидара в живице до 40%, можно обойтись без поваренной соли; это позволяет снизить зольность готовой канифоли, повысить электроизоляционные свойства, а следовательно, использовать в пропиточной массе для силовых кабелей.

Расплавленная живица отфильтровывается от крупного сора через ложное дно плавильника и поступает в отстойники, где отстаивается 95—98% воды и большая часть мелкого сора. После дополнительной фильтрации отстоявшаяся живица подается в непрерывно действующую канифолеварочную колонну конструкции К. П. Михеева или Н. П. Позднякова, где острым и глухим паром отгоняют скипидар и уваривают канифоль. Пары скипидара и воды направляют в холодильник, а готовую канифоль непрерывно сливают из нижней части колонны и направляют в разливочное отделение. Там горячая живичная канифоль поступает в приемную открытую ванну, из ванны — на вращающийся барабан, охлаждаемый водой температурой 15—20° С. Быстрое охлаждение до 60—70° С предотвращает

кристаллизацию канифоли. С поверхности барабана канифоль скребками снимается в бочки. В отдельных случаях, для предотвращения кристаллизации канифоли, ее частично нейтрализуют углекислым натрием, взятым в количестве 2—2,5%. Из тонны живицы получается в среднем 740 кг канифоли и 175 кг скипидара [23].

Начиная с 50-х годов XX века ведутся работы по переводу на непрерывный процесс всех стадий технологического процесса переработки живицы. В 1953 г. на Горьковском заводе, а в 1954 г. на Нейво-Рудянском заводе начали работать непрерывно действующие отстойники для живицы [86].

Несмотря на достигнутую механизацию канифольно-скипидарного производства, необходимо отметить, что она еще не является достаточной, особенно отстает автоматизация производственных процессов.

В СССР промышленное значение должны приобрести для производства канифольных продуктов лиственничная и еловая живицы.

И. И. Бардышев, Х. А. Черчес и др. [15] предложили способ переработки еловой серки и живицы на еловую канифоль и абиетиновую смолу. 100 частей еловой серки или живицы, трижды перемешивая, обрабатывают 170 частями бензина «Калоша», содержащего 5% фурфурола. Нерастворившийся в бензине остаток обрабатывают при перемешивании 45 частями фурфурола, сор промывают 85 частями бензина. Получившиеся после экстракции бензиновые растворы смолистых веществ сливают вместе. Бензиновый и фурфурольный растворы (каждый в отдельности) фильтруют, а затем соединяют и хорошо перемешивают. При этом окисленные смолистые и другие красящие вещества, содержащиеся в бензиновом слое, экстрагируются фурфурольным раствором. После отстаивания нижний, фурфурольный, раствор отделяют от верхнего, бензинового. Последний промывают водой (100:5) для более полного отделения окисленных и других красящих, растворимых в воде веществ и фурфурола. После отстаивания бензиновый раствор осветленной еловой канифоли упаривают, а затем уваривают. Оба эти процесса проводят под вакуумом при остаточном давлении 20—60 мм рт. ст.

При ректификации оборотного бензина выделяют еловый скипидар, который является хорошим сырьем для выработки ценного терпенового углеводорода — β -пинена, используемого для синтеза душистых веществ.

В результате обработки 100 частей еловой серки было получено (в частях): 37,5 осветленной еловой канифоли, 18 абиетиновой смолы и 4 скипидара. В соре остается 3,4 части, или 5,4% смолистых веществ. Потери смолистых веществ составляют 2—3%.

Свойства живичной канифоли. Живичная канифоль — хрупкое стекловидное вещество от светло-желтого до коричневого цвета. Она растворима в большинстве органических растворителей и частично — нефтепродуктах. Представляет собой аморфную смесь 85—95% смоляных кислот и нейтральных неомыляемых веществ.

Плотность канифоли 1,070—1,085. Живичная канифоль начинает размягчаться при 60°С и становится жидкой при 120°, имеет вязкость при 110°С 79,7°Е, при 130°С 11,2°Е и при 150°С 1,7°Е, перегоняется с перегретым до 200°С водяным паром без разложения, является плохим проводником тепла и электричества, удельное вращение плоскости поляризации ее $[\alpha]_D^{20}$ от +3,9° до +21,9° (в спирте). Состав канифоли и канифольных продуктов в % показан в табл. 13 [43].

Таблица 13

Наименование продукта	Смоляные кислоты	Жирные кислоты	Нейтральные продукты
Живичная сосновая канифоль	92	1,6	6,4
» еловая »	71,4	5,5	23,1
Талловая канифоль	91,6	5,0	2,1
Экстракционная канифоль из пневого осмо- ла 5-летней давности рубки	74,94	16,63	8,43
Экстракционная канифоль завода «Вахтан» .	74,33	16,38	9,29
Талловое масло	44,7	41,3	14,0

Канифоль живичная в настоящее время имеет весьма широкий круг потребителей и применяется более чем в 70 отраслях промышленности. В основном, как это видно из табл. 14, ее используют в мыловаренной промышленности.

Таблица 14

Область применения канифоли	Удельный вес, %	
	1958 г.	1965 г.
Мыловарение	42,3	24,6
Бумага и картон	17,4	24,0
Химическая промышленность	8,0	23,4
в том числе:		
лаки и краски	4,4	3,38
синтетический каучук	—	13,6
производство шин и резинотехниче- ских изделий	3,6	6,32
Производство кабельной массы	2,5	3,28
Заменители кожи	4,2	3,75
Сургучная смола	5,8	4,22
Производство креолина	4,65	3,28
Прочие потребители	15,15	13,47

Вторым по значению потребителем является целлюлозно-бумажная промышленность, которая в последующие годы выйдет на первое место. Для производства канифольных клеев для проклейки бумаги за рубежом работают специализированные предприятия. Много канифоли используют для приготовления сургуча, в лакокрасочной промышленности, в шинном производстве и при изготовлении кабельной массы. В пищевой промышленности канифоль применяют для изготовления бутылочной смолки и эмалировки пивных бочек, в металлургии — для лужения и пайки, в полиграфической промышленности — для изготовления типографских красок, в текстильной — для целей аппретуры. Канифоль используют в производстве пластмасс, искусственной кожи, искусственной олифы и консистентных смазок. Канифоль применяют также в автомобильной и нефтяной промышленности, при производстве креолина, линолеума, для защитных покрытий, мастики для покрытия полов и ряда других материалов.

ПРОИЗВОДСТВО, СОСТАВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ КАНИФОЛИ

Кроме живицы, сырьем для выработки канифоли и скипидара служит пневый сосновый осмол. Идея получения канифоли из пневого осмола возникла в России. Впервые предложение о производстве экстракционной канифоли было выдвинуто в конце XIX века профессором Петровской сельскохозяйственной академии В. М. Рудневым. Затем в 1908—1910 гг. проф. И. И. Курсанов предложил применять для извлечения смолистых веществ бензин. На основе его патента по проекту С. П. Лангового инженер Л. Я. Карпов совместно с И. Ф. Филиповичем и Б. И. Збарским [99], успешно закончив в конце 1912 г. лабораторные и полужаводские испытания, пустили в 1913 г. в Судогодском уезде Владимирской губ. канифольно-экстракционный завод пропускной способностью 5 тыс. скл. м³ осмола. Выпускаемая канифоль нашла рынок сбыта и была значительно дешевле живичной, однако, несмотря на это завод проработал только непродолжительное время, а затем был закрыт.

Второе канифольно-экстракционное предприятие позднее было создано Л. Я. Карповым на севере Финляндии.

Таким образом, еще в начале XX в. была доказана пригодность заготавливаемого на севере пневого осмола для получения канифоли. Но попытки создать в дореволюционной России собственное производство экстракционной канифоли были безуспешны.

Канифольно-экстракционная промышленность возникла в нашей стране только с 1927 г., когда был пущен крупный по тому

времени экстракционный завод «Вахтан» (Горьковская обл.). В 1927 г. было переработано 44500 скл. м³ осмола.

На этом заводе из пневмо осмола готовили технологическую щепу. Щепы поступала в периодически действующий экстрактор, где бензином из щепы извлекались смолистые вещества. Экстракт выпаривали и после отгонки растворителя и скипидара получали канифоль.

В 1932 г. Н. В. Туховицкий и Н. А. Свадковский [86] предложили дефлегмационный метод экстракции. Осмольную щепу, находящуюся выше слоя растворителя, обрабатывали флегмой, которая получалась при конденсации паров растворителя, проходивших через щепу.

Непрерывное орошение щепы чистым растворителем способствовало более полному извлечению смолистых веществ. Это усовершенствование и ряд других привели к тому, что производительность завода «Вахтан» непрерывно росла и к 1940 г. почти удвоилась. В 1940 г. переработали 76989 скл. м³ осмола и получили около 3200 т экстракционной канифоли.

В 1952 г. вступил в строй крупный цех экстракционной канифоли на Новобелицком лесохимическом комбинате, в 1954 г. — такой же цех на Нейво-Рудянском лесохимическом комбинате. В 1957 г. был пущен в эксплуатацию Верхотурский канифольно-экстракционный завод. На этих канифольно-экстракционных заводах экстракцию проводят в противоточной батарее под давлением и дальнейшую переработку растворов ведут непрерывным методом [102].

Батарейно-противоточный метод экстракции, разработанный под руководством инж. В. И. Филатова, дает более высокую степень извлечения смолистых веществ, составляющую 85 — 90%, тогда как на старом заводе «Вахтан» она не превышала 80% [86].

В последние годы освоен новый батарейно-дефлегмационный метод, разработанный ЦНИЛХИ и Гипролесхим. Этот метод применяется заводом «Вахтан», реконструированным в 1960 г. [97].

Для извлечения смолистых веществ из щепы методом дефлегмации в верхнюю часть экстрактора через ороситель непрерывно подают горячий бензин. Стекая по щепе, бензин экстрагирует часть смолистых веществ, и экстракт поступает в испаритель, где бензин частично отгоняется. При этом пары бензина идут из испарителя в нижнюю часть экстрактора, а затем поднимаются вверх через слой щепы навстречу стекающему раствору, в результате чего создаются особо благоприятные условия извлечения смолистых веществ.

Экстракторы соединены в батарею. В пяти из восьми экстракторов происходит экстракция, в двух — отдувка бензина, в одном — выгрузка и загрузка. Экстрактор, в котором

обрабатывают свежую щепу, является головным, а экстрактор, где происходит последняя стадия экстракции, хвостовым. Нижние части аппаратов соединены трубопроводом, по которому растворы перетекают из хвостового к головному. В хвостовой экстрактор бензина (с темп. кип. 80°C) подается больше, так как щепы там содержит уже мало смолистых веществ. В головной экстрактор бензина (с темп. кип. 100°C) подается относительно меньше, потому что здесь в основном происходит сушка щепы и упаривание раствора до необходимой концентрации.

Упаренный раствор (мисцелла) из головного экстрактора поступает через фильтры в сборник, а из сборника его перекачивают на дальнейшую переработку.

Батарейно-дефлегмационный метод экономичнее, чем батарейно-противоточный. Так, на заводе «Вахтан» расход растворителя (бензина) на один кл. м^3 осмола составляет 6,5—7 кг, а на других заводах 10—12 кг; продолжительность экстракции при переработке сырого осмола уменьшилась с 6—8 до 4 ч. [97].

Ф. А. Медников с сотр. из Ленинградской лесотехнической академии [68, 70] разработали и проверили на полужаводской установке на Новобелицком лесохимическом комбинате и внедряют на Нейво-Рудянском лесохимическом комбинате еще один способ экстракции смолистых веществ. Экстракцию смолистых веществ из измельченной смолистой древесины производили на непрерывно действующей шнековой установке.

Экстрагируемый материал загружают в бункер и шнековым питателем непрерывно подают в верхнюю часть загрузочной колонны экстрактора. Потом он перемещается шнеком по колонне сверху вниз, а затем горизонтально по соединительному звену и попадает на нижний виток шнека экстракционной колонны, по которой поднимается вверх.

Растворитель подается через форсунки в верхнюю часть экстракционной колонны и движется по колонне в обратном экстрагируемому материалу направлении. Мисцелла сливается из верхней части загрузочной колонны в сборник. Температура экстракции регулируется впуском в паровые рубашки колонны пара или воды в зависимости от свойств применяемого растворителя.

С верхней лопасти шнека экстракционной колонны проэкстрагированный материал лопатками сбрасывателя направляется через шлюзовый затвор в испаритель, также снабженный шнеками, для отгонки впитанного в древесину органического растворителя. Отгоняют растворитель острым паром, подаваемым в нижнюю трубу испарителя. Обогрев ведется через паровые рубашки. Щепы после отдувки выводится из испарителя через шлюзовый затвор.

При экстракции смолистых веществ на непрерывно действующей шнековой установке повышается коэффициент извлече-

ни с 0,83 до 0,90, а в случае измельчения древесины в волокно — до 0,93. Время экстракции щепы сокращается на 25%, продолжительность экстракции из волокна составляет всего лишь 20 мин. Это приводит к снижению эксплуатационных расходов, ввиду чего на шнековой установке можно будет перерабатывать менее смолистое, чем это принято на действующих заводах, сырье.

Наибольший удельный вес у нас занимает самая трудоемкая и дорогая по себестоимости живичная канифоль. Между тем на производство 1 т экстракционной канифоли по сравнению с живичной требуется в 2 раза меньше капиталовложений и в 5 раз меньше трудовых затрат, а себестоимость экстракционной канифоли в 2,5 раза меньше, чем живичной (табл. 15).

Таблица 15

Виды канифольных продуктов	Затраты труда, чел.-дни	Себесто- имость, руб.	Капиталовложе- ния, тыс. руб., включая затраты на сырьевую базу с жил- строительством
Живичная канифоль	126	616	1,40
в том числе добыча живицы . . .	124	—	—
Экстракционная канифоль	27	239	0,70
в том числе добыча пневого осмола	20,5	—	—
Талловая канифоль	5	280	0,55
в том числе производство сульфат- ного мыла	0,6	—	—

В связи с этим перспективными планами намечено изменить структуру канифольно-скипидарной промышленности со значительным повышением удельного веса экстракционной и талловой канифоли. Предполагается строительство ряда новых крупных канифольно-экстракционных заводов, каждый из которых будет перерабатывать до 300 тыс. скл. м³ осмола в год.

Свойства экстракционной канифоли. Она темнее, чем живичная, размягчается при более низкой температуре, имеет вязкость при 130° С 25,4° Е; при 150° С 6,6° Е, а также больше примесей. Состав экстракционной канифоли показан в табл. 13.

Более подробный анализ экстракционной канифоли (завода «Вахтан») [49] приведен ниже.

Составные части экстракционной канифоли, %

Смоляные кислоты:		
кристаллические		44,86
некристаллические {	состава $C_{20}H_{30}O_3$	18,37
	состава $C_{20}H_{30}O_5$	11,09

Составные части экстракционной канифоли, %

Жирные кислоты:		
связанные летучие	0,66	
» нелетучие	2,98	
свободные ненасыщенные	11,09	
» насыщенные	1,65	
Нейтральные неомыляемые вещества:		
скипидар, камфора	0,66	
спирты алифатические	4,46	
фитостерины	2,48	
прочие нейтральные продукты	2,32	

В экстракционной канифоли в качестве основного продукта кристаллической смеси смоляных кислот содержалась абиетиновая кислота с темп. пл. 172—173° С и $[\alpha]_D^{20} = 108,72^\circ$.

Состав канифоли из свежих сосновых пней [65, 69] и осмолоподсочной древесины [43] показан в табл. 16.

Таблица 16

Наименование показателей	Канифоль из свежих сосновых пней	Канифоль из осмолоподсочной древесины
Температура размягчения, °С	49,7	—
Кислотное число	162,6	—
Число омыления	185,2	—
Неомыляемых веществ, %	5,7	8,24—7,19
Жирных кислот, %	17,3	21,96—32,71
Смоляных кислот, %	77,0	69,80—60,10
Нерастворимых в петролейном эфире, %	2,2	—

Полученная при промышленных опытах канифоль из свежих сосновых пней была успешно использована на жировом комбинате для приготовления хозяйственного и туалетного мыла.

Канифоль экстракционную используют почти во всех тех отраслях промышленности, где применяют и живичную канифоль. Нельзя применять экстракционную канифоль для производства малеопимаровой кислоты, кабельной канифоли, выших сортов бумаги и мыла.

ПРОИЗВОДСТВО, СОСТАВ И ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА, СЫРОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Смолистые вещества можно извлекать из сосновой древесины не только органическими растворителями, как это делается на канифольно-экстракционных заводах, но и водными растворами щелочей. При этом в раствор переходят в основном соли

соляных и жирных кислот. До Великой Отечественной войны в Советском Союзе работало несколько заводов, выпускавших мыло. Однако по этому способу смолистые вещества извлекались не полностью — максимально на 70%, продукция этих заводов содержала до 50% влаги и быстро гнила. В настоящее время от этого производства отказались.

При варке сосновой, пихтовой и еловой древесины на сульфатно-целлюлозных предприятиях смоляные и жирные кислоты, содержащиеся в древесине, переходят в соли. При этом образуется сульфатное мыло, которое, если воздействовать на него серной кислотой, может быть переработано в талловое масло.

Общая схема сбора сульфатного мыла и переработки его на сырое талловое масло заключается в следующем: черный щелок, содержащий сульфатное мыло, перекачивают в отстойные баки или направляют на мылоотделитель — прямоугольную железную коробку, снабженную регулятором постоянного уровня конструкции Н. А. Струнникова. Всплывшее на поверхность щелока мыло выводят в лоток, а по лотку — в сборник мыла. В сборнике мыло отделяется от остатков щелока и поступает в реактор. В реакторе мыло подогревают острым паром до температуры 60—70° С и затем туда же подается расчетное количество серной кислоты. На Сегежском ЦБК и заводе «Кехра» реакционная смесь перемешивается острым паром до состояния эмульсии при помощи циркуляционного насоса. После выключения насоса смесь кипятят 20—30 мин этим же острым паром до прекращения выделения сероводорода и появления таллового масла на поверхности реакционной массы. Когда анализ покажет готовность таллового масла, ему дают отстояться, причем образуется три слоя: верхний — талловое масло, средний — лигнин (инкрусты), нижний — раствор бисульфата и других солей. По декантационной трубе талловое масло-сырец сливают до слоя инкрустов и через монжус передавливают в баки для промывки. Цель промывки — освободить масло от остатков серной кислоты и других примесей.

На некоторых крупных зарубежных сульфатно-целлюлозных заводах применяют непрерывный метод разложения сульфатного мыла. Для новых наших строящихся заводов Гипролесхим проектирует непрерывную схему разложения сульфатного мыла, разработанную ЦНИЛХИ.

На отдельных комбинатах лигнин (инкрусты) из реактора направляют в баки черных щелоков, но на большинстве предприятий их спускают в канализацию. И то и другое нерационально. При направлении лигнина в черные щелока происходит нейтрализация свободной щелочи щелока, а при выпарке такого щелока выпадает осадок в выпарных аппаратах [50, 58], что затрудняет работу выпарных станций. При спуске лигнина в канализацию теряется большое количество, около 3—9 кг на

И т целлюлозы, таллового масла. Чтобы избежать потерь таллового масла, следует использовать способ, применяемый в настоящее время на Сегежском комбинате. Сущность способа заключается в следующем. По окончании варки и после слива таллового масла по декантационной трубе в монжус в реакторе остается лигнин и раствор бисульфата натрия. Раствор бисульфата, находящийся под слоем лигнина, выкачивают циркуляционным насосом и подают на промывку мыла. Оставшийся лигнин растворяют в белом щелоке, подаваемом насосом варочного цеха, при температуре 88° , содержащем 90 г/л активной щелочи. Затем в течение 10—15 мин для перемешивания через барботер подают острый пар. Далее смесь тем же циркуляционным насосом выкачивают из реактора в бак для отстоя черного щелока [52].

На Сегежском и Марийском ЦБК сырое талловое масло подвергают дистилляции, причем отбирают следующие фракции: до 200° —фракция обратного дистиллята, которая возвращается в бак сырого таллового масла; в интервале 200 — 235° —фракция, обогащенная жирными кислотами, являющаяся товарным продуктом и называемая дистиллированным талловым маслом; 235° — 265° —фракция, обогащенная смоляными кислотами. В остатке получается пек. Фракция таллового масла, обогащенная смоляными кислотами, направляется в кристаллизаторы. Кристаллы канифоли выпадают по мере охлаждения, спускаются вместе с маточным раствором в центрифугу. Отделяющийся на центрифуге маточный раствор собирают в бак досушки, откуда он снова поступает на дистилляцию. Слегка желтые кристаллы талловой канифоли из центрифуги упаковывают в крафт-мешки. В результате дистилляции сырого таллового масла на Марийском комбинате получают, %: дистиллированного таллового масла 51,8—52,3; талловой канифоли 10,9—17,5; пека 28,3—32,0. Потери составляют 2,4—4,8% [22].

На Сегежском целлюлозно-бумажном комбинате в среднем за 1963 г. при дистилляции таллового масла было получено, %: дистиллированного таллового масла 48,4, талловой канифоли 18,7; канифольной фракции 5,2; пека 21,8. Потери составили 5,9%.

Большим шагом вперед в технике переработки сырого таллового масла надо признать пятиколонную ректификационную установку Розенблада. У этой установки, действующей на заводе в г. Ландскруне (Швеция), более сложное оборудование, но зато не нужны кристаллизаторы и центрифуги. Установка дает следующую продукцию: легкого масла 7%, жирных и смоляных кислот 67%, пека 18%. Качество фракции жирных кислот следующее: собственно жирных кислот 93, смоляных кислот 3, неомыляемых 4%. Качество канифоли: смоляных кислот 88, жирных кислот 6 и неомыляемых 6%.

Из химических методов разделения компонентов таллового масла упомянем методы этерификации. Эти методы теоретически интересны, но слишком дороги, чтобы конкурировать с дистилляцией. Поэтому они не получили широкого промышленного применения.

В последние годы появились новые методы разделения и очистки жирных кислот растительных масел, таких, как льняного, соевого, кокосового, и жирных кислот жиров морских рыб и китов. Жирные кислоты разделяют при помощи своеобразного мочевиного комплекса. Молекулы органического соединения располагаются в комплексе в свободных промежутках внутри канала, образованного гексагональной призмой из шести молекул мочевины. Внутренний диаметр канала равен 5,5 Å. В связи с этим мочевина может вступать во взаимодействие лишь с органическими соединениями, диаметр молекул которых не превышает этой величины, а длина их не менее восьми углеродных атомов. С ростом неопределенности жирных кислот образование комплексов затрудняется, так как при наличии двойной связи молекула теряет прямолинейную форму и создаются препятствия для размещения жирной кислоты внутри канала мочевины. На этом и основана фракционирующая способность мочевины.

Несмотря на широкое освещение вопросов использования указанных выше свойств мочевины для разделения нефтяных углеводородов и различных жирнокислотных смесей, а также для рафинирования жиров и масел, в литературе приводятся очень скудные сведения о применении метода комплексообразования для выделения жирных кислот из таллового масла. М. Л. Ваньян [91] предлагает два способа разделения таллового масла с использованием мочевиного комплекса. Первый способ предусматривает разделение в среде органических растворителей, а второй, промышленный — разделение в водной среде.

Для работы по второму способу взято сырое талловое масло завода Питкьяранта, составом: 37,51% жирных кислот, 42,09% смоляных, 8,12% окислот, 10,40% неомыляемых веществ и 1,88% примесей. В горячий (50°С) насыщенный водный раствор мочевины вводили навеску таллового масла и полученную смесь подвергали интенсивному механическому встряхиванию в течение 1 ч. После остывания до температуры 16—18°С массу отстаивали 20 ч. Выпавший твердый комплекс обладал высокой дисперсностью и с трудом поддавался промывке от эмульгированных смоляных кислот. Лучшие результаты дала промывка массы ацетоном. Из полученного белого кристаллического комплекса при разложении горячим 10%-ным раствором хлористого натрия были выделены светлые жирные кислоты. Выход

этой фракции 74,77% от общего количества жирных кислот, йодное число 131,2 мг/г, содержание в фракции жирных кислот 97,5%. Лучшие результаты получаются при соотношении жирных кислот, мочевины и воды 1:5:2,5. В опытах применяли водные растворы мочевины с концентрацией 2 г/мл, полученные путем насыщения воды мочевиной при 50° С.

В методе, предложенном М. Л. Ваньян, заложены большие возможности. Во-первых, получается фракция жирных кислот, практически свободная от примеси смоляных кислот; во-вторых, при повторной обработке жирных кислот мочевиной можно будет выделить технически чистую олеиновую кислоту, потребность в которой очень большая.

Все выше предложенные способы разделения компонентов таллового масла не предусматривают выделение нейтральных веществ, а следовательно, содержащихся в них ситостеринов, и главным образом β -ситостерина.

β -Ситостерин является важным средством для лечения и предупреждения атеросклероза и гипертонии. Затем А. М. Халецкий с сотрудниками [101] показали, что из β -ситостерина можно получить стероидные гормоны. Вопрос о гормонах в настоящее время стоит в центре внимания медицины. Недостаток гормональной деятельности, как сейчас установлено, вызывает ряд заболеваний, таких, как рак, базедову болезнь, ревматизм и т. д. Кроме того, ситостерины являются прекрасными эмульгаторами и могут быть использованы для изготовления косметических кремов и медицинских мазей [62].

Учитывая важность производства такого медицинского препарата, было разработано несколько методов извлечения β -ситостерина из сульфатного мыла, таллового масла и пека таллового масла. Естественно, что в пеке таллового масла концентрация ситостеринов оказывается наиболее высокой и в некоторых случаях достигает 14% [36]. Поэтому в последние годы в основном работы были посвящены способам извлечения β -ситостерина из таллового пека. В. Зандерман [36] первый предложил использовать талловый пек для производства стероинов, затем был разработан ряд других способов [62, 63, 90].

В последние годы в США компания Скифт и Свифт построила цех по производству из пека таллового масла весьма чистого фармацевтического β -ситостерина, мощность цеха 42 кг в сутки, или 14 т β -ситостерина в год [155]. В Чехословакии в г. Штётти на Северочешском целлюлозно-бумажном комбинате работает цех по производству ситостерина из пека. Проектная мощность цеха 4—8 т в год [142]. В 1964 г. в Эстонской ССР на целлюлозном заводе «Кехра» пущен в эксплуатацию цех по производству ситостерина из сульфатного мыла по способу Ф. Т. Солодкого и А. Л. Агранат [90]. Мощность цеха 630 кг ситостерина в год.

Нельзя не отметить, что несмотря на, казалось бы, крайнюю дефицитность и ценность такого медицинского препарата, как р-ситостерин, производство его разворачивается крайне медленно.

Свойства сульфатного мыла и таллового масла. Сырое сульфатное мыло — темно-коричневое вязкое вещество, обладающее моющими свойствами и имеющее неприятный запах. Некоторое представление о его составе дают результаты анализов, приведенные в табл. 17, выраженные в % [22, 43, 53, 90].

Таблица 17

Основные составные части сульфатного мыла	Ново-Лялин-ский ЦБК	Сегеж-ский комбинат	Свето-горский комбинат	Завод «Кехра»
Кислоты смоляные	} 47,10	26,71	} 46,9	22,6
» жирные		23,03		31,6
Неомыляемые	7,70	6,86	7,0	4,5
Натрий в органических соединениях	4,01	4,43	7,7*	6,3*
Инкрусты (лигнин и др.)	2,97	2,99	2,3	0,2
Свободная щелочь	} 2,82*	1,93	0,1	—
Сульфат и сода		0,63*	1,0	0,5
Вода	35,40	33,42	35,0	34,3
	100,00	100,00	100,0	100,0

* Определено по разности

Как видно из данных табл. 17, основными компонентами сульфатного мыла являются соли смоляных и жирных кислот.

Таблица 18

Наименование предприятий, выпускающих талловое масло	Состав, %					Кислотное число	Число омыления
	жирных кислот	смоляных кислот	неомыляемых	кислот, нерастворимых в петролейном эфире	примеси		
Сегежский ЦБК	40,20	40,30	10,44	7,84	1,22	167,2	192,6
Завод «Кехра»	44,30	34,80	9,97	9,80	1,13	138,5	159,7
Завод Питкяранта	35,71	42,09	10,40	8,12	1,88	117,8	131,5
Светогорский ЦБК	34,60	26,01	28,30	9,11	1,98	98,8	115,4
Марийский ЦБК	41,95	42,50	8,73	4,82	2,00	151,6	170,2
Ново-Лялинский ЦБК	37,34	45,08	8,97	5,53	3,08	120,6	152,6

Наименование предприятий, выпускающих талловое масло	Йодное число (по Гюблю)	Зольность, %	Влажность, %	Удель- ный вес, d_4^{20}	Вязкость, °Е	Коэффи- циент прелом- ления, n_D^{60}
Сегежский ЦБК	143,7	0,03	1,6	0,993	3,88	1,5002
Завод «Кехра»	141,4	0,89	1,6	0,993	5,00	1,4978
Завод Питкяранта	141,6	2,40	3,6	0,997	16,20	1,5040
Съетогорский ЦБК	111,3	1,90	3,2	0,997	4,15	—
Марийский ЦБК	144,7	1,89	2,7	0,993	5,00	1,5003
Ново-Лялинский ЦБК	138,8	2,63	3,2	0,997	19,20	1,5061

Сырое талловое масло (таллоль) — вязкая жидкость темно-коричневого цвета.

Характеристика этого масла дана в табл. 18 [91].

Более подробный анализ сырого таллового масла из сплавной сосновой древесины показан в табл. 19 [48].

Таблица 19

Состав	Содержание в масле, %	
	кристал- лизую- щемся	некристал- лизую- щемся
Абиетиновая кислота и другие смоляные кислоты	41,12	39,90
Окисленные смоляные кислоты	6,16	5,74
Олеиновая кислота	12,08	12,72
Линолевая кислота и другие ненасыщен- ные жирные кислоты	16,49	17,46
Лигноцериновая кислота	2,71	2,99
Пальмитиновая кислота и другие насы- щенные жирные кислоты	3,20	2,74
Связанные жирные кислоты	1,23	1,25
β -Ситостерин	3,20	2,74
Спутники β -ситостерина	3,46	3,86
Высшие жирные спирты и другие ней- тральные	4,48	3,36
Вода	4,65	3,36
Зола	1,46	1,84

Примечание. Для кристаллических веществ определяли температуры плавления. Абиетиновая кислота имела темп. пл. 168°C, диоксистеариновая—128°C; лигноцериновая кислота — 79°C; β -ситостерин — 136°C.

О многообразии продуктов, входящих в состав сырого таллового масла, хорошо сказано в книге В. Зандермана [36].

Следует отметить, что смолистые вещества, находящиеся в древесине, под влиянием сульфатной варки и при дальнейшей переработке на талловое масло и талловую канифоль, претерпевают некоторые изменения: разрушаются сложные эфиры, изомеризуются смоляные кислоты и т. д. [51, 131, 133]. Как протекают эти процессы, можно судить по составу исходной смолы и талловых продуктов, показанному в табл. 20 и 21 (в %).

Таблица 20

Основные составные части	Экстракт смолы, полученной из сосновой древесины	Сырое талловое масло
Свободных жирных кислот	24	38—55
Связанных » »	26	3—16
Смоляных кислот	36	31—47
Неомыляемых	14	9—19
Нерастворимых в петролейном эфире . .	3	3—6

Таблица 21

Смоляные кислоты	Экстракт смолы, полученной из сосновой древесины	Сульфатное мыло	Талловая канифоль
Левопимаровая	38	0	0
Пальмистровая	14	14	15
Изоабетиновая	18	18	0
Абетиновая	11	54	41
Гидроабетиновая	5	12	39
Гидроабетиновая	—	—	—
Тетрагидроабетиновая	—	—	5
Декстро-изодекстропимаровые	5	—	5

Интересное явление подметил С. К. Кахила [133] при изучении состава жирных кислот таллового масла, полученного на юге и севере Финляндии.

Таблица 22

Жирные кислоты таллового масла	Юг Финляндии	Север Финляндии
Насыщенные кислоты	8,3—18,3	6,3—6,8
Олеиновая кислота	32—43	28—37
Линолевая »	38—57	55—64
Линоленовая »	0,5—1,9	0,9—2,0

Данные табл. 22 (%) показывают, что жирные кислоты таллового масла северных районов Финляндии обладают большей неопределенностью.

Климатическая теория С. Иванова [22] просто объясняет причину различного состава жирных кислот в разных маслах в зависимости от климата. В более холодном климате растение нуждается и в более ненасыщенных кислотах: линолевой и линоленовой, так как они быстро окисляются и дают максимум тепла. Олеиновая кислота дает меньше тепла, поэтому она образуется наряду с насыщенными жирными кислотами в максимальном количестве в теплом климате, где растениям нет необходимости использовать собственное тепло.

Сульфатное мыло пытались осветлять и использовать для приготовления хозяйственных мыл, но качество этих мыл было очень низкое. Имеются попытки (Марийский ЦБК) использовать сульфатное мыло для проклейки древесноволокнистых плит.

В настоящее время почти все сульфатное мыло разлагают и получают из него сырое талловое масло.

Сырое талловое масло используют как эмульгатор для флотации руд, средство для снижения вязкости глинистых растворов при бурении и производстве асфальта. Его используют в производстве клеящих веществ, красок для печати и в текстильной промышленности.

В мыловарении талловое масло употребляют для приготовления жидких мыл. В хозяйственное мыло можно вводить таллового масла до 25% от жировой смеси, в туалетное мыло — до 12,5%.

Из талловых продуктов могут быть получены составные части для любого типа лаков. На основе таллового масла можно приготовить талловые эфиры (алкидные смолы) с многоатомными спиртами: гликолем, глицерином, пентаэритритом. Эти алкидные смолы можно модифицировать фталевым ангидридом и малеиновой кислотой.

При взаимодействии с окислами металлов образуются таллаты, используемые в качестве сиккативов для олиф.

Для получения смазочного масла употребляют метиловый эфир сырого таллового масла, в котором растворено 25% серы. Сульфопродукт смешивается с 8, 16 или 24% мазута, что дает соответственно 6, 4 и 2% серы в смеси.

В большинстве случаев из сырого таллового масла получают производные сравнительно низкого качества.

Более эффективно может быть использовано дистиллированное талловое масло.

Жирнокислотная фракция таллового масла или дистиллированное талловое масло применяют при производстве алкидных

смола, текстильных масел, гидравлических жидкостей, смазочных добавок, используют как пластификатор и в качестве флотореагента при обогащении апатитовых руд.

Талловую канифоль употребляют в мыловаренной промышленности, для проклейки бумаги, в лакокрасочной промышленности и вообще везде, где используется канифоль, за исключением кабельной промышленности.

Экономически выгодно форсировать производство сырого таллового масла. Однако до сих пор производству таллового масла уделяли мало внимания, и на ряде заводов возможности сбора сульфатного мыла и получения таллового масла используются далеко не полностью. На 1 т целлюлозы из сосновой древесины можно получить оптимально около 50 кг таллового масла и 12 кг сульфатного скипидара, а из еловой и пихтовой древесины — 10—15 кг таллового масла. Фактически на ряде заводов получают меньше.

Следует учесть, что если вопросу сбора лесохимических продуктов на сульфатно-целлюлозных предприятиях будет уделено должное внимание, то выработка таллового масла может быть значительно увеличена не только путем улучшения технологии сбора сульфатного мыла, но и благодаря введению в производство смолистого сырья, которое могло бы дать удовлетворительную сульфатную целлюлозу и повышенные выходы таллового масла и сульфатного скипидара. В качестве такого сырья предлагались пневый осмол, осмолподсочная древесина [66, 100] и свежие сосновые пни [31, 42].

По данным Н. А. Гурич и М. Д. Иншакова [31], при варке свежих сосновых пней с 10,2% смолистых веществ и стволового осмола со смолистостью 9,6% на абс. сухую древесину выход таллового масла составлял соответственно 154,4 и 136,7 кг/т целлюлозы, но при этом выход целлюлозы снижался с 47%, получаемых при варке обычной сосновой древесины, до 42%.

Ф. А. Медников [66], обсуждая вопрос использования осмолподсочной древесины в сульфатно-целлюлозном производстве, пришел к выводу, что при смолистости древесины 8% (на древесину 20%-ной влажности) можно получить с 1 скл. м³ 150 кг целлюлозы, 8—10 кг сульфатного скипидара, 25—30 кг таллового масла, 2 кг одоранта-сульфана и 0,5 кг фитостерина. В общей сложности из осмолподсочной древесины можно получить столько лесохимических продуктов, что стоимость их будет составлять половину стоимости целлюлозы.

Исследования, проведенные в лесохимической лаборатории Карельского филиала АН СССР [55], показали целесообразность применения в качестве сырья для варки целлюлозы комлевой древесины (откомлевок), содержащей 9—12% смолистых веществ на абс. сухую древесину. Испытание этого сырья

в производственных условиях проводили на Сегежском комбинате [24].

Для сравнения выхода и качества получаемых продуктов в аналогичных условиях были проведены три варки комлевой древесины, две — балансовой и две — щепы из отходов лесозавода.

Промышленные испытания показали, что комлевая древесина с повышенным содержанием смолы — полноценное дополнительное сырье для сульфатно-целлюлозного производства, позволяющее, не изменяя технологии и не снижая выхода и качества целлюлозы, почти вдвое увеличить выпуск таллового масла и скипидара.

Положительные результаты, полученные при варке смолистой комлевой древесины сульфатным методом, показали, что целесообразно использовать и свежие сосновые пни. Необходимо только учесть, что волокно корневой системы несколько короче волокна, получаемого из стволовой древесины.

Очень важно на всех наших сульфатно-целлюлозных предприятиях определить баланс лесохимических продуктов, вырабатываемых химическими цехами, и установить для каждого предприятия нормы выработки таллового масла и сульфатного скипидара.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖИВИЧНОЙ КАНИФОЛИ И МЕРЫ БОРЬБЫ С НЕЙ

Для канифоли типично аморфное состояние переохлажденной стеклообразной жидкости, но иногда оно нарушается и в толще прозрачной канифоли появляются кристаллы.

В литературе отмечено, что в канифоли, получавшейся на старых кустарных заводах огневой и паро-огневой переработкой, кристаллизации не наблюдалось. При дальнейшем развитии канифольно-терпентинной промышленности и возникновении крупных заводов, перерабатывающих в сутки десятки тонн свежей живицы на паровых канифолеварочных колоннах непрерывного действия, ведении процессов при более мягких условиях кристаллизация канифоли стала бичом производства.

Кристаллическую канифоль потребители берут неохотно, потому что она труднее омыляется, склонна легко выкристаллизовываться из растворителей, применяемых для приготовления лаков, и имеет пониженные диэлектрические свойства, что делает ее непригодной для использования в пропиточных массах для изоляции силовых кабелей.

Поэтому кристаллизацию канифоли считают вредным свойством.

После изучения условий, предотвращающих кристаллизацию, были выработаны следующие правила варки и разлива канифоли, принятые на наших заводах [23].

1. Во время варки канифоли избегать высоких температур ($180\text{--}200^{\circ}\text{C}$), при которых энергично образуется абиетиновая кислота.

2. Канифоль уваривать до полного удаления воды, так как даже небольшое количество воды ускоряет процесс кристаллизации.

3. Готовую канифоль сливать в сухие бочки.

4. Разливать канифоль тонкими слоями, чтобы дать возможность ей быстро охладиться и тем самым быстрее пройти через «критическую температуру» кристаллизации (100°C). Летом слои канифоли должны быть тоньше, чем зимой, так как процесс остывания канифоли летом идет медленнее.

5. Рекомендуются проводить частичную нейтрализацию канифоли углекислым натрием, взятым в количестве $2\text{--}2,5\%$ от ее веса.

Работниками Горьковского канифольно-терпентинного завода [71] разработан способ быстрого охлаждения канифоли в тонком слое.

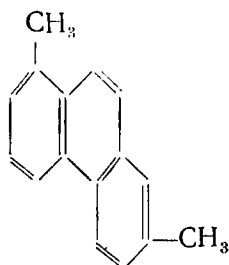
По этому способу расплавленная канифоль с темп. пл. $155\text{--}160^{\circ}\text{C}$ поступает в приемную коробку и там остывает до $145\text{--}148^{\circ}\text{C}$. В эту коробку погружен на $10\text{--}15\text{ мм}$ полый металлический вращающийся барабан, охлаждаемый внутри через полую ось водой температурой ниже 24°C . При вращении барабана со скоростью $5\text{--}6\text{ об/мин}$ канифоль прилипает слоем 2 мм к его наружной стенке, охлаждается до $76\text{--}80^{\circ}\text{C}$ и снимается скребками раньше, чем вторично попадает в ванну. Канифоль температурой $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ еще сохраняет текучесть и затаривается в бочки. В настоящее время этот способ внедрен на всех заводах Советского Союза.

ГЛАВА 3

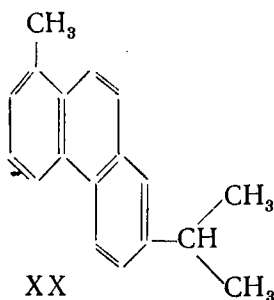
СОСТАВ КИСЛОТНОЙ ЧАСТИ ЖИВИЦЫ И КАНИФОЛИ

КЛАССИФИКАЦИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

Л. Ружичка и Ф. Балас в 1923 г. [144] установили, что среди смоляных кислот хвойных следует различать тип кислот, при дегидрировании которых получается пимантрен (XIX), и тип кислот, при дегидрировании которых получается ретен (XX).



XIX



XX

В более поздней литературе предлагается типы кислот классифицировать по структуре гипотетических углеводов: пимарана, абиетана, подокарпана, секопимарана и вуакопана.

Рядом работ [43, 110, 121, 151] было установлено, что при воздействии кислых агентов или высокой температуры кислоты типа абиетана образуют ряд изомеров, меняется их кристаллическая форма, температура плавления, удельное вращение и положение максимума поглощения ультрафиолетового спектра при неизменном составе — $C_{20}H_{30}O_2$. Так, левопимаровая, палюстровая и неоабиетиновая кислоты изомеризуются в абиетиновую кислоту.

Установлено также, что при продолжительном нагревании при температуре выше $250^{\circ}C$ с применением дегидрирующих катализаторов (преимущественно палладия, нанесенного на уголь) происходят более глубокие изменения строения кислот

типа абьетана, получают продукты диспропорционирования атомов водорода в молекулах кислот [127]. Так, абиединовая кислота дает дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиединовые кислоты.

На основании этого нами предлагается классификация, приведенная в табл. 23.

Таблица 23

Смоляные кислоты			Темп. плавл., °C	[α] _D (в спирте)	Коэффициент удельного поглощения	Положение максимума поглощения	Литература
тип	группа	название					
Пимарана	Живицы и канифоли	Декстропимаровая	219	+82,5	—	—	[6]
		Изодекстропимаровая	162—164	0	—	—	[130]
		Левопимаровая	151,5—152	—283	19,6 0,8	272—273 218	[19]
		Пальюстровая	167,5—169	+71,4	31	265—266	[4]
		Неоабиединовая	177,5—179	+175	80,5	250—251	[5]
Абиедиана	Диспропорционированной канифоли	Абиединовая	173—174,5	—116,7	85,0	241	[10]
		Дегидроабиединовая	173—173,5	+62,0	5,1 4,7	268 276	[126]
		Дигидроабиединовая	177	+127,6	—	—	[138]
		Тетрагидроабиединовая	185—186	+12,4	—	—	[138]

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В КИСЛОТНОЙ ЧАСТИ ЖИВИЦЫ И КАНИФОЛИ

В настоящее время мы располагаем довольно хорошо разработанной методикой количественного определения отдельных смоляных кислот живицы и канифоли.

Декстропимаровая и изодекстропимаровая кислоты определяются совместно. Аналитические методы количественного определения их основаны на реакционной способности винильной группы. В частности, разработан метод [44], основанный на способности озонидов декстропимаровой и изодекстропимаровой кислот при разложении водой количественно отщеплять муравьиную кислоту и формальдегид. При перегонке с водяным паром муравьиная кислота в дистилляте определяется простым титрованием в присутствии индикатора фенолфталеина. Формальдегид окисляется 3%-ным раствором перекиси водорода в щелочной среде до муравьиной кислоты, которая тоже оттитровывается.

Для того чтобы результаты определения были правильными, необходимо все кислоты типа абиедиана перед озонированием перевести в абиединовую кислоту. Изомеризацию лучше всего проводить в ацетоновом растворе, содержащем 0,01% соляной

кислоты. После изомеризации соляную кислоту удаляют, промывая водой эфирный раствор смоляных кислот. Изомеризацию следует проводить потому, что озонид абиетиновой кислоты при разложении не дает летучих кислот.

Количество декстропимаровой и изодекстропимаровой кислот можно определить, проводя гидрирование смеси в мягких условиях [138]. При этом прежде всего образуется дигидродекстропимаровая кислота, растворимость которой в органических растворителях ниже, чем других смоляных кислот.

Все существующие методы определения левопимаровой кислоты основаны на ее способности давать при температуре 20° количественный выход продукта присоединения (аддукта) с малеиновым ангидридом.

Это свойство левопимаровой кислоты было использовано [44] для разработки калориметрического способа. Основан этот способ на том, что количество тепла, выделяющееся при взаимодействии левопимаровой кислоты и малеинового ангидрида, пропорционально количеству левопимаровой кислоты в смеси.

Количество выделяющегося тепла (Q) вычисляется по формуле

$$Q = mc(t_2 - t_1),$$

где:

t_1 — температура окружающей среды;

t_2 — максимальная температура нагрева раствора в момент реакции;

c — теплоемкость смеси, равная 0,5;

m — весовое количество смеси, состоящее из весов бензола, малеинового ангидрида и смоляных кислот.

Количественное определение проводится в сосуде Дюара при строго определенных температурах среды. Расчеты количественного содержания левопимаровой кислоты в смеси производятся по предварительно составленным графикам, построенным на основании опытов со стандартными смесями.

По опытным данным [44] в кислой части живицы *P. silvestris* содержится (в %):

декстропимаровой и изодекстропимаровой кислот	18
левопимаровой кислоты	36
прочих кислот	46

Левопимаровая кислота может быть определена методом ацидиметрического титрования (по В. Зандерману [43]). По этому методу рассчитывается расход щелочи, необходимый для нейтрализации продукта присоединения малеинового ангидрида к левопимаровой кислоте и для нейтрализации исходных смоляных кислот, и титруется исследуемая смесь аддукта и непрореагировавших смоляных кислот.

В. Зандерман [43] определил следующее содержание левопимаровой кислоты в кислотной части живицы (в %):

<i>Pinus silvestris</i>	47,2—48,1
» <i>maritima</i>	37,5—40,6
<i>Picea excelsa</i>	52,6
<i>Pinus palustris</i>	35,0
» <i>caribaea</i>	33,4

Наибольшее распространение получил метод титрования, предложенный Е. Флеком и С. Палкиным [127] и усовершенствованный А. Г. Соколовым [87]. По этому методу раствор живицы в метиловом спирте нейтрализуется едким кали. Для предотвращения изомеризации левопимаровой кислоты соли разлагают борной кислотой и свободные смоляные кислоты экстрагируют диэтиловым эфиром. Потом эфир отгоняют, навеску растворяют в н.-пентане и обрабатывают при температуре 20° малеиновым ангидридом, растворенным в ацетоне. Через 4 ч избыток малеинового ангидрида отмывают водой, а образовавшаяся малеиновая кислота оттитровывается щелочью. Так как аддукт не растворяется в воде, то разность между первоначально добавленным малеиновым ангидридом и количеством его, установленным в водных вытяжках, представляет количество малеинового ангидрида, вступившего в реакцию с левопимаровой кислотой.

Л. Физер и М. Физер [125] разработали количественный метод, который можно использовать для определения суммы всех диеновых смоляных кислот типа абиетана и который основывается опять же на свойствах продукта присоединения малеинового ангидрида к этим кислотам. При этом реакция проводится дважды: при 20° и 150° С. При низкой температуре определяется количество левопимаровой кислоты, а при 150° — количество палюстровой, неоабиетиновой и абиетиновой кислот. Для того чтобы прореагировали эти последние кислоты, смесь необходимо растворить в керосине (темп. кип. 170—200° С) и обработать малеиновым ангидридом при 150° С в течение 20 ч.

Если аддукт диеновых смоляных кислот типа абиетана отделить путем кристаллизации из н.-пентана, то в маточном растворе останутся непрореагировавшие с малеиновым ангидридом декстропимаровая, изодекстропимаровая, дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая и тетрагидроабиетиновая кислоты.

Сумму дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиетиновых кислот можно определить методом, предложенным И. И. Бардышевым, А. Г. Соколовым и О. Т. Ткаченко [7, 89]. Эта сумма вычисляется по разности при определении бромометрическим титрованием содержания смоляных кислот с двумя двойными связями.

Дегидроабиетиновая кислота может быть определена по Г. Гаррису [129], который использовал ее способность образовывать растворимую в воде 6-сульфокислоту при воздействии концентрированной серной кислотой на смесь смоляных кислот. После проведения реакции сульфирования сульфокислоту отмывают горячей водой. Разность весов исходной навески смоляных кислот и навески кислот после отмывания сульфокислоты дает содержание дегидроабиетиновой кислоты.

А и В — дигидроабиетиновые кислоты образуют при действии на них сильных минеральных кислот лактон. Это свойство использовали Е. Флек и С. Палкин [127], а также Д. Бейн [112] для их количественного определения. Обычно содержание дегидроабиетиновой и дигидроабиетиновой кислот определяют в одной навеске, поэтому после отмывания сульфокислоты горячей водой отмывают остальные непрореагировавшие смоляные кислоты разбавленной щелочью. Остаток после промывания щелочью будет представлять лактон. Следует отметить, что в этих условиях декстропимаровая кислота также частично лактонизируется, что приводит к несколько искаженным результатам.

Не имеется еще хорошего прямого метода для количественного определения тетрагидроабиетиновой кислоты. Она определяется как разность между 100% и количеством других кислот, каждая из которых определяется по приведенным выше методикам.

Довольно подробная количественная характеристика состава кислотной части живицы дана в табл. 24. Состав живичной канифоли изучен слабее. Совершенно очевидно, что кристаллизация канифоли связана с ее составом. Выше отмечено, что кристаллизации подвержены образцы канифоли, имеющие в своем составе большое количество абиетиновой кислоты. Если будут приняты меры к предотвращению накопления в канифоли абиетиновой кислоты, то тем самым будет устранена одна из причин, вызывающая процесс кристаллизации канифоли.

Основным компонентом живицы, как показано в табл. 24, является левопимаровая кислота, причем содержание ее, по большинству данных, колеблется в пределах 40—36%. Она легко изомеризуется под действием сильных кислот и тепла.

В практике подсочки, как уже выше показано, широко применяется подсочка с химическим воздействием. Наблюдалось, что в живице, добытой подсочкой с воздействием 25%-ной соляной кислотой, левопимаровая кислота не обнаруживалась.

А. И. Калниньш, Я. Г. Зандерсон [38] исследовали зависимость количественного содержания левопимаровой кислоты в живице, полученной при подсочке с воздействием концентрированной серной кислотой в больших дозах. Доза стимулятора составляла 0,4 г моногидрата серной кислоты на карру

Вид хвойного дерева	Содержание индивидуальных кислот в кислой части живицы, %										Литература
	дектропимаровая	изодектропимаровая	палустровая	неоабетиновая	левопимаровая	абетиновая	дегидроабетиновая	дигидроабетиновая	другие смоляные кислоты	жирные кислоты	
<i>Pinus silvestris</i>	В сумме 10		—	—	—	—	—	—	—	—	43
» »	—	—	—	—	52,6—33,4	—	—	—	—	—	156
» »	В сумме 10				30	—	—	—	—	—	43
» »	» 18		—	—	36	—	—	—	—	—	44
» »	» 16		10	18	—	36	7	—	13	—	18
» »	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	43
» <i>insignis</i>	28	(20,5)	—	14	35	6,5	—	—	—	—	3
» »	8	15	—	31	8	38	—	—	—	—	3
» <i>pithyusa</i>	В сумме 20		В сумме 25		22	20	В сумме 4		—	9	16
» <i>massoniana</i>	8	8	—	15—20	30—35	15—20	4	4	—	—	43
» <i>palustis</i>	В сумме 11		—	—	—	—	—	—	—	—	43
<i>Picea excelsa</i>	» 25,4		—	—	40,6	34	—	—	—	—	85

шириной 10 см. Содержание левопимаровой кислоты в исследованных образцах определялось по методике А. Г. Соколова [87].

В живице, добытой без химического воздействия, было найдено в среднем 33,0% левопимаровой кислоты, а в живице, полученной с воздействием серной кислотой,— в среднем 30,1%.

Таким образом, авторы установили, что подсочка с воздействием серной кислоты вызывает изомеризацию левопимаровой кислоты, но снижение ее количества составляет только 10% начального содержания в живице.

Процесс термической изомеризации левопимаровой кислоты при температуре 200°С и выше изучали И. Келер, Л. Ружичка, Ф. Балас и Ф. Вилим [43]. Основным продуктом, полученным в этих условиях, была абиетиновая кислота. Затем В. М. Леблих, Д. Е. Болдвин, Р. Ж. Конор и Р. В. Лауренс [136] изомеризовали чистую левопимаровую кислоту при более низких температурах. Так, нагревая левопимаровую кислоту при температуре 155°С в течение 4 ч, они получили полную изомеризацию кислоты. Причем в смеси в этом случае содержалось (%): палюстровой кислоты 35, неоабиетиновой 14 и абиетиновой 52. С увеличением времени нагревания возрастало количество абиетиновой кислоты и через 221 ч после начала опыта палюстровой кислоты было найдено только 7%, неоабиетиновой 8%, а содержание абиетиновой кислоты достигало 86%.

Позднее А. Г. Соколов [87] изучал поведение левопимаровой кислоты в живице при нагревании смеси при температурах, характерных для варки канифоли. Как показывают данные табл. 25, изомеризация левопимаровой кислоты в живице протекает в более мягких условиях, чем для чистой кислоты. А. Г. Соколовым отмечено резкое изменение удельного вращения от $[\alpha]^{20}_D - 80^\circ$ до $[\alpha]^{20}_D + 12,9^\circ$ при нагревании живицы при 175—180°С в течение 1—2 ч. Это указывает на то, что в начале нагревания в кислотной части живицы резко возрастает содержа-

Т а б л и ц а 25

Время нагревания, ч	Содержание левопимаровой кислоты, % в кислотной части живицы, подвергнутой термической обработке при температуре в °С			
	150	160	170	180
0	27,7	29,6	29,6	24,9
1/4	26,0	21,9	23,0	17,9
1/2	24,3	—	17,8	13,6
1	22,5	11,9	11,0	4,0
2	17,1	7,6	3,9	2,1
3	—	5,4	1,5	1,3
4	9,5	2,7	1,1	0,7
8	2,9	1,3	0,7	0,5

ние палюстровой и неоабетиновой кислот, которые затем изомеризуются в абетиновую кислоту.

Можно считать установленным, что при кратковременном тепловом действии на смоляные кислоты можно значительно предотвратить изомеризацию левопимаровой кислоты и, следовательно, получить канифоль, приближающуюся по составу к кислотной части исходной живицы.

А. Г. Соколов и И. И. Бардышев [89] обследовали образцы отечественной живичной канифоли. В табл. 26 даны для этих канифолей показатели по ГОСТ 797—55, а в табл. 27 — содержание смоляных кислот в кислотной части этих же образцов. Количество левопимаровой кислоты показывает глубину изомеризационных процессов, протекающих при уваривании канифоли, а присутствие дегидро-, дигидро- и тетрагидроабетиновых кислот позволяет судить о жесткости температурных режимов варки канифоли.

Таблица 26

Канифольно-скипидарные заводы	Количество образцов канифоли	Темп. варки канифоли, °С	Содержание в канифоли, %			Неомыляемых	Темп. размягчения канифоли, °С	Кислотное число
			влаги	зола	механических примесей			
Нейво-Рудянский	20	170—178	0,16	0,024	0,022	6,0	71,3	170,2
Киевский	6	164,5—166,5	0,22	0,036	0,044	5,6	69,6	170,7
Барнаульский . . .	18	170—175	0,17	0,020	0,020	7,0	69,0	168,0
Горьковский . . .	2	163—169,5	0,17	0,020	0,021	5,7	71,3	169,3
Алитусский	2	140—145 до 160	—	—	0,053	—	71,0	167,0

Таблица 27

Канифольно-скипидарные заводы	Содержание кислот в канифоли, %			
	левопимаровой		дегидро-, дигидро- и тетрагидроабетиновых	
	пределы	среднее	пределы	среднее
Нейво-Рудянский	0,5—2,2	1,4	2,6—6,1	4,5
Киевский	2,6—5,9	3,8	1,7—5,9	3,9
Барнаульский	1,0—3,9	1,6	5,5—16,9	9,3
Горьковский	3,1—3,5	3,3	2,2—3,0	2,6
Алитусский	0,4—0,5	0,5	4,6—5,9	5,2

Предполагается, что содержащаяся в живице декстропимаровая и, возможно, изодекстропимаровая кислоты стойки к некоторому повышению температур, а также к действию кислых

агентов, поэтому можно полагать, что количество их в кислотной части канифоли существенно не отличается от содержания в кислотной частицы живицы и равно тем количествам, которые показаны в табл. 24.

Кислотная часть канифоли выделялась через калиевые соли, которые затем разлагались борной кислотой, и свободные смоляные кислоты экстрагировались диэтиловым эфиром. Количество левопимаровой кислоты устанавливалось по расходу малеинового ангидрида, вступившего с ней в реакцию присоединения. Количество дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиетиновых кислот вычислялось по разности при определении бромометрическим титрованием содержания смоляных кислот с двумя двойными связями в молекулах [7,89].

Как видно из табл. 24 и 27, в кислотной части канифоли левопимаровой кислоты значительно меньше, чем в кислотной части живицы. В то же время количество ее в канифоли разных заводов несколько колеблется. Так, канифоль Киевского и Горьковского заводов, полученная в сравнительно мягких условиях, содержит 3,3—3,8% и в отдельных случаях до 5,9% левопимаровой кислоты, в то время как в канифоли Нейво-Рудянского и Барнаульского заводов количество ее снижается до 1,4—1,6%, что объясняется более жесткими температурными режимами варки канифоли на этих заводах. Благодаря применению перегретого пара (250—260° С) в канифоли Барнаульского завода появляется много продуктов диспропорционирования — до 16,9%. На Алитусском заводе канифоль получается в периодически действующих кубах, благодаря чему происходят глубокие изомеризационные превращения смоляных кислот. При этом левопимаровая кислота в канифоли практически отсутствует.

Состав кислотной части талловой канифоли существенно отличается от состава кислотной части живичной канифоли [129,

Таблица 28

Анализируемый материал	Содержание индивидуальных кислот в кислотной части талловой канифоли							
	дестропимаровая	изодекстропимаровая	левопимаровая	неоабиетиновая	абиетиновая	дегидроабиетиновая	дигидроабиетиновая	тетрагидроабиетиновая
Дистиллированное талловое масло	25	—	—	—	50	—	25	—
Талловое масло из <i>P. palustris</i>	8	8	0,1	10—20	30—40	5	14	14
Дистиллированное талловое масло	26,3	—	—	0	41,7	—	32	—
То же	19	—	—	1	42	27	5	6

131]. Как показывают данные табл. 28, процесс диспропорционирования проходит еще глубже. В талловой канифоли количество дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиетиновых кислот доходит до 45%. В этой канифоли, вероятно, несколько больше кислот типа пимарана. Это объясняется тем, что они летучее кислот типа абиетана и легче переходят в дистиллят.

Хотя в табл. 28 нет данных по содержанию в талловой канифоли палюстровой кислоты, 14—15% ее все же было найдено [118]. Следовательно, количества неоабиетиновой и абиетиновой кислот оказались несколько завышенными.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

Хроматография является физическим методом разделения, при котором вещества, подлежащие разделению, распределены между двумя фазами. Одна из этих фаз неподвижна, а другая подвижна и фильтруется сквозь слой неподвижной фазы. В современной лабораторной практике хроматографический анализ смесей занимает значительное место.

Со времени, когда М. С. Цвет впервые применил хроматографию (1903 г.), прошло несколько десятков лет, но благодаря тому, что этот метод оказался почти универсальным, пригодным для анализа трудно разделимых природных смесей, он получил широкое развитие.

Сейчас известно несколько методов хроматографического анализа. С 1931 г. метод адсорбционной хроматографии прочно вошел в лабораторную практику. С 1941 г. появилась модификация метода хроматографии в виде распределительной хроматографии, а с 1944 г. как часть метода распределительной хроматографии стала применяться хроматография на бумаге (в своей примитивной форме), первоначально называвшаяся капиллярным анализом. Кроме того, особое место занимает газораспределительная хроматография. С 1950 г. этот метод хроматографии, быстро развившись, оформился в один из наиболее замечательных аналитических методов. Каждый из перечисленных методов имеет многочисленные вариации. Изучение литературы по хроматографии показывает, что смеси веществ, которые еще несколько лет назад казались неразделимыми, легко разделяются современными методами хроматографического анализа. Это можно продемонстрировать и на примерах разделения компонентов живицы.

Первая попытка применить хроматографирование в виде капиллярного анализа на фильтровальной бумаге для исследования натуральных смол была сделана Штоком в 1927 г.

В 1952 г. Д. С. Милс и А. Е. Вернер [139] показали, что такие природные смолы, как тропические копалы, венецианский

герпентин и канифоль, можно разделить на фракции при помощи бумажной распределительной хроматографии.

Для исследования природных смол была использована фильтровальная хроматографическая бумага, предварительно обработанная 25%-ным раствором очищенного керосина (температура кипения 180—280°С) в диэтиловом эфире, отжатая между листами сухой фильтровальной бумаги и высушенная на воздухе. Неподвижным растворителем была вода; подвижным растворителем — смесь 7,5 ч. изопропанола, 2,5 ч. воды и 1 ч. керосина. Около 0,2 кг смолы растворялось в ацетоне или хлороформе и наносилось на стартовую точку. Хроматографирование производилось в атмосфере паров растворителя при 21°С и заканчивалось через 24 ч, когда фронт растворителя передвигался на 25 см.

Фракции смолы проявлялись на бумажной ленте в виде окрашенных пятен (от желтых до синих) после опрыскивания сухой хроматограммы насыщенным раствором фенола в четыреххлористом углероде с последующей обработкой парами брома или в виде синих и лиловых пятен после обработки парами хлористого тионила, содержащего 20% хлористого олова.

В работе дана хроматограмма тропической смолы — даммара, на которой было проявлено пять пятен. Обычно пятна на хроматограмме характеризуются величиной R_f , представляющей собой отношение расстояний, пройденных каждым компонентом, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя от места нанесения исследуемого вещества. Авторы [139] делают следующие выводы: пятна с наименьшим значением R_f относятся к неполярным компонентам смолы типа β -резена, со средними значениями R_f — к кетонам и спиртам, а с наивысшими значениями R_f (0,8 и 0,9) к кислотным компонентам.

В работе Б. П. Смирнова и В. С. Сидорова [85] описан оригинальный микрометод анализа смоляных кислот, разработанный на основе достижений в области распределительной хроматографии на бумаге с использованием для анализа радиоактивных изотопов.

Принцип предложенного метода состоит в хроматографическом разделении смоляных кислот на бумаге в виде метиловых эфиров, меченных радиоактивным углеродом C^{14} по метильной группе с последующей радиоавтографией хроматограмм.

В качестве метилирующего агента применялся радиоактивный диазометан, полученный из нитрозометил- C^{14} -мочевины.

Синтезированные меченые метиловые эфиры смоляных кислот разделялись на гидрофобной хроматографической бумаге при помощи смеси этилового спирта и ацетона. Высушенные хроматограммы с разделенными, но невидимыми на них пятнами эфиров смоляных кислот закладывались в кассеты с рентгеновской пленкой на определенный срок. На проявленных плен-

х в местах, соответствующих фракциям эфиров смоляных кислот, появлялись черные пятна. Степень почернения этих пятен пропорциональна количеству радиоактивного вещества. Определяя степень почернения пятен при помощи регистрирующего микрофотометра, можно легко определить количественные соотношения, в которых разделенные пятна относятся друг к другу.зная же исходное количество нанесенных на хроматограмму веществ, можно определить абсолютное количество в пятне метилового эфира смоляной кислоты.

При хроматографировании использовалась хроматографическая бумага Ленинградской фабрики им. Володарского. Листы хроматографической бумаги протягивались через раствор хлороформа, содержащий 3—5% вазелина. Количество вазелина, содержащегося в бумаге, составляло 8—12% от веса необработанной бумаги.

Для хроматографического разделения эфиров смоляных кислот применялся раствор этилового спирта и ацетона в соотношениях 1:1; 9:1; 2:9.

Техника хроматографического разделения была следующая: На полоски гидрофобизированной хроматографической бумаги шириной 2 и длиной 40—50 см на расстоянии 6 см от края ленты наносилось 0,01—0,03 мг смеси метиловых эфиров смоляных кислот, что соответствовало 450—1300 импульсов в минуту. Затем полоску бумаги помещали в камеру для нисходящей хроматографии, на дно камеры наливали растворитель и проводили разделение в течение 24—30 ч при комнатной температуре, не допуская стекания растворителя с бумаги.

Для качественной характеристики состава смоляных кислот сосны и ели было проанализировано четыре образца живицы сосны и один образец живицы ели. Один из образцов живицы сосны был собран с карры, обработанной серной кислотой. Последний образец живицы сосны был проанализирован после 3 месяцев хранения в бюксе при 0° С.

Хроматограммы кислой части живицы сосны и ели давали три пятна с несколько колеблющейся величиной R_f . В качестве примера можно привести хроматограмму с R_f пятен 0,71, 0,80, 0,95. Для эфира абиетиновой кислоты было определено R_f , равное 0,75. Живица, обработанная кислотой, давала также три пятна, но пятно с R_f , равное 0,71, имело более интенсивную окраску, а пятна с другими R_f — менее интенсивные окраски, чем для обычной живицы. Ясно, что интенсивность пятен с R_f 0,80 и 0,95 ослабла за счет изомеризации других смоляных кислот в абиетиновую кислоту.

Интересные результаты были получены для живицы, хранившейся 3 месяца при 0° С. Этот образец метилировали диазометаном, удельная активность которого была в 10 раз выше. Хроматографирование этого образца показало, что на

радиоавтограммах проявилось 7 пятен с R_f 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,81; 0,86; 0,96. Данный опыт не был повторен, поэтому еще трудно сказать, присутствовали ли появившиеся кислотные компоненты в свежесобранной живице или же они появились при длительном стоянии смоляных кислот живицы. Кроме того, дополнительно выявлены три фракции с малыми значениями R_f ; вполне вероятно, что они соответствуют высшим жирным кислотам, присутствующим в живице хвойных древесных пород.

В кислой части живицы ели *Picea excelsa* было найдено во фракции с R_f 0,95 (левопимаровая и другие кислоты) 40,6%, во фракции с R_f 0,8—25,4%, во фракции R_f 0,75, содержащей в основном абиетиновую кислоту, 34,0% смоляных кислот.

В кислой части живицы сосны *Pinus silvestris* было найдено во фракции с R_f 0,95 приблизительно 39%, во фракции с R_f 0,8—24% и во фракции с R_f 0,75—37% смоляных кислот.

Первое разделение смеси смоляных кислот методом адсорбционной хроматографии на колонке относится к 1944 г. В этом году Г. Пэпс и Д. Отмер [141], применив колонку, заполненную гранулами активированного угля, произвели разделение гидрогенизированного таллового масла на две фракции.

В качестве растворителя для гидрогенизированного таллового масла применили нитропропан. Этим же растворителем производилось и проявление хроматограммы. Первой в фильтрате была выделена смесь смоляных кислот (абиетиновая кислота), второй фракцией была выделена смесь гидрогенизированных жирных кислот.

В 1954 г. Д. С. Милс и А. Е. А. Вэрнер [139] сообщили, что применявшийся ими ранее метод бумажной распределительной хроматографии они использовали для изучения процесса распределения компонентов, составляющих смолу — даммар, при распределительной хроматографии на колонке, заполненной окисью алюминия. Было замечено, что смоляные кислоты с различной степенью ненасыщенности, такие, как дегидроабиетиновая и декстропимаровая разделяются на колонке с кизельгуром, предварительно обработанным дихлордиамилсианом, с использованием в качестве подвижного растворителя смеси, содержащей 75 ч. ацетона, 25 ч. воды и 0,15 ч. циклогексана. При этом отмечено, что абиетиновая и декстропимаровая кислоты в этих условиях не разделяются.

В 1955 г. В. М. Леблиху, Д. Е. Болдвину и Р. В. Лауренсу [135] удалось методом распределительной хроматографии на колонке разделить искусственную смесь смоляных кислот, а затем показать состав живицы американской сосны (*P. palustris*).

Разделение смеси смоляных кислот производилось на хроматографической колонке диаметром 31 мм и высотой 1200 мм,

заполненной носителем — силикагелем. В качестве неподвижного растворителя использовали смесь из α -аминопиридина и фурфуролового спирта, а в качестве неподвижного — изеооктан. Проявителем был для первых 80 фракций изеооктан, а для последних 30 фракций смесь, состоящая из 25% бензола и 75% изеооктана.

Фильтрат титровался 0,01 н. едким натром. На основании данных титрования строился график, на оси ординат которого откладывалось количество миллилитров щелочи, израсходованной на титрование фракций, а на оси абсцисс — количество фракций.

Для искусственной смеси было получено 4 пика. В первом пике оказалась смесь ди- и тетрагидроабиетиновых кислот. Во втором совместно оттитровались 4 кислоты (декстропимаровая, изодекстропимаровая, левопимаровая и абиетиновая). В третьем пике находилась индивидуальная неоабиетиновая кислота, и в четвертом — дегидроабиетиновая кислота.

При титровании живицы получился график с девятью пиками. Авторы [135] сделали вывод, что кроме 8 идентифицированных смоляных кислот в живице содержится по крайней мере пять кислот, характеристика которых еще никем не дана.

Одну из новых кислот они изолировали и назвали палюстровой кислотой. Очищенная кислота имела темп. пл. 162—167° С, $[\alpha]_D^{25} + 71,8^\circ$ и ультрафиолетовый абсорбционный максимум 265—266 м μ .

Следом за В. М. Лебlichem и его сотрудниками, Х. Х. Брун, С. Госланд и Г. Лундквист [116] в 1959 г. произвели разделение живицы сосны *P. silvestris* и ели *Picea excelsa* с целью выделения палюстровой кислоты. Разделение живицы производилось методом распределительной хроматографии на колонке, заполненной силикагелем. Палюстровой кислоты в сосновой живице было найдено 15%, а в еловой — 21% от общего содержания смоляных кислот.

По данным В. М. Леблича и Р. В. Лауренса [137], в кислотной части коммерческой американской диспропорционированной канифоли найдено кислот (в %):

Дигидро-тетрагидроабиетиновых, дигидро-декстропимаровой и других неидентифицированных	26—40
Дегидроабиетиновой	51—59
Неидентифицированных	11—23

Начиная с 1960 г. И. И. Бардышев с сотр. провели серию анализов смоляных кислот живиц и канифолей [17, 82, 106]. Смесь смоляных кислот хроматографировали в колонке. Как и в работе В. М. Леблича, Д. Е. Болдвина и Р. В. Лауренса [135] носителем служила кремниевая кислота, неподвижным растворителем — смесь α -аминопиридина и фурфуролового спирта,

подвижным растворителем — изооктан. Контроль за разделением кислот проводили путем титрования фракций 0,01 н. спиртовым раствором едкого кали.

В последнее время (1963 г.) И. И. Бардышев, Х. А. Черчес и Л. А. Меерсон [18] предложили усовершенствованный метод количественного хроматографирования.

Контроль за разделением проводили интерферометрически. Фракции, входящие в отдельную зону, выявленную по пику показаний интерферометра ИТР-2, объединяли и количественно осаждали циклогексиламином. Циклогексиламиновые соли различных зон хроматограммы подвергали спектрофотометрическому исследованию. Наконец, содержание отдельных кислот в зоне рассчитывалось по формулам, выведенным на основании различия величины коэффициента удельного поглощения света α в ультрафиолетовой части для чистых солей и их смесей.

Для циклогексиламиновой соли палюстровой кислоты максимальное поглощение света наблюдается при длине волны 266 м μ , когда α равен 22,1.

Так как соль абиединовой кислоты из последующего пика не поглощает свет при 266 м μ , то процентное содержание в смеси палюстровой кислоты ($C_{\text{пал}}$) может быть вычислено по очень простой формуле:

$$C_{\text{пал}} = \frac{100}{22,1} \alpha_{266 \text{ смеси}} = 4,53 \alpha_{266} \quad (1)$$

Декстропимаровая и изодекстропимаровая кислоты определялись в зонах по разности.

Для циклогексиламиновой соли абиединовой кислоты при 241 м μ $\alpha_{\text{макс}}$ равно 59,7. Для соли палюстровой кислоты поглощение света при 241 м μ равно половине максимального поглощения света при 266 м μ . Отсюда формула для вычисления процентного содержания соли абиединовой кислоты ($C_{\text{абиед}}$) будет иметь следующий вид:

$$C_{\text{абиед}} = 1,67 (\alpha_{241} - 0,5 \alpha_{266}) \quad (2)$$

Процентное содержание соли левопимаровой кислоты ($C_{\text{левопимар.}}$) в смеси рассчитывали при α_{282} , так как при меньших длинах волн соль неоабиединовой кислоты сильно поглощает свет. Содержание левопимаровой кислоты лучше рассчитывать по разности $\alpha_{282} - \alpha_{300}$. Для соли левопимаровой кислоты $\alpha_{282} - \alpha_{300} = 9,82$, следовательно:

$$C_{\text{левопимар.}} = 10,18 \alpha_{282} - \alpha_{300} \quad (3)$$

Процентное содержание абиединовой кислоты может быть рассчитано в двух случаях: смесь содержит соли палюстровой, абиединовой и не поглощающих свет кислот — формула (2), и смесь содержит соли левопимаровой, абиединовой, неоабие-

стиновой кислот и соли кислот, не поглощающих свет при длинах волн 230—300 мμ. В этом случае приходится делать довольно сложные расчеты. Во-первых, определять суммарное содержание солей абиетиновой и неоабиетиновой кислот ($C_{\text{абиет.}} + C_{\text{неоабиет.}}$). Эта сумма может быть определена по коэффициенту удельного поглощения смеси при 243 мμ. При этой длине волны соли обеих кислот обладают одинаковым поглощением (изобестическая точка).

При расчете необходимо учитывать, что для соли левопимаровой кислоты α_{243} равно 4,82 и поэтому коэффициент удельного поглощения, обусловленный присутствием только солей абиетиновой и неоабиетиновой кислот, будет

$$\alpha_{243} = \frac{4,82}{100} \cdot C_{\text{левопим.}}$$

Подставив значение $C_{\text{левопим.}}$ из уравнения (3) и учитывая, что коэффициент удельного поглощения солей абиетиновой и неоабиетиновой кислот в изобестической точке равен 56,5, получаем:

$$C_{\text{абиет.}} + C_{\text{неоабиет.}} = 1,77\alpha_{243} - 0,87(\alpha_{282} - \alpha_{300}). \quad (4)$$

Различие в значениях α солей абиетиновой и неоабиетиновой кислот при 250 мμ позволяет определить содержание солей этих кислот в отдельности. Для солей неоабиетиновой и абиетиновой кислот отношение $\frac{\alpha_{250}}{\alpha_{243}}$ соответственно равно 1,075 и 0,675.

На основании этого можно сделать вывод, что если величина $\frac{\alpha_{250}}{\alpha_{243}} - 0,675$ равна нулю, то в бинарной смеси солей неоабиетиновой и абиетиновой кислот $C_{\text{неоабиет.}}$ равно нулю.

Если же $\frac{\alpha_{250}}{\alpha_{243}} - 0,675$ равно 0,4, то содержание соли неоабиетиновой кислоты составляет 100%. Таким образом, процентное содержание соли неоабиетиновой кислоты в указанной смеси может быть определено из соотношения:

$$C_{\text{неоабиет.}} = \frac{\frac{\alpha_{250}}{\alpha_{243}} - 0,675}{0,4} \cdot 100. \quad (4a)$$

После дальнейших преобразований для второго случая содержание соли абиетиновой кислоты в смеси

$$C_{\text{абиет.}} = 4,77\alpha_{243} - 4,43\alpha_{250} + 0,92(\alpha_{282} - \alpha_{300}) \quad (5)$$

и содержание неоабиетиновой

$$C_{\text{неоабиет.}} = 4,33\alpha_{250} - 3,00\alpha_{243} - 1,79(\alpha_{282} - \alpha_{300}). \quad (6)$$

Вид хвойных	Кислоты, %						
	пальстровая	декстропимаровая и др., имеющие характерных максимумов поглощения в УФ части спектра	абietiновая	левопимаровая	неоабietiновая	дегидроабietiновая	имеющая максимум поглощения при 233 мик
Сосна обыкновенная (<i>Pinus silvestris</i>)	12	20	17	36	10	5	—
Ель обыкновенная (<i>Picea excelsa</i> Link.)	17	17	8	37	7	14	—
Сосна Массонова (<i>Pinus massoniana</i>)	35	11	5,5	39	3	5	1,5
Сосна крымская (<i>Pinus pallasiana</i> Lamb.)	16	28	13	18	13	12	—
Сосна пицундская (<i>Pinus pithusa</i> Stev.)	19	21	37	3	2	18	—
Сосна—гибрид сосны крымской и сосны пицундской	21	25	9	20	15	10	—
Сосна эльдарская (<i>Pinus eldarica</i> Medw.)	30	31	29	2	3	5	—
Сосна крючковатая (<i>Pinus hamata</i>)	17	25	10	24	8	16	—
Кедр сибирский (<i>Pinus sibirica</i> (Rupr.) Mayr.)	3	44	32	0,5?	1,5	4	15
Лиственница сибирская (<i>Larix sibirica</i> Lab.)	16	36	32	0,5?	8	4	3,5

Дегидроабietiновая кислота считается в своей зоне индивидуальной. Используя разработанный метод расчета, И. И. Бардышев, Х. А. Черчес и сотр. [17, 18, 82 106] рассчитали количественный состав смесей смоляных кислот, выделенных из живиц различных хвойных (табл. 29), и количественный состав смесей смоляных кислот, выделенных из различных видов канифолей (табл. 30), приведенный в %. Как видно из табл. 29 и 30, качественный состав смесей смоляных кислот одинаков, а количественный сильно варьирует. Особенно резко это различие выявляется, если сравнить состав живицы и получающейся из нее канифоли. Это становится еще более понятным, если проследить процесс изомеризации смоляных кислот при производстве канифоли. И. И. Бардышев и О. Т. Ткаченко [9] изучили изомеризацию смоляных кислот сосновой живицы при производстве канифоли на Борисовском лесохимическом заводе. Результаты анализа даны в табл. 31.

На основании данных табл. 31 можно сделать следующее заключение. Количество декстропимаровой, изодекстропимаровой и дегидроабietiновой кислот на всех стадиях переработки живицы остается постоянным. Содержание неоабietiновой кислоты несколько уменьшается (на 3%), а пальстровой

Вид канифоли	Кислоты, %					
	пальстровая	декстропимаровая и изодекстропимаровая	абиетиновая	левопимаровая	неоабиетиновая	дегидроабиетиновая
Живичная (Борисовский лесохимический завод)	24	18	43	1	9	5
Экстракционная, осветленная (Ново-Белицкий лесохимический комбинат)*	16	19	39	—	10	16
Экстракционная, осветленная (завод «Вахтанг»)*	8	26	45	—	8	13
Экстракционная, осветленная (Нейво-Рудянский лесохимический завод)*	9	21	44	1	11	14
Живичная еловая, осветленная	19	13	33	5	11	19
Талловая (Марийский ЦБК)	7	22	27	1	1	42
Смесь смоляных кислот, выделенная из сухоперегонной сосновой смолы (смолоперегонные заводы в БССР)	1	16	8	—	1	74

* Осветление производили в лабораторных условиях.

Таблица 31

Место отбора проб	Содержание смоляных кислот, %					
	пальстровая	декстропимаровая и др.	абиетиновая	левопимаровая	неоабиетиновая	дегидроабиетиновая
Живица перед поступлением в плавильник	19	17	17	31	12	4
Из потока живицы из плавильника в отстойник	19	16	21	29	11	4
В конце процесса отстаивания перед поступлением в подогреватель колонны	21	16	24	24	11	4
Из струи расплавленной канифоли, выходящей из канифолеварочной колонны	24	18	43	1	9	5

возрастает (на 5%). Левопимаровая кислота в процессе переработки живицы почти полностью изомеризуется и переходит в основном в абиетиновую кислоту, количество которой возрастает в 2,5 раза. Особенно интенсивно этот процесс протекает на стадии варки. В настоящее время при анализе смол нельзя обойтись без хроматографических методов анализа.

ГЛАВА 4

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ЖИВИЦЫ И КАНИФОЛИ

УСТАНОВЛЕНИЕ ОБЩЕЙ СТРУКТУРЫ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ТИПА АБИЕТАНА

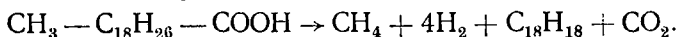
Изучение строения смоляных кислот было начато с изучения структуры абиетиновой кислоты или, вернее, с «так называемой абиетиновой кислоты», физические константы которой, как теперь установлено, не соответствовали чистой абиетиновой кислоте, о чем будет сказано дальше. Из всех смоляных кислот абиетиновая кислота оказалась наиболее доступной для исследования, так как количество ее в канифоли достигает 43—45% (см. табл. 28, 29, 30, 31), она легче всех выделяется из смесей, даже при простой кристаллизации спиртовых растворов.

П. Леви в 1905 г. установил эмпирическую формулу абиетиновой кислоты — $C_{20}H_{30}O_2$ [43].

Изучение структуры абиетиновой кислоты было начато методом ее дегидрогенизации. Этот метод изучения терпеновых соединений был предложен А. Вестербергом [158]. Сущность метода заключается в том, что при нагревании многих алициклических соединений с такими катализаторами, как сера, селен и палладий, получают ароматические соединения, по строению которых судят о структуре скелета исходного вещества. А. Вестерберг при нагревании абиетиновой кислоты до 300—330° С, с катализатором — серой получил ретен (XX) $C_{18}H_{18}$, но с небольшим выходом. Позднее О. Дильс и А. Карстенс получили лучшие выходы ретена, используя для этой реакции катализатор — селен.

Л. Ружичка и Х. Вальдман [151] провели дегидрогенизацию абиетиновой кислоты в присутствии палладиевой черни как катализатора. Дегидрогенизация проводилась с параллельным изучением состава газовой смеси, образующейся при этой реакции. На 1 моль абиетиновой кислоты были получены следующие количества газов: 4 моля водорода, 1 моль метана, 0,75

моля углекислоты и 0,25 моля окиси углерода. Таким образом, было доказано, что реакция идет согласно уравнению



В результате при реакции дегидрогенизации молекула абиегиновой кислоты теряет 2 атома углерода. Один атом углерода отщепляется в виде метана (метильная группировка), а другой — в виде двуокиси углерода (кислотная группировка), остающаяся группировка из восемнадцати атомов углерода, приобретает ароматический характер.

Ко времени опубликования этой работы структура ретена $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (XX) была уже известна, благодаря работам ряда исследователей [125].

Получение ретена (XX) из абиегиновой кислоты показывает, что кислоте присуща структура фенантрена. Одна метильная группа кислоты находится при 1-м углеродном атоме, а изопропильная группа — при 7-м. Неизвестными оставались местонахождения второй метильной группы и кислотной группы.

Удаление метильной группы при дегидрировании в виде метана показывает, что она может занимать четвертичное положение при 1, 7, 11, 12, 13 или 14-м углеродных атомах. В какой-то степени это же справедливо и для кислотной группы.

Некоторое приближение к решению данного вопроса дает изопреновое правило, которое требует, чтобы терпен представлял собой различное сочетание изопреновых группировок. Изопреновому правилу подчиняются почти все терпены, встречающиеся в природе. Для смоляных кислот это сочетание будет из четырех изопреновых группировок, как показано в формуле (XXIX).

Изопреновое правило показывает, что и метильная группа и кислотная группа могут, всего вероятнее, располагаться при 1-м и 12-м углеродных атомах.

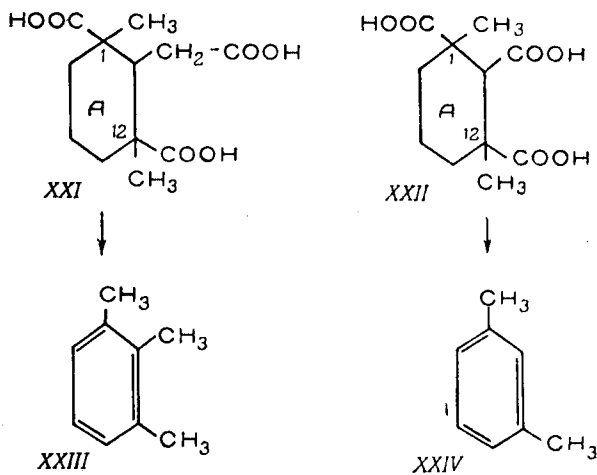
Разрешить проблему местонахождения метильной группы удалось Л. Ружичке с сотр. [43, 150], которые провели окисление абиегиновой кислоты перманганатом калия в щелочной среде 24 атомами активного кислорода.

В результате окисления были получены трехосновная кислота $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (XXI), темп. пл. $212\text{--}213^\circ$, ее триметилый эфир, темп. кип. $133\text{--}134^\circ\text{C}$ при давлении 1 мм рт. ст. и трехосновная кислота $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (XXII), темп. пл. 219° , ее триметилый эфир, темп. пл. 75°C .

Выходы кислот (XXI) и (XXII) были очень незначительны — только 22—24 г каждой кислоты из 3 кг абиегиновой кислоты, но позднее было доказано, что эти кислоты неизменно получаются как после сильного окисления различных смоляных кислот перманганатом калия, так и после окисления азотной кислотой [43, 92, 154].

При дегидрировании и декарбоксилировании кислоты (XXI) получается 1, 2, 3-триметилбензол (XXIII), а при дегидрировании и декарбоксилировании кислоты (XXII) — м-ксилол (XXIV).

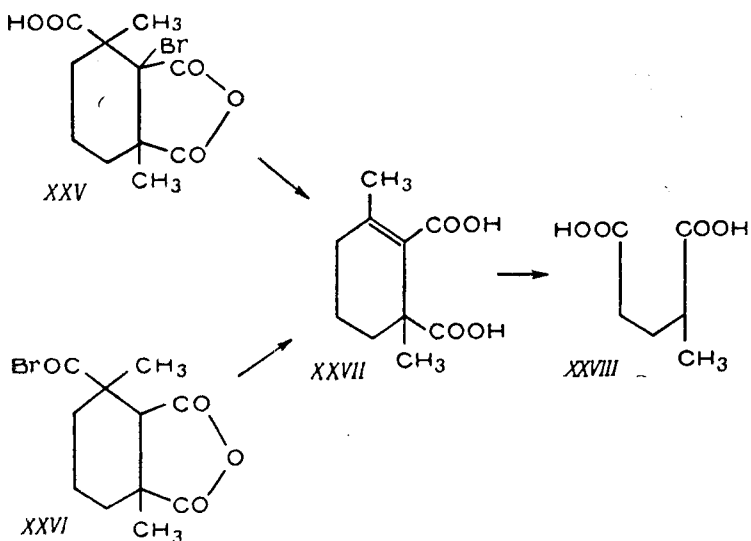
Сопоставляя строение ретена (XX), кислоты (XXI) и 1, 2, 3-триметилбензола (XXIII), можно сделать вывод, что неразрушенным при окислении остается кольцо А, а местоположение второй метильной группы находится у 12-го углеродного атома.



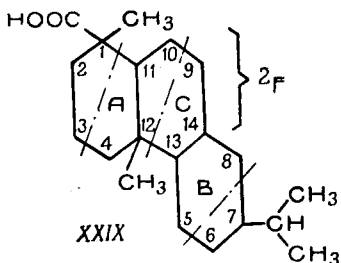
Доказательство местонахождения кислотной группы у 1-го углеродного атома химическим путем было очень длительным и крайне запутанным. Разрешен этот вопрос был благодаря работам Фоке [43, 125]. Из работ Быстрижницкого с сотр. Фоке было известно, что кислотная группа при вторичном углероде не разрушается от воздействия концентрированной серной кислоты, а при третичном углеродном атоме разрушается даже при простом нагревании с образованием углекислого газа. Фоке испытал тетрагидроабетиновую кислоту и кислоту Л. Ружички $C_{11}H_{16}O_6$ (XXII). Результаты опытов подтвердили третичную природу связи для кислотных групп обеих кислот. Затем Фоке произвел дальнейшее расщепление кислоты (XXII). Энергично воздействуя бромом и красным фосфором на кислоту (XXII), он получил ангидрид $C_{11}H_{14}O_5$ и смесь трех других веществ; $C_{11}H_{13}O_5Br$ (XXV), темп. пл. 215° ; $C_{11}H_{12}O_4Br_2$, темп. пл. 207° и $C_{11}H_{13}O_4Br$ (XXVI), темп. пл. 160° .

Удаление бромоводорода из соединения (XXV) воздействием щелочью сопровождалось потерей углекислого газа. В результате из ангидро-бромкислоты (XXV), как и из бромангидрида (XXVI), была получена ненасыщенная двухосновная кислота $C_{10}H_{14}O_4$ (XXVII), темп. пл. 183° , метиловый эфир ко-

торой имеет темп. пл. 132°. При озонировании кислоты (XXVII) была получена кетокислота, а последняя при окислении хромовым ангидридом дала α -метилглутаровую кислоту (XXVIII).



Работы Л. Ружички с сотр. [43, 125, 149, 151, 154] и Фоке [43, 125] показали, что кислотная группа находится в кольце А и занимает третичное положение при первом углеродном атоме. Только после этих работ стало возможным предложить для абиединовой кислоты формулу строения (XXIX) с невыясненным пока положением двух двойных связей.



В дальнейшем стало совершенно ясно, что формулу (XXIX) нужно приписать всем кислотам типа абиедана, отличающимся между собой лишь взаимным расположением двойных связей. Последующие работы в основном и были направлены к выявлению положения двойных связей в молекулах этих кислот, что и изложено в последующих разделах.

ЛЕВОПИМАРОВАЯ КИСЛОТА

Левопимаровая кислота имеет следующие константы:

темп. пл. $151,5\text{--}152^\circ\text{C}$ $[\alpha]_D^{20} - 288,0^\circ$ (в спирте) [19]; ее метиловый эфир темп. пл. $63\text{--}64^\circ\text{C}$; $d_4^{78} 0,9981$, $n_D^{65} 1,5083$, $n_D^{72} 1,5074$, $[\alpha] - 268^\circ$ (в эфире) [154].

Продукт присоединения малеинового ангидрида, темп. пл. $226\text{--}227^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D - 29,0^\circ$ (в хлороформе), $- 28,9^\circ$ (в метиловом спирте) [154];

метиловый эфир продукта присоединения, темп. пл. $214\text{--}215^\circ\text{C}$ [43].

Впервые левопимаровая кислота была выделена А. Вестербергом в 1887 г. [158]. При исследовании маточных растворов оставшихся после выделения натриевых солей декстропимаровой кислоты, он обнаружил левовращающую кислоту, кристаллизующуюся в больших призматических кристаллах, темп. пл. $140\text{--}150^\circ\text{C}$ и $[\alpha]_D - 272^\circ$ (в спирте). Эта кислота им была названа β -пимаровой, а впоследствии — левопимаровой из предположения, что она является оптическим антиподом декстропимаровой кислоты, однако дальнейшие исследования этого не подтвердили. А. Вестерберг показал также, что левопимаровая кислота имеет эмпирическую формулу $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

В 1921 г. Г. Дюпон [121], исследуя состав галлипота *P. maritima*, показал, что основная трудность выделения из него левопимаровой кислоты заключалась в ее способности изомеризоваться в абиетиновую кислоту под воздействием сильных минеральных кислот и ледяной уксусной кислоты. Он разработал методику разделения смоляных кислот через натриевые соли с последующим разложением их углекислым газом или разведенной уксусной кислотой. Способ выделения левопимаровой кислоты, предложенный Г. Дюпоном, позднее усовершенствовали С. И. Палкин и Т. Х. Гаррис [140].

Левопимаровая кислота была получена из живицы *P. silvestris* В. Н. Крестинским, С. С. Малевской, Н. Ф. Комшиловым, Е. В. Казеевой [43], Б. А. Арбузовым [43], И. И. Бардышевым и В. В. Кохомской [4]. Кроме того, она была найдена в живице *P. palustris* [43, 126], *P. caribaea* [154], *P. insignis* [43], *Picea excelsa* [43], *P. Pallasina* Lamb. [19]. Можно предположить наличие левопимаровой кислоты во многих других видах хвойных.

С. И. Палкин и Т. Х. Гаррис (1934) [140] впервые обратили внимание исследователей на то, что очистка смоляных кислот при помощи солей аминов дает хорошие результаты. В 1948 г. Г. Х. Гаррис и Т. Ф. Сандерсон [130] выделили чистую левопимаровую кислоту, темп. пл. $150\text{--}152^\circ\text{C}$ и $[\alpha]_D^{20} - 275,0^\circ$ (в спир

ле) путем перекристаллизации из ацетона бутаноламиновой соли левопимаровой кислоты с последующим разложением этой соли борной кислотой.

И. И. Бардышев с сотр. во многих случаях [4, 6, 10, 12, 13, 14, 19] для очистки и выделения смоляных кислот пользовались борниламиновыми солями. Особенно хорошие результаты были получены ими при выделении левопимаровой кислоты [4, 10, 14, 19]. И. И. Бардышев, Х. А. Черчес и Л. И. Ухова [19] предложили следующий способ получения чистого образца левопимаровой кислоты: эфирный раствор живицы нейтрализовали эфирным раствором борниламина или смесью борниламина и необорниламина при молярном соотношении, равном 1:1. Смесью энергично перемешивали. Через некоторое время выпадали соли аминов, которые промывали на фильтре большим количеством серного эфира. Далее тонкий порошок соли суспензировали в эфире и разлагали избыточным количеством водной суспензии борной кислоты или 1%-ным водным раствором уксусной кислоты. Эфирный раствор смоляных кислот промывали водой, эфир отгоняли, а левопимаровая кислота перекристаллизовывалась из спирта, темп. пл. $151,5-152^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]^{20}_D - 288^{\circ}$ (в спирте). Положение максимума поглощения в ультрафиолетовом спектре $272,5\text{ м}\mu$ при коэффициенте удельного поглощения $\alpha 19,3$.

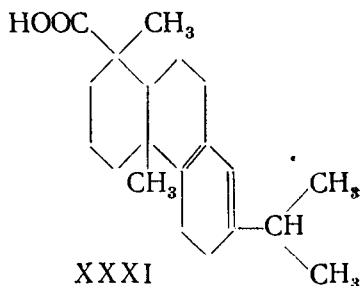
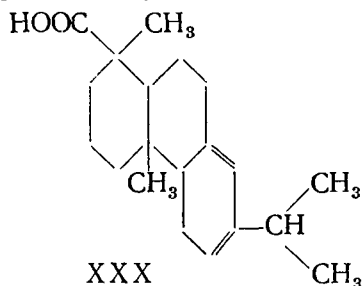
Наличие двух двойных связей в молекуле левопимаровой кислоты доказано гидрированием ее до насыщенной тетрагидролевопимаровой кислоты $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, темп. пл. $195-197^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D + 7^{\circ}$ (в спирте), ее метиловый эфир темп. пл. $76-77^{\circ}\text{C}$, $d_{4^{91}} 0,9705$, $n_D^{91} 1,4344$, $[\alpha]_D + 3^{\circ}$ (в спирте). Гидрирование идет при использовании платинового катализатора в растворе уксусной кислоты.

Количественно протекающие при комнатной температуре реакции присоединения к левопимаровой кислоте малеинового ангидрида, *n*-бензохинона, α -нафтахинона, β -нафтахинона и других реагентов диенового синтеза [43] доказывают, что левопимаровая кислота имеет конъюгированную систему двойных связей в одном кольце.

Наличие сопряженных двойных связей в одном кольце подтверждают и данные исследования спектра поглощения в ультрафиолетовой части для левопимаровой кислоты. Абсорбционный максимум поглощения по Крафту [43] $272,5\text{ м}\mu$, по И. И. Бардышеву и В. В. Кохомской [43] $272,5\text{ м}\mu$ при коэффициенте удельного поглощения $\alpha 19,3$.

Как уже выше указывалось, все кислоты типа абиетана (см. табл. 23) имеют строение, отвечающее формуле (XXIX), отличаются между собой только различным взаимным расположением двойных связей в молекуле кислоты.

Л. Ружичка с сотр. [43] предложили две формулы строения для левопимаровой кислоты (XXX) и (XXXI). Эти формулы подтверждены другими исследователями [126].

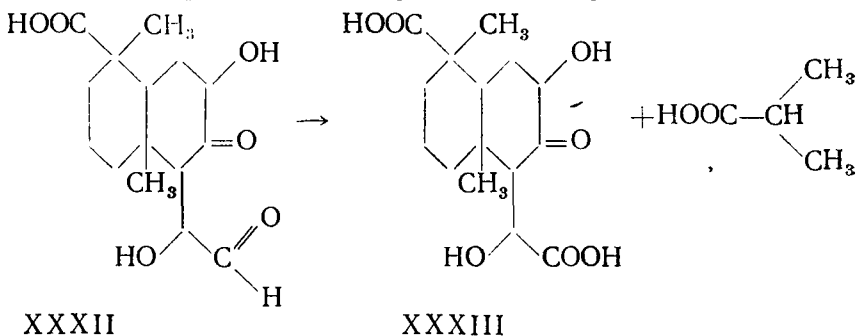


В 1940 г. С. С. Малевской [43, 59] предпринято обстоятельное изучение состава живицы и строения левопимаровой кислоты. Левопимаровая кислота озонировалась, озонид разлагался водой. В продуктах распада озонида обнаружены изомасляная и диоксикетоальдегидрокарбоновая кислоты $C_{15}H_{22}O_6$ (XXXII).

Количество летучих кислот составляло 57% от вычисленного, а количество изомасляной кислоты — 33% от летучих кислот.

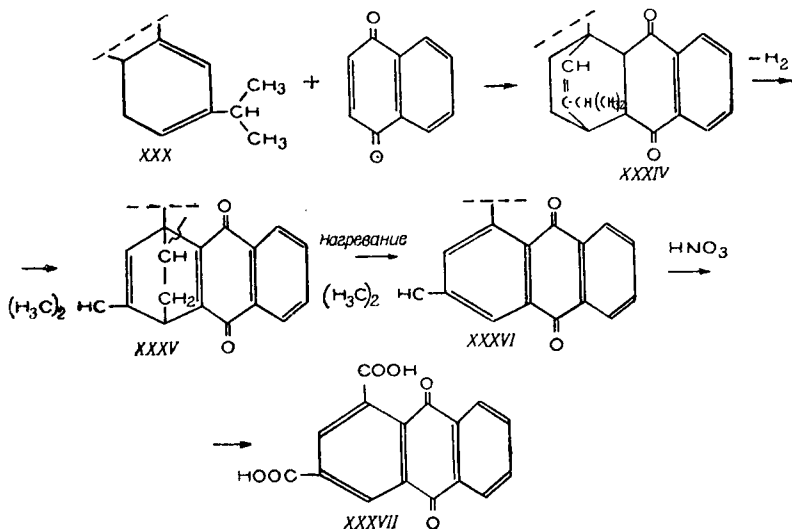
Кислота $C_{15}H_{22}O_6$ (XXXII) при окислении влажной окисью серебра дала диоксикетодикарбоновую кислоту $C_{15}H_{22}O_7$ (XXXIII).

Наличие в продуктах расщепления левопимаровой кислоты больших количеств изомасляной кислоты, а также дикарбоновой кислоты (XXXIII) с 15 углеродными атомами показало, что левопимаровой кислоте принадлежит строение (XXX).



Б. А. Арбузов [43] получил продукт присоединения α-нафтахина к левопимаровой кислоте $C_{30}H_{36}O_4$ (XXXIV), темп. пл. 185° С, темп. пл. его метилового эфира 195° С. Далее, этот продукт (XXXIV) он дегидрировал (XXXV), подверг пиролизу (XXXVI) и затем окислил азотной кислотой. В результате окис-

ления получена антрахинон-1,3-дикарбоновая кислота (XXXVII), темп. пл. 339—340° С, которую затем синтезировал.



Описанные выше реакции являются убедительным подтверждением формулы строения левопимаровой кислоты (XXX).

В. Зандерман, изучая строение левопимаровой кислоты, также доказал, что ее строение отвечает формуле (XXX).

ПАЛЮСТРОВАЯ КИСЛОТА

Палюстровая кислота характеризуется следующими константами:

темп. пл. 162—167° С, $[\alpha]_D + 71,8^\circ$ (2%-ный этиловый спирт) и ультрафиолетовый абсорбционный максимум 265—266 $m\mu$, $\alpha = 30,1$ [135]; темп. пл. 167,5—169,5° С, $[\alpha]_D + 71,4^\circ$ (в спирте), УФ абсорбционный максимум 265—266 $m\mu$, $\alpha = 31,0$ [4].

При простой перекристаллизации смоляных кислот живицы удалось выделить только одну индивидуальную смоляную кислоту — декстропимаровую [119, 158]. Для выделения левопимаровой [158] и очистки абиетиновой [122] кислот пришлось прибегнуть к перекристаллизации их натриевых солей. Еще сложнее оказалось выделить изодекстропимаровую [130] и неоабиетиновую [130] кислоты. Для их выделения из смеси смоляных кислот потребовалась довольно сложная система разделения, включающая получение производных и, в конечном счете, перекристаллизацию различных аминовых солей.

Для того чтобы выделить и доказать наличие палюстровой кислоты в живице хвойных, все выше перечисленные методы оказались на первых порах не эффективными. Палюстровую

кислоту удалось выделить В. М. Леблеху, Д. Е. Болдвину и Р. В. Лауренсу [135] в 1955 г. при разделении смеси смоляных кислот живицы *Pinus palustris* методом распределительной хроматографии на колонке, заполненной силикагелем.

Как уже отмечалось, хроматографический анализ обладает тем преимуществом перед другими методами анализа, что позволяет разделить малые количества вещества, порядка 0,1—0,05 г, весьма сложной смеси, содержащей до десятка компонентов, причем содержание некоторых компонентов в смеси может составлять не более процента.

Позднее наличие палюстровой кислоты было доказано И. И. Бардышевым с сотрудниками в живице *P. silvestris* [4, 13, 17], в живице *Picea excelsa* [13], в канифоли из живицы *Picea excelsa* [106], в живице ели аянской *Picea ajanensis* [106] и в живице *Pinus massoniana* [16]. Присутствие палюстровой кислоты в живице *Pinus silvestris* и талловой канифоли показали Х. Х. Брунн с сотр. [116, 117, 118].

Выделение палюстровой кислоты из живицы ели обыкновенной проводилось И. И. Бардышевым и Х. А. Черчес [13] следующим образом. Эфирный раствор живицы промывали 1%-ным раствором едкого натра. Полученные соли смоляных кислот разлагали борной кислотой. Далее тщательно высушенную смесь кислот растворяли в сухом ацетоне и обрабатывали при комнатной температуре дважды перегнанным малеиновым ангидридом в растворе сухого ацетона. Непрореагировавшие с малеиновым ангидридом кислоты $[\alpha]_D + 60^\circ$ были переведены в этаноламиновые соли, а последние были перекристаллизованы из спирта. Первые четыре фракции выпавших из раствора солей были еще дважды перекристаллизованы из спирта. Этаноламиновые соли были промыты эфиром, а затем переведены в борниламиновые соли, которые были подвергнуты пятикратной перекристаллизации из спирта. Уже после четырехкратной перекристаллизации из спирта выделенная из борниламиновой соли палюстровая кислота имела темп. пл. $163\text{--}164^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D + 70,6^\circ$, максимум поглощения ультрафиолетового спектра 266 $m\mu$, $\alpha = 29,3$. Элементарный состав палюстровой кислоты $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

Палюстровая кислота при воздействии кислых агентов легко, как и левопимаровая кислота, переходит в абиетиновую [135]. При тепловой изомеризации левопимаровой кислоты образуется смесь, состоящая из палюстровой, неоабиетиновой и абиетиновой кислот [136]. При воздействии малеинового ангидрида на палюстровую кислоту получается продукт присоединения с темп. пл. $223,5\text{--}228,5^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D - 27^\circ$, который идентичен продукту присоединения малеинового ангидрида к левопимаровой кислоте.

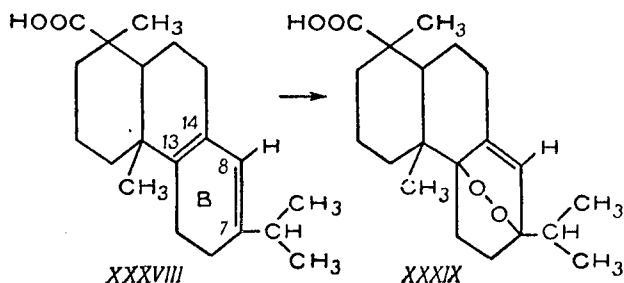
В. М. Леблех и сотр. [135], обсуждая строение палюстровой кислоты, привели формулы возможных положений для конъюгированных двойных связей и цифры ожидаемых ультрафиолето-

ных абсорбционных максимумов для этих формул, сравнили эти цифры с опытной величиной и пришли к выводу, что конъюгированные двойные связи палюстровой кислоты находятся в кольце «В».

В работе Х. Х. Брунна [117] есть указания на то, что двойные связи палюстровой кислоты расположены так, что одна занимает положение 7—8 такое же, как и в абиетиновой кислоте, вторая находится в конъюгации к этой связи и также расположена в кольце «В».

Убедительные доказательства строения палюстровой кислоты даны в работе В. Х. Шуллера, Р. Н. Мура и Р. В. Лауленса [153]. Авторы, при окислении палюстровой кислоты кислородом воздуха в присутствии светочувствительного красителя (эозина или бенгальского розового), получили 7,13-пероксидо- $\Delta^8,14$ -дигидроабиетиновую кислоту, темп. пл. 154°C , $n_D^{27} = 78,1^\circ$ (в 1%-ном спирте). Эта перекись устойчива в щелочной среде, что характерно для диалкилперекисей, перекисная группировка которых связана со вторичными атомами углерода. Наконец, судя по спектру ядерного магнитного резонанса, перекись содержит только один винильный атом водорода.

На основании строения перекиси (XXXIX) можно судить и о строении палюстровой кислоты (XXXVIII). Кислота должна иметь две сопряженные двойные связи в кольце «В» в положении 7,8—13,14. Это строение подтверждается еще и тем, что спектр магнитного резонанса самой палюстровой кислоты также содержит только один винильный атом водорода.



Процентное количество палюстровой кислоты в кислотной части живицы составляет:

<i>Pinus palustris</i>	13	[135]
» <i>caribaea</i>	11	[135]
» <i>silvestris</i>	15	[116]
<i>Picea excelsa</i>	21	[116]
В американской живичной канифоли	20	[135]
» » экстракционной канифоли	18	[135]
В канифоли из живицы <i>Picea excelsa</i>	10	[106]
В финской талловой канифоли	14—15	[118]

НЕОАБИЕТИНОВАЯ КИСЛОТА

Ее константы:

темп. пл. 167—169° С, $[\alpha]_D^{24} + 159^\circ$ (в спирте); темп. пл. 177,5—179° С; $[\alpha]_D^{20} + 175^\circ$ (в спирте), [5], ультрафиолетовый абсорбционный максимум 250—251 *mμ*, $\alpha = 80,5$ [5].

В литературе, посвященной вопросу изомеризации смоляных кислот, указывается, что первоначальное отрицательное удельное вращение смеси смоляных кислот живицы на какой-то стадии изомеризации переходит в положительное вращение, а затем опять в отрицательное. Это явление можно объяснить только тем, что левопимаровая кислота, преобладающая в живице и обладающая значительным левым удельным вращением $[\alpha]_D^{20} - 283^\circ$ (в спирте), изомеризуется не сразу в абиетиновую кислоту, имеющую также левое удельное вращение $[\alpha]_D^{20} - 116,7^\circ$ (в спирте), а через промежуточные смоляные кислоты, имеющие положительное удельное вращение.

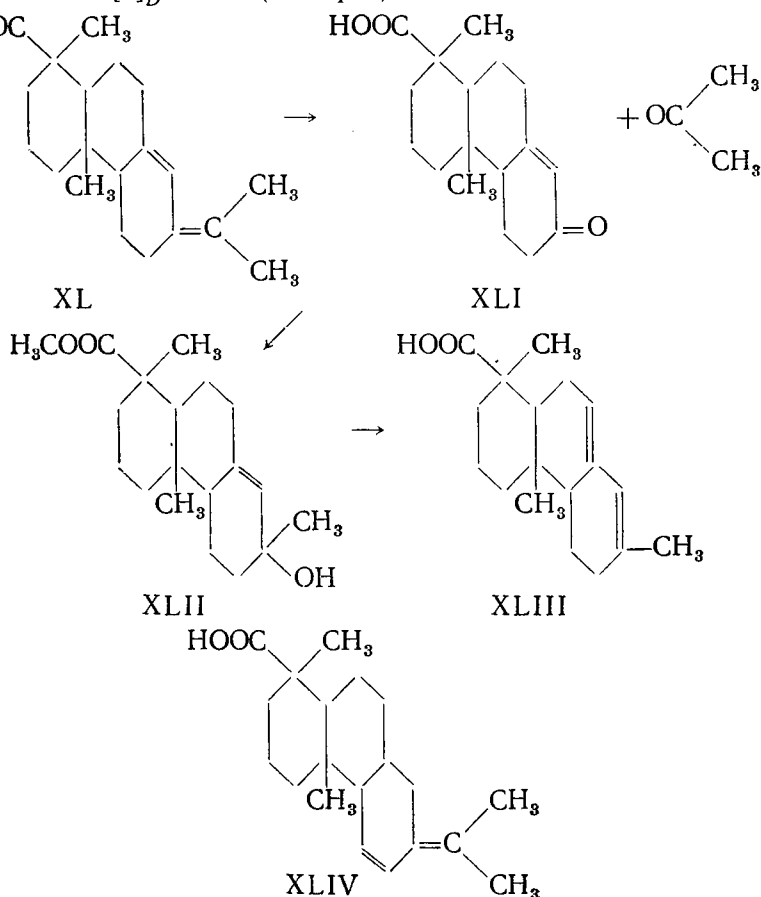
В 1948 г. Г. Х. Гаррис и Т. Ф. Сандерсон [130] сообщили, что ими в первичной смеси смоляных кислот *P. palustris* найдена новая абиетиновая или, как ее теперь называют, неоабиетиновая кислота. Авторы получили эту кислоту реверсией абиетиновой кислоты, которая нагревалась в течение 20 мин при 300° С в токе углекислоты. Непрореагировавшая абиетиновая кислота, составлявшая свыше 70%, отделялась осаждением из ацетонового раствора в виде диамиламиновой соли. Смесь оставшихся в маточном растворе кислот переводилась в бутаноламинавую соль, которая, в конце концов, дала после ряда перекристаллизаций из ацетона бутаноламинавую соль неоабиетиновой кислоты $[\alpha]_D^{24} + 102^\circ$ (в спирте). При взаимодействии с борной кислотой эта соль дала чистую неоабиетиновую кислоту $C_{20}H_{30}O_2$ (XL), темп. пл. 167—169° С, $[\alpha]_D^{24} + 159^\circ$ (в спирте), метиловый эфир которой имел темп. пл. 61,5—62° С.

Позднее наличие неоабиетиновой кислоты было доказано И. И. Бардышевым с сотр. в живице *P. silvestris* [4, 5, 10], в живице *P. pallasiana* (сосны крымской) [14], в живице *Picea excelsa* (ели европейской) [13, 19]. Наличие неоабиетиновой кислоты было показано В. А. Пентеговой и А. И. Лисиной [75] в живице сибирской лиственницы, Г. В. Пигулевским и В. Г. Костенко [76] в живице сибирской пихты.

По данным Г. Х. Гарриса и Т. Ф. Сандерсона [130], неоабиетиновая кислота при дегидрировании дает ретен (XX), поглощает две молекулы водорода при каталитическом гидрировании, имеет максимум поглощения в ультрафиолетовом спектре при длине волны 250 *mμ* и, как левопимаровая кислота, почти количественно изомеризуется в абиетиновую кислоту при воздейст-

нии минеральных кислот. Поэтому кислота имеет общий скелет типа абиетана, но расположение двойных связей не похоже на расположение левопимаровой, палюстровой и абиетиновой кислот.

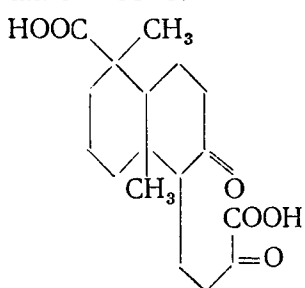
При озонировании неоабиетиновой кислоты (XL), проведенном в этилхлориде, получены ацетон и α , β -ненасыщенная кетокислота $C_{17}H_{24}O_3$ (XLI), имеющая темп. пл. $187-188^\circ C$, динитрофенилгидразон которой имеет темп. пл. $221-222^\circ C$, а метиловый эфир — темп. пл. $127-128^\circ C$. При взаимодействии с магнийдомметилом метиловый эфир кислоты (XLI) был превращен в ненасыщенный эфир (XLII) с третичной спиртовой группой, имеющий темп. пл. $100-102^\circ C$, который поглощал, соответственно, только одну молекулу водорода и при дегидратации с ацетилхлоридом и последующем гидролизе в щелочном растворе дал ненасыщенную кислоту $C_{18}H_{26}O_2$ (XLIII) с темп. пл. $187-190^\circ C$ и $[\alpha]_D^{24} - 125^\circ$ (в спирте).



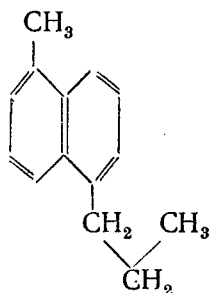
Эти опыты показали, что в неоабетиновой кислоте присутствует изопропиленовая группа в конъюгированном положении к двойной связи в кольце, но не давали возможности выбор между двумя формулами (XL, XLIV).

Сделать выбор в пользу формулы (XL) можно было на основании данных абсорбционного спектра. Максимум абсорбционного спектра для неоабетиновой кислоты равен 250 $m\mu$. Вещества, имеющие две двойные связи, расположенные аналогично варианту (XL), имеют абсорбционный максимум около 252 $m\mu$, а вещества с двойными связями, расположенными, как в варианте (XLIV), имеют абсорбционный максимум около 242 $m\mu$.

Окончательное решение вопроса о строении неоабетиновой кислоты было найдено [130] при исследовании продуктов разложения озонида, полученного при исчерпывающем озонировании. В этих продуктах обнаружена двухосновная дикетокислота (XLV), при дегидрировании которой получен 1-метил-5-н-пропилнафталин $C_{14}H_{16}$ (XLVI), тринитробензоат которого имеет темп. пл. 82—84° С.



XLV



XLVI

АБИЕТИНОВАЯ КИСЛОТА

Константы кислоты:

темп. пл. 173—174,5° С, $[\alpha]_D^{20} -116,7^\circ$ (в абс. спирте) [10]
 $d_{20}^{20} 1,1170$, $n_D^{20} 1,5737$ [74],

темп. кип. 227° С при давлении 4,5 мм рт. ст. [41]. Метилловый эфир абietiиновой кислоты имеет темп. кип. 210° С при давлении 6 мм рт. ст. $d_{20}^{20} 1,0437$, $n_D^{20} 1,5320$, $[\alpha]_D -29,9^\circ$ [74] темп. кип. 168—172° С при остаточном давлении 0,5 мм рт. ст., $d_4^{20} 1,049$, $n_D^{20} 1,5346$;

дигидрохлорид эфира имеет темп. пл. 148° С;

этиловый эфир абietiиновой кислоты имеет темп. кип. 204—207° С при давлении 4 мм рт. ст., $d_4^{13} 1,032$, $n_D 1,5265$;

дигидрохлорид эфира имеет темп. пл. 143—145° С; дигидробромид эфира имеет темп. пл. 138—140° С [154].

Название «абietiиновая кислота» впервые дано было С. Бо

ом [59], который в 1826 г. из живицы *Pinus abies* L. выделил кристаллическую смоляную кислоту. Этот препарат являлся смесью смоляных кислот и в современном понимании не был абиединовой кислотой.

«Абиединовую кислоту» до 1922 г. получали изомеризацией других смоляных кислот действием кислых агентов (включая соляную уксусную кислоту), или под воздействием высоких (250—270° С) температур, включая перегонку канифоли под вакуумом, с последующей перекристаллизацией смеси в органических растворителях (спирте). Физические константы этих препаратов были значительно ниже полученных позднее.

Более чистый препарат абиединовой кислоты получается в том случае, если она выделяется после разложения минеральной кислотой из перекристаллизованной кислотой натриевой соли абиединовой кислоты — $3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO}-\text{Na}$. Данный метод был предложен Г. Дюпоном, Л. Дезальбрсом и А. Бернеттом в 1926 г. [122] и далее усовершенствован рядом исследователей [154].

Для того чтобы получить чистую кислоту соль абиединовой кислоты, рекомендуется предварительно изомеризовать первичные смоляные кислоты. Изомеризация производится в спиртовом растворе незначительным количеством соляной кислоты, а затем, после кипячения или продолжительного выстаивания, в холодный раствор добавляется рассчитанное количество спиртового раствора щелочи. Кислая натриевая соль абиединовой кислоты как менее растворимая выпадает и может быть очищена дальнейшей перекристаллизацией из спирта. С. Палкин и Т. Х. Гаррис [140] этим методом получили абиединовую кислоту с темп. пл. 170—174° С, $[\alpha]_D^{20}-102,0^\circ$ (в спирте). Они же изучили свойства некоторых аминовых солей абиединовой кислоты (табл. 32) и отметили, что путь очистки абиединовой кислоты

Т а б л и ц а 32

Примененное основание	Темп. пл. °С	Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$
Кислая натриевая соль $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa}\cdot 3\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$	205—208	— 95
Диамиламин	139—141	— 57
Ди-н.-амиламин	141—142	— 74,5
Ди-изо-амиламин	139—141	— 62,4
Ди-н.-пропиламин	160—162	— 63,5
Ди-н.-бутиламин	158—161	— 69,3
Хинин	185—187	— 140,3
Н.-бутиламин	164—169	— 72,7

через органические основания эффективнее метода очистки через натриевые соли.

Наиболее чистый препарат абиетиновой кислоты темп. пл. 173—174,5°С и $[\alpha]_D$ — 116,7° (в спирте) получили И. И. Бардышев и Л. И. Ухова [10] разложением многократно перекристаллизованной борниламиновой соли абиетиновой кислоты.

Абиетиновая кислота была найдена в живице *P. silvestris* (сосны обыкновенной) [4, 10], *P. pallasiana* (сосны крымской) [14] *P. insignis* (сосны кавказской) [3], *P. pithyusa* (сосны пицундской) [3], *P. sibirica* (кедра сибирского) [75, 109], *Picea excelsa* (ели европейской) [12, 104], *Picea ajansis* (ели аянской) [105], *Larix sibirica* (лиственницы сибирской) [75], *Abies sibirica* (пихты сибирской) [76].

Исследование строения абиетиновой кислоты начато раньше других смоляных кислот. Именно для абиетиновой кислоты установлена фенантроновая структура, и на препаратах абиетиновой кислоты доказано положение заместителей. Мы считали целесообразным материал по этому вопросу дать раньше в отдельном разделе до рассмотрения строения левопимаровой, палустровой и неоабиетиновой кислот.

Показав структуру абиетиновой кислоты, мы тем самым отразили структуру и других кислот типа абиетана, изомеризующихся в абиетиновую кислоту и отличающихся от нее только иным расположением двойных связей.

Присутствие двух двойных связей в абиетиновой кислоте доказано гидрированием. При частичном ее гидрировании получено четыре дигидроабиетиновые кислоты $C_{20}H_{32}O_2$ [154]. При полном гидрировании получены α и β -тетрагидроабиетиновые кислоты $C_{20}H_{34}O_2$. При титровании гидроперекисью бензоила и гидроперекисью ацетила поведение двойных связей различно. Одна двойная связь реагирует быстро, другая — медленно и требует дополнительных активаторов. Реакция насыщения двойных связей роданом идет иначе, чем реакция насыщения йодом. Насыщение роданом идет не полностью, а селективно. Вследствие этого родановое число абиетиновой кислоты близко к $1/2$ ее йодного числа. В этом случае поведение абиетиновой кислоты подобно поведению линолевой кислоты. Абиетиновая кислота образует дигидрохлорид, темп. пл. 205°С и дигидробромид, темп. пл. 175—176°С, $[\alpha]_D + 29,2^\circ$ (в уксусноэтиловом эфире) [154].

Значение величины молекулярной рефракции также показывает, что в абиетиновой кислоте присутствуют две двойные связи. Только при введении инкремента 3,47 (для двух двойных связей) опытная величина молекулярной рефракции (с небольшой экзальтацией) совпадает с вычисленной величиной. Так, для абиетиновой кислоты d_{20}^{20} 1,1170, n_D^{20} 1,5737, $MR_{\text{опыт.}}$ 89,25, $MR_{\text{выч.}}$ 88,57. Экзальтация 0,68 [74].

Когда Б. А. Арбузов [43] и Л. Ружичка, Д. Анкерсмит и Б. Франк [43] впервые сообщили, что абиетиновая кислота мо-

жет присоединять малеиновый ангидрид, то казалось, что наблюдения указывают на конъюгацию двойных связей в одном и том же кольце «В».

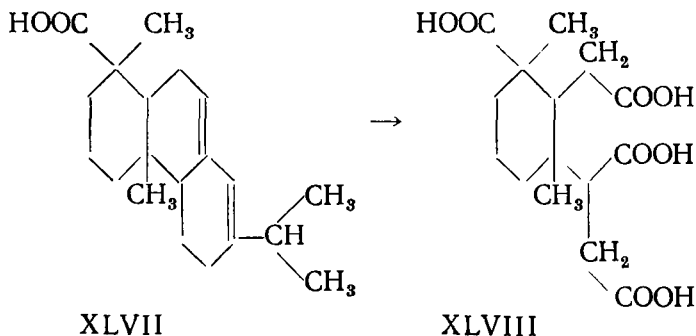
Позднее Р. Г. Бекон и Л. Ружичка [113], Х. Винхауз и В. Зандерман, В. Н. Крестинский, Н. И. Персианцева и А. А. Новак [43] нашли, что абиетиновая кислота и ее эфиры присоединяют малеиновый ангидрид благодаря реверсии абиеиновой кислоты в левопимаровую, происходящей при высоких температурах.

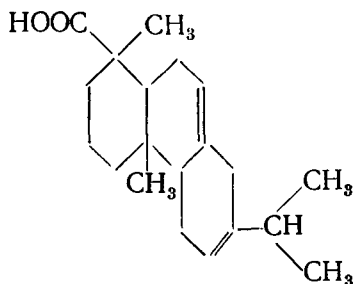
Еще позднее Г. Х. Гаррис и Т. Ф. Сандерсон [130] показали возможность получения также и неоабиеиновой кислоты из абиеиновой.

Следовательно, в ряду смоляных кислот типа абиетана возможны изомерные превращения не только в сторону образования абиеиновой кислоты из левопимаровой, палюстровой и неоабиеиновой кислот, но и в обратном направлении.

В 1938 г. Л. Ружичка и Л. Штернбах [150] окислили абиеиновую кислоту перманганатом калия в щелочной среде и нашли в продуктах окисления α -тетрагидроксиабиеиновую кислоту $C_{20}H_{34}O_8$ с темп. пл. 248—250° С, $[\alpha]_D^{20} = -39,4^\circ$ (в метиловом спирте), получили метиловый эфир кислоты с темп. пл. 221—222,5° С. Окислив α -тетрагидроксиабиеиновую кислоту тетраацетатом свинца, получили аморфную смесь кислот состава $C_{20}H_{28}O_5$ или $C_{20}H_{30}O_6$; дисемикарбазон этой смеси имел темп. пл. между 178 и 192° С; метиловый эфир смеси имел темп. кип. 199—202° С при 0,35 мм рт. ст. При дальнейшем окислении этой смеси бромноватистонатриевой солью получили с 20%-ным выходом четырехосновную кислоту $C_{15}H_{22}O_8$ (XLVIII), темп. пл. 245—246,5° С $[\alpha]_D^{20} = -6,49^\circ$ (в спирте). Эта четырехосновная кислота с диазометаном дала тетраметиловый эфир с темп. пл. 73,5—74,5° С.

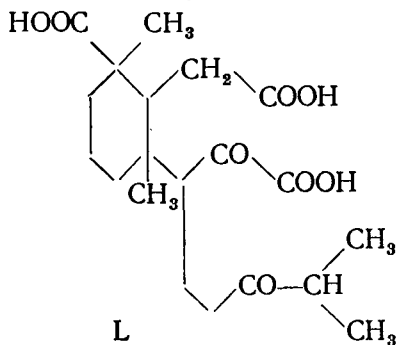
На основании результатов окисления Л. Ружичка и Л. Штернбах предложили два варианта строения абиеиновой кислоты: (XLVII) (XLIX).





XLIX

В. Н. Крестинский, А. А. Новак и Н. Ф. Комшилов в 1939 г. [43] произвели озонирование двух образцов абиединовой кислоты и исследовали продукты расщепления диозонидов. Анализ показал, что при разложении озонидов не образуется летучих продуктов, но получают водорастворимые продукты, среди которых найдена аморфная трехосновная кислота $C_{20}H_{30}O_8$ (L). Эта кислота, как показывает формула, подтверждает вышеприведенные два варианта, но не дает основания для выбора между двумя формулами (XLVII) или (XLIX), предложенными для абиединовой кислоты Л. Ружичкой и Л. Штернбахом.



L

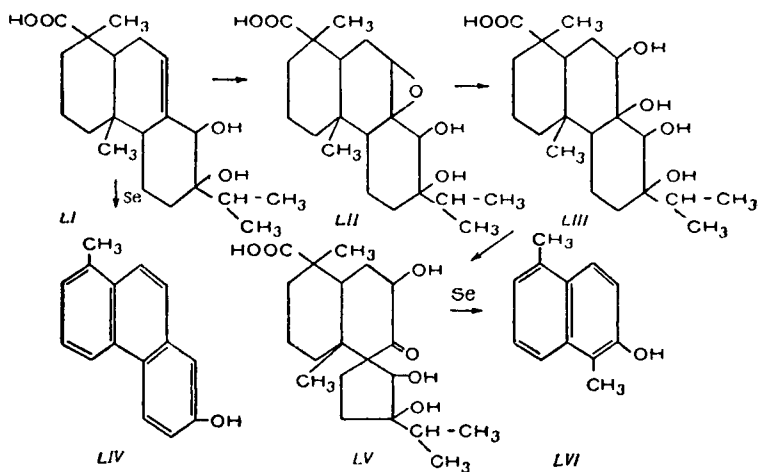
Л. Ф. Физер и В. П. Кемпбелл в 1938 г. [126] сравнили абсорбционные спектры стеренов ($235,0-242,0 \text{ м}\mu$), в структуру которых входят две двойные связи в сопряженном положении, расположенные в двух кольцах с абсорбционным спектром абиединовой кислоты $241,0 \text{ м}\mu$, и пришли к выводу, что абиединовой кислоте также принадлежит конъюгированная система двух двойных связей в двух кольцах (XLVII).

Далее большой интерес представляет серия работ Л. Ружички и Л. Штернбаха [150]. В 1940 г. они показали, что первым продуктом окисления перманганатом калия абиединовой кислоты является дигидроксиабиединовая кислота $C_{20}H_{32}O_4$ (LI), метиловый эфир которой имеет темп. пл. $106-107^\circ \text{C}$. Эта кислота при дальнейшем окислении переходит в оксидодиоксиабие-

тиновую кислоту $C_{20}H_{30}O_5$ (LII) с темп. пл. около $130-150^\circ C$, $[\alpha]_D - 52^\circ$ (в метиловом спирте). Этот оксид нестабилен даже в нейтральном водном растворе и быстро гидролизуется до γ -тетрагидроксиабиетиновой кислоты, с темп. пл. около $130-150^\circ C$, $[\alpha]_D - 30^\circ$ (в метиловом спирте). γ -Кислота при стоянии претерпевает превращение в β -тетрагидроксиабиетиновую кислоту с темп. пл. около $130-150^\circ C$, $[\alpha]_D - 67^\circ$ (в метиловом спирте), ее метиловый эфир имеет темп. пл. $70-100^\circ C$. В свою очередь γ -кислота под воздействием разбавленных минеральных кислот превращается в выше описанную α -тетрагидроксиабиетиновую кислоту.

Все три α -, β и γ -изомеры тетрагидроксиабиетиновой кислоты можно считать стереоизомерами, которые могут быть представлены одной и той же формулой (LIII).

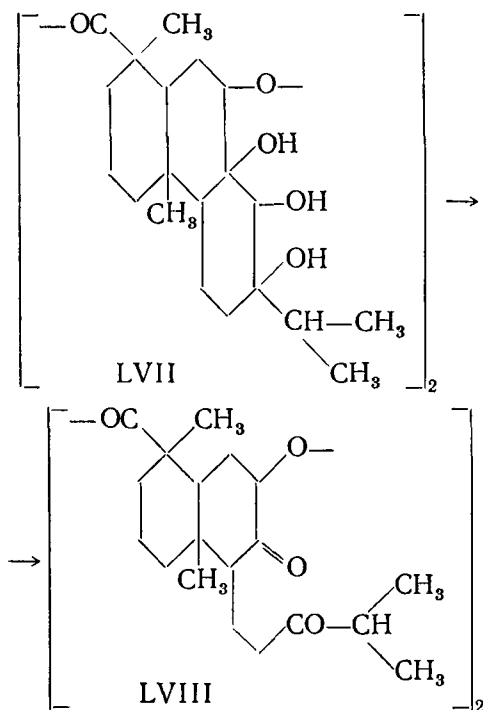
При дегидрировании селеном дигидроксиабиетиновой кислоты Л. Ружичка и Л. Штернбах [150] получили кроме ретена (XX) 1-метил-7-оксифенантрен $C_{15}H_{12}O$ (LIV) с темп. пл. $190-191^\circ C$, его ацетат с темп. пл. $137-138^\circ C$, а при дегидрировании с селеном кетотриоксиабиетиновой кислоты $C_{20}H_{32}O_6$ (LV), найденной в продуктах окисления α -тетрагидроксиабиетиновой кислоты, получили 1,5-диметил-6-оксинафталин $C_{12}H_{12}O$ (LVI) с темп. пл. $162-163^\circ C$, его бензоат с темп. пл. $151-151,5^\circ C$ и другой неидентифицированный диметилоксианафталин с темп. пл. $99-100^\circ C$.



Получение двух фенолов (LIV) и (LVI) показывает, что две двойные сопряженные связи абиетиновой кислоты примыкают к 7 и 14-му углеродным атомам.

При окислении тетраацетатом свинца димера лактона тетрагидроксиабиетиновой кислоты $C_{40}H_{64}O_{10}$ (LVII) с темп. пл.

330° С, $[\alpha]_D - 77^\circ$ (в хлороформе), Л. Ружичка и Л. Штернбах [150] получили димер diketolактона $C_{38}H_{56}O_8$ (LVIII) с темп. пл. 162—164° С, ди-пара-нитрофенилгидразон которого имел темп. пл. 275—277° С.



Соединение $C_{38}H_{56}O_8$, представленное формулой (LVIII), может образоваться только при условии, если абиетиновой кислоте приписывать строение (XLVII).

ДЕКСТРОПИМАРОВАЯ КИСЛОТА

Декстропимаровая кислота характеризуется следующими константами:

темп. пл. 218—219,1, $[\alpha]_D^{20} + 75,0^\circ$ (в спирте) [43],

темп. пл. 219,1 $[\alpha]_D^{24} + 82,5^\circ$ (1%-ный раствор в абс. спирте) [6];

метиловый эфир ее имеет темп. пл. 69° С, темп. кип. 149—150° С при остаточном давлении 0,3 мм рт. ст., $d_4^{19} 1,030$, $n_D^{19} 1,5208$;

этиловый эфир этой кислоты имеет темп. пл. 52° С, темп. кип. 169—170° С при остаточном давлении 0,2 мм рт. ст., $d_4^{14} 1,013$, $n_D^{14} 1,5151$ [144, 154];

декстропимаровая кислота менее растворима в органических растворителях, чем левопимаровая.

В предыдущих разделах главы мы описывали кислоты типа абиетана (см. табл. 23): левопимаровую, палюстровую, неоабиетиновую и абиетиновую, составляющие приблизительно 80% от кислотной части живицы (см. табл. 24). В этом разделе и двух последующих приводятся сведения о кислотах типа пимарана, а именно, декстропимаровой, изодекстропимаровой и сандаракпимаровой кислот.

Кислоты живицы впервые были исследованы О. Унфердербеном в 1826 г. [157], а вслед за Унфердербеном были исследованы в 1840 г. А. Лораном [59], который получил их из галипота *Pinus maritima* и назвал их пимаровой кислотой.

В 1874 г. А. Каллио [119] опубликовал сообщение, что он получил из галипота *P. maritima* пимаровую кислоту с темп. пл. 125°C и, применяя медленную кристаллизацию из спирта, разделил ее на три фракции: 1) декстропимаровую кислоту с темп. пл. выше 200°C и $[\alpha]_D + 56^{\circ}$, кристаллизующуюся в прямоугольных пластинах; 2) левовращающую кислоту с темп. пл. 145°C и $[\alpha]_D - 66^{\circ}$, кристаллизующуюся в треугольных пластинках (по современным представлениям смесь с преобладанием абиетиновой кислоты) и 3) фракцию, представляющую собой более сложную смесь.

В 1885 г. в более чистом виде декстропимаровую кислоту с темп. пл. $210-211^{\circ}\text{C}$ и $[\alpha]_D + 72,5^{\circ}$ (из спирта) выделил А. Вестерберг [158] из живицы *P. maritima*. Он показал, что эта кислота имеет состав $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

Декстропимаровая кислота, вероятно, присутствует в большем или меньшем количестве в живице многих хвойных, но не всегда легко удается отделить ее от сопровождающих изомерных смоляных кислот.

В качестве примера выделения декстропимаровой кислоты из смеси смоляных кислот живицы, характерного для периода 40-х годов, можно привести работу В. Н. Крестинского, С. С. Малевской, Н. Ф. Комшилова и Е. В. Казеевой [43]. Промысловую живицу освобождали от скипидара, полученные кристаллические смоляные кислоты обрабатывали при нагревании небольшим избытком 1%-ного раствора едкого натра. При стоянии выпадали кристаллические натриевые соли. Повторяя перекристаллизацию солей по методу треугольника 3—4 раза, удалось получить довольно чистые препараты солей декстропимаровой и левопимаровой кислот. Полученные фракции солей разлагались 5%-ным раствором уксусной кислоты, а выпавшие в осадок смоляные кислоты дополнительно 2—3 раза перекристаллизовывались из спирта. Из первой фракции солей получили декстропимаровую кислоту темп. пл. $211-212^{\circ}$ и $[\alpha]_D^{20} + 71,3^{\circ}$ (в спирте), а из третьей — левопимаровую с темп. пл. $148-152^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} - 278,0^{\circ}$ (в спирте).

Г. Х. Гаррис и Т. Ф. Сандерсон [130] описали другой метод выделения декстропимаровой кислоты, основанный на том, что при вакуумной разгонке смоляных кислот она более летуча, чем другие смоляные кислоты. По этому способу канифоль подвергают медленной перегонке при $136-200^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.) до тех пор, пока не будет собрано дистиллята около 12% от взятой канифоли. Кислотную фракцию дистиллята отделяют от нейтральных веществ обычной обработкой разбавленной щелочью. Полученные соли разлагают разбавленными минеральными кислотами. Смесь кислот нейтрализуют бутаноламином и получают бутаноламиновые соли смоляных кислот. Бутаноламидная соль декстропимаровой кислоты легко очищается перекристаллизацией. После разложения соли разбавленной минеральной кислотой получается декстропимаровая кислота. Выход чистой кислоты достигает 4% от взятой канифоли.

С. Палкин и Т. Х. Гаррис в 1934 г. [140] показали, что очистка смоляных кислот через такие производные, как соли аминов, дает хорошие результаты. При этом разложение солей происходит без больших трудностей. Позднее соли аминов стали использовать для очистки не только декстропимаровой, но и всех смоляных кислот.

Соли получают смешиванием грамм-эквивалентных количеств смоляных кислот и аминов в растворе ацетона. Реакция идет на холоду или при нагревании на водяной бане в течение незначительного времени. Для абиетиновой кислоты описан ряд солей, свойства которых даны в табл. 32.

Б. А. Арбузов и А. Г. Хисматуллина [3] для выделения фракции, обогащенной декстропимаровой кислотой, применили следующую методику. Смоляные кислоты живицы выделялись из нее через труднорастворимую циклогексиламиновую соль. Смесь кислот, выделенная из соли, имела $[\alpha]_D^{20} = 90,6^{\circ}$ (в спирте) и составляла 58,5% от живицы. Для отделения кислот типа пимарана от других смоляных кислот смесь кислот растворяли в бензоле, к раствору добавляли малеиновый ангидрид. Раствор насыщали сухим хлористым водородом. Затем этот раствор нагревали на водяной бане в течение 50 ч. Бензол отгонялся с водяным паром, остаток промывали горячей водой для удаления непрореагировавшего малеинового ангидрида. Далее остаток обрабатывали раствором едкого натра, раствор разбавляли и при перемешивании прибавляли разбавленную соляную кислоту до pH 6,2 (по бромтимолсинему). При таком pH продукт присоединения малеинового ангидрида к кислотам типа абие-тана остается в растворе. Выпавшие из раствора кислоты экстрагировали серным эфиром. Эфирный раствор промывали водой, сушили сульфатом натрия. После удаления эфира эти смоляные кислоты имели $[\alpha]_D^{20} + 14,3^{\circ}$ (в спирте) и составляли 16% от общего веса всех смоляных кислот.

Для выделения декстропимаровой и изодекстропимаровой кислот кислоты декстропимарового типа обрабатывались в ацетоновом растворе бутаноламиноом. В первой фракции выделялись бутаноламиновые соли изодекстропимаровой кислоты, а в последней — бутаноламиновые соли декстропимаровой кислоты. Соли разлагались 10%-ной соляной кислотой.

Был предложен [45], [51] еще один метод получения чистых препаратов абиединовой и декстропимаровой кислот. В основу метода положена работа Е. В. Рогинской [80], применившей диацетонаминовую соль для отделения смоляных кислот от других кислых продуктов сухоперегонной смолы.

По предлагаемому методу кислоты живицы или канифоль растворяются в равном по весу количестве ацетона, содержащего 0,5% соляной кислоты. После кипячения или некоторого стояния выпадают кристаллы, которые отсасываются, перекристаллизовываются из ацетона и вновь растворяются, теперь уже в десятикратном количестве ацетона. В этот ацетоновый раствор пропускается сухой аммиак до тех пор, пока не прекратится поглощение газа. Образуется диацетонаминовая соль.

Диацетонаминовая соль перекристаллизовывается 3—4 раза по способу треугольника из ацетона, насыщенного аммиаком. При этом в первой и второй фракциях сосредоточивается диацетонаминовая соль абиединовой кислоты, а в последней фракции (маточном растворе) — диацетонаминовая соль декстропимаровой кислоты.

Кристаллические диацетонаминовые соли растворяются на холоду в 10%-ном растворе едкого натра. Получаемый раствор подкисляется 10%-ным раствором уксусной кислоты. Выпадают кристаллы смоляных кислот. Как абиединовая, так и декстропимаровая кислоты доводятся до должной степени чистоты перекристаллизацией из спирта. При этом необходимо следить, чтобы спиртовой раствор не имел щелочной реакции.

Как показывает табл. 23, И. И. Бардышев А. Г. Соколов и О. И. Черняева [6] выделили самую чистую декстропимаровую кислоту. Полученный авторами ультрафиолетовый абсорбционный спектр кислоты не имел максимума, что указывало на отсутствие сопряженной двойной связи и, следовательно, оказалось характерной особенностью смоляных кислот этого типа. Ультрафиолетовые абсорбционные спектры, снятые другими авторами в предыдущих работах, все имели максимум, а, следовательно, указывали на содержание примеси кислот типа абиедана.

В отличие от других смоляных кислот декстропимаровая относительно стабильна к нагреванию и не изомеризуется при воздействии минеральных кислот. Для нее были получены и изучены калиевая, натриевая, бариевая, алюминиевая, медная и серебряная соли [158]. Как указывалось, декстропимаровая

кислота при дегидрировании дает пимантрен (XIX) [144], $C_{16}H_{14}$, темп. пл. $86^{\circ}C$, пикрат, темп. пл. $131-132^{\circ}C$, стифнат, темп. пл. $159^{\circ}C$.

Л. Ружичка, Г. Б. Р. де Граф и Д. Р. Госкинг [146] показали, что пимантрен (XIX) является 1,7-диметилфенантроном.

После того как была установлена формула строения пимантрена, стало ясно, что молекула декстропимаровой кислоты имеет фенантроновый скелет и местоположение двух метильных групп такое же, как и у пимантрена.

Декстропимаровая кислота содержит две двойные связи. Это доказывается каталитическим гидрированием ее с палладием, нанесенным на уголь. В растворе уксусноэтилового эфира получается дигидродекстропимаровая кислота, константы которой у разных авторов не вполне совпадают:

темп. пл. $236-239^{\circ}C$ и $[\alpha]_D + 30,9^{\circ}$ (в спирте) [43], темп. пл. $240-241^{\circ}C$ и $[\alpha]_D + 17^{\circ}$ (в спирте); ее метиловый эфир с темп. пл. $79-80^{\circ}C$ и $[\alpha]_D + 19^{\circ}$ (в бензоле) [144].

При гидрировании декстропимаровой кислоты в растворе уксусной кислоты и в присутствии окиси платины в качестве катализатора Л. Ружичка, В. Хайзер и Г. Ф. Зейдель [147] получили смесь тетрагидропимаровых кислот с темп. пл. от $220-223$ до $236-237^{\circ}C$. На основании полученных результатов авторы делают вывод о неоднородности данного препарата декстропимаровой кислоты.

Декстропимаровая кислота гидрируется до дигидропроизводного значительно легче других смоляных кислот. Она образуется в самых различных условиях гидрирования, в том числе при гидрировании водного раствора натриевой соли в присутствии катализатора Ренея и при комнатной температуре [138].

Получением дигидропроизводного декстропимаровой кислоты можно воспользоваться для количественного определения декстропимаровой кислоты.

При воздействии гидроперекиси бензоила (по Наметкину) на метиловый эфир декстропимаровой кислоты легко получается монооксид. Одна двойная связь реагирует с гидроперекисью очень быстро, а вторая — гораздо медленнее.

При воздействии гидроперекиси бензоила при низкой температуре на метиловый эфир дигидродекстропимаровой кислоты получается два монооксида с темп. пл. $103-104^{\circ}C$ (разлагается) и $118-119^{\circ}C$. Эти два монооксида при воздействии на них серной кислотой в растворе уксусной кислоты образуют один изомер декстропимаровой кислоты, темп. пл. $186-188^{\circ}C$ [145].

Л. Ружичка и Ф. Балас [144] проверили реакционную способность декстропимаровой кислоты по отношению к другим

реактивам на двойные связи и нашли, что при действии брома присоединяется только одна молекула брома без выделения бромоводорода, одна молекула азотистого ангидрида с образованием нитрозита декстропимаровой кислоты $C_{20}H_{30}-O_5N_5$ темп. пл. $79-80^{\circ}C$.

При насыщении уксуснокислого раствора декстропимаровой кислоты хлористоводородным газом после 11-дневного стояния в темноте получено три изомерных гидрохлорида состава $C_{20}H_{31}O_2Cl$. Эти моногидрохлориды имеют следующие константы: темп. пл. $232^{\circ}C$, $184^{\circ}C$, $125^{\circ}C$; $[\alpha]_D + 13,6^{\circ}$, $+47,3^{\circ}$, $-20,5^{\circ}$.

Декстропимаровая кислота не вступает во взаимодействие с малеиновым ангидридом или хиноном, что является основным указанием на отсутствие в ней конъюгации двойных связей. Эта реакция упоминалась в связи с разделением кислот и отделением декстропимаровой кислоты от кислот типа абьетана [130].

Положение карбоксильной группы в декстропимаровой кислоте было доказано Л. Ружичкой, Г. Б. Р. де Графом, М. В. Гольдергом и Б. Франком [43].

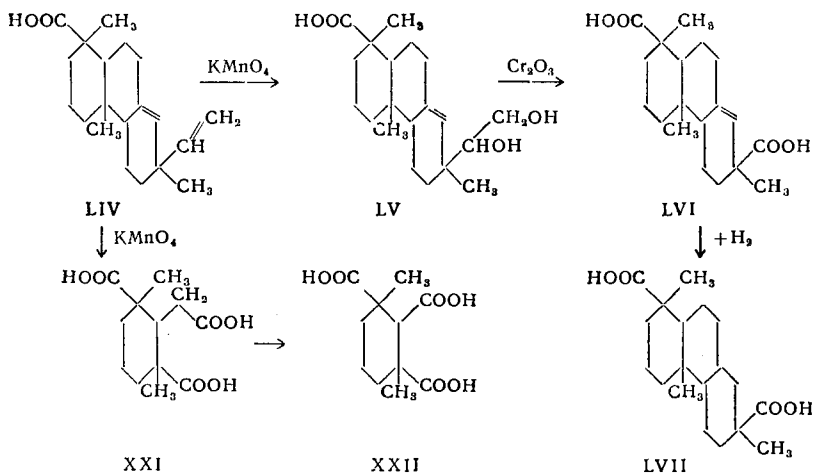
При окислении декстропимаровой кислоты перманганатом калия в щелочной среде (25 атомами активного кислорода) или азотной кислотой были получены две кристаллические трехосновные кислоты: $C_{11}H_{16}O_6$ (XXII) темп. пл. $218-219^{\circ}$ и $C_{12}H_{18}O_6$ темп. пл. 211° (XXI).

Эти кислоты идентичны кислотам, полученным из абьетино-вой кислоты, окислявшейся в тех же самых условиях. Поэтому в декстропимаровой кислоте взаимное расположение связанных между собой колец «А» и «С» находится в таком же положении, как это доказано для абьетиновой кислоты, а карбоксильная группа находится в третичном положении у первого углеродного атома.

Если декстропимаровую кислоту (LIV) окислять в мягких условиях перманганатом калия в щелочной среде (1—2 атома активного кислорода), то образуется гликоль дигидроксидекстропимаровой кислоты $C_{20}H_{32}O_4$ (LV), темп. пл. $224^{\circ}C$ (с разложением) и $[\alpha]_D + 6,8^{\circ}$ (в спирте) совместно с небольшим количеством изомерной дигидроксикислоты, темп. пл. $239^{\circ}C$ [59, 144].

При дальнейшем окислении хромовым ангидридом дигидроксикислота (LV) дает двухосновную кислоту $C_{19}H_{28}O_4$ (LVI), темп. пл. $260-261^{\circ}C$, которая подвергалась каталитическому гидрированию до образования насыщенной дигидродвухоснов-ной кислоты $C_{19}H_{30}O_4$ (LVII), темп. пл. $210-220^{\circ}C$, а последняя при дегидрировании с селеном давала пимантрен XIX.

Образование двухосновной кислоты (LVI) и (LV) и дегидрирование декстропимаровой кислоты до пимантрена (XIX) доказывает, что декстропимаровая кислота содержит винильную группу, связанную с третичным углеродным атомом.

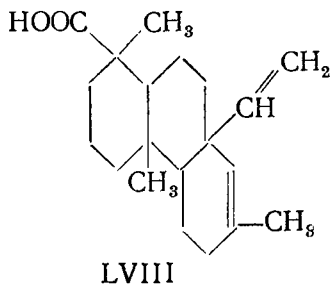


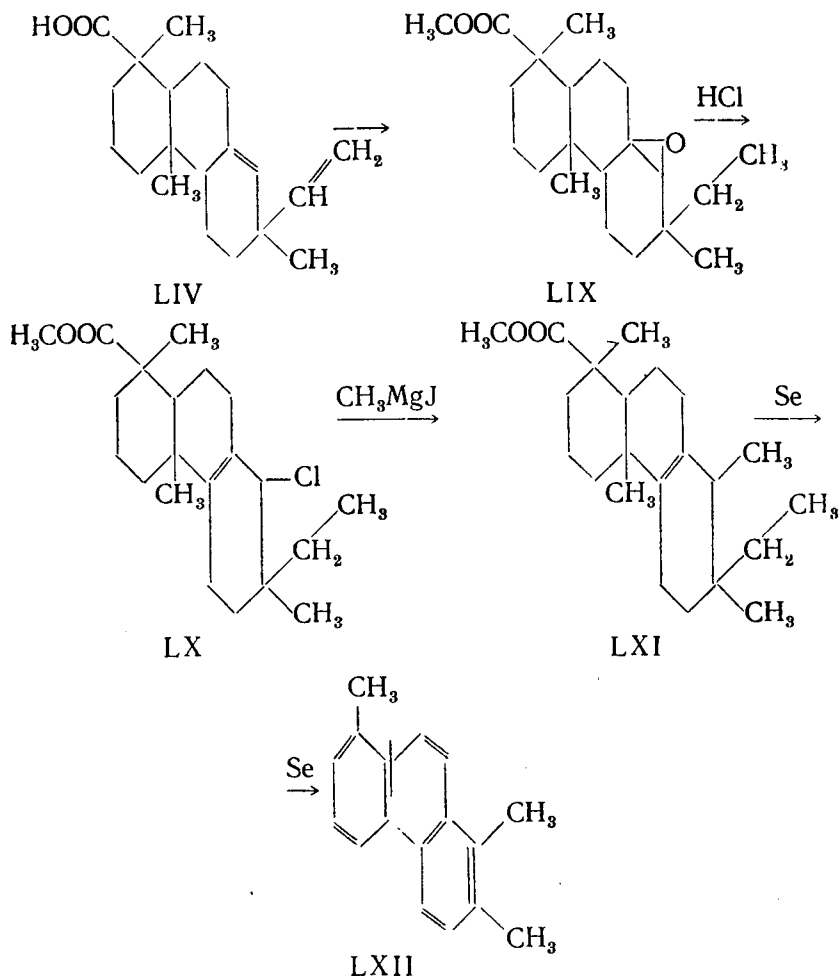
Подтверждением присутствия винильной группы в молекуле декстропимаровой кислоты является получение с количественным выходом формальдегида при разложении водой озонида декстропимаровой кислоты [43, 44].

Применив изопреновое правило, Л. Ружичка с сотр. [43] пришли к выводу, что для декстропимаровой кислоты можно предложить два варианта строения (LIV) и (LVIII).

Несколько позднее Л. Ружичка и Л. Штернбах [43, 150] доказали это путем ряда химических превращений. Они получили метиловый эфир декстропимаровой кислоты, провели его частичное гидрирование до дигидропроизводного и этот дигидрометиловый эфир декстропимаровой кислоты окислили гидроперекисью бензоила, получив окись эфира дигидродекстропимаровой кислоты (LIX). Далее авторы синтезировали три магнийорганических соединения: самой окиси, ее хлористоводородного (LX) и бромистоводородного производных.

Все три продукта обработки магниййодметилом образовали 8-метилпроизводные (LXI), которые при дегидрировании с селеном дали 1, 7, 8-триметилфенантрен (LXII).





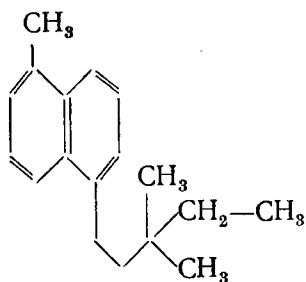
В 1940 г. Е. Флек и С. Палкин [43, 127] предложили формулу (LIV), объясняющую структуру лактона, полученного из декстропимаровой кислоты. Считается, что лактонизация наиболее возможна при 13-м углеродном атоме. Если предполагать формулу (LVIII) для декстропимаровой кислоты, то для осуществления лактонизации необходимо перемещение двойной связи в положение 13—14, что невозможно. Если обсуждать формулу (LIX), то для осуществления лактонизации перемещение может произойти под воздействием минеральных кислот.

На основании опытов озонирования и анализов продуктов дальнейшего расщепления озонидов декстропимаровой

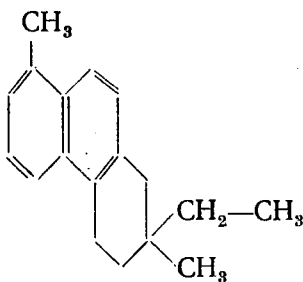
и дигидродекстропимаровой кислот В. Н. Крестинский и Н. Ф. Комшилов [43] пришли к заключению, что строение декстропимаровой кислоты соответствует формулам (LVIII) и (LIV), причем формула (LIV) более вероятна, поскольку изопреновые остатки, на которые она может быть разделена, располагаются правильными рядами, как это имеет место у большинства терпенов.

В 1948 г. Г. Х. Гаррис и Т. Ф. Сандерсон [43, 130] произвели озонирование дигидродекстропимаровой кислоты. Полученный в результате обработки водой продукт распада озонида после восстановления и последующего дегидрирования дал нафталиновое производное (LXIII) $C_{18}H_{24}$. С этим производным получен аддукт с тринитробензолом с темп. пл. $113-116^{\circ}C$. С таким же количеством углеродных атомов получилось нафталиновое производное (LXIV) $C_{18}H_{22}$ (тоже дающее аддукт с тринитробензолом с темп. пл. $122-123^{\circ}C$), которое было получено при прямом дегидрировании декстропимаровой кислоты.

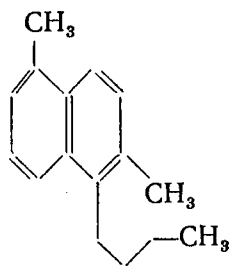
Исходя из формулы (LVIII) надо было ожидать в первом случае производное (LXV) с 16 углеродными атомами, а во втором — пимантрен (XIX).



LXIII



LXIV



LXV

На основании упомянутых работ можно считать, что для декстропимаровой кислоты наиболее вероятна формула строения LIV.

ИЗОДЕКСТРОПИМАРОВАЯ КИСЛОТА

Изодекстропимаровая кислота характеризуется следующими константами:

темп. пл. $162-164^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{20} 0^{\circ}$ (в спирте), ее метиловый эфир имеет темп. пл. $61,5-62^{\circ}C$ [11, 43, 130].

В 1948 г. в живице американской длиннохвойной сосны *Pinus palustris* Г. Х. Гаррисом и Т. Ф. Сандерсоном [43, 130]

был найден изомер декстропимаровой кислоты, названный ими изодекстропимаровой кислотой.

Из кислотной части живицы авторами были удалены кислоты типа абietана, в виде аддукта с малеиновым ангидридом, и декстропимаровая кислота простой кристаллизацией смеси кислот. Остаток переведен в бутаноламиную соль, которую кристаллизовали из ацетона до постоянного удельного вращения, равного $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$. При разложении соли разбавленной уксусной кислотой была получена изодекстропимаровая кислота с вышеприведенными физическими константами.

И. И. Бардышев, Х. А. Черчес, З. Ю. Ковтуненко и Ж. Ф. Коханская [17] выделили изодекстропимаровую кислоту из живицы несколько видоизмененным методом: смесь смоляных кислот обработали малеиновым ангидридом в среде керосина при температуре 150°C в течение 20 ч. Непрореагировавшие при этом кислоты растворили в петролейном эфире, отфильтровали и к раствору добавили пиперидин до щелочной реакции. После десятидневного стояния раствора из него выпал кристаллический осадок пиперидиновых солей. Соли разложили 1%-ным раствором уксусной кислоты, смоляную кислоту перекристаллизовали из этилацетата. Получили иглообразные кристаллы, которые в смеси с заведомо чистой изодекстропимаровой кислотой плавилась при $162,0\text{—}163,5^\circ\text{C}$. Ультрафиолетовый абсорбционный спектр изодекстропимаровой кислоты не дал пиков, которые характерны для соединений, имеющих сопряженную систему двойных связей.

Изодекстропимаровая кислота найдена в живицах сосны пицундской [3], кедра сибирского [13] и лиственницы сибирской [11]. Количество ее в кислотной части живицы американской длиннохвойной сосны составляет около 8% [43, 130]. Данные по количеству декстропимаровой кислоты (см. табл. 24) обычно завышены за счет изодекстропимаровой кислоты. И. И. Бардышев, А. Г. Соколов и О. И. Черняева [6] утверждают, что декстропимаровая кислота с темп. пл. $210\text{—}212^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} +63\text{—}75^\circ$ (в спирте) содержит примесь изодекстропимаровой кислоты.

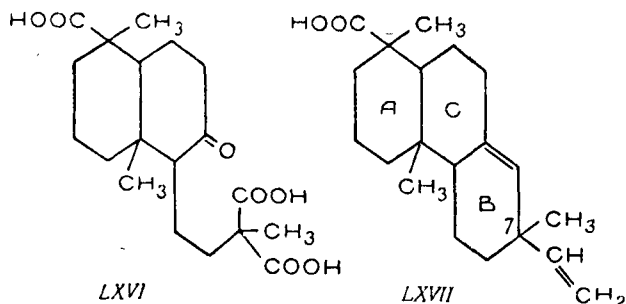
При прямом дегидрировании изодекстропимаровой кислоты образуется пимантрен (XIX). Такой результат может получиться в том случае, если предположить, что изодекстропимаровая и декстропимаровая кислоты являются пространственными изомерами. В пользу последнего обстоятельства говорят исследования А. Брасси и О. Егера [43], которые сравнили инфракрасные абсорбционные спектры метиловых эфиров декстропимаровой и изодекстропимаровой кислот и нашли, что они близки, но в какой-то степени отличаются друг от друга.

Свойства изодекстропимаровой кислоты во многом похожи на свойства декстропимаровой, как и декстропимаровая, она дает при озонировании формальдегид и при частичном каталитическом гидрировании — дигидроизодекстропимаровую кислоту $C_{20}H_{32}O_2$, темп. пл. $173-175^\circ C$, $[\alpha]_D^{24} 0^\circ$.

При озонировании дигидроизодекстропимаровой кислоты, расщеплении озонида, восстановлении продукта расщепления и дальнейшем дегидрировании получено то же самое нафталиновое производное (LXIII), что и для декстропимаровой кислоты.

Озонирование обеих кислот, декстропимаровой и изодекстропимаровой, приводит к одной и той же трехосновной кетокислоте (LXVI) $C_{19}H_{28}O_7$, динитрогидразон которой имеет темп. пл. $185-188^\circ C$, семикарбазон темп. пл. $223-225^\circ C$.

Дальнейшим доказательством строения изодекстропимаровой кислоты было частичное дегидрирование ее с палладием, нанесенным на уголь. В результате было получено производное нафталина — трициклический углеводород (LXIV) такой же, какой был получен для декстропимаровой кислоты.



На основании вышеизложенного изодекстропимаровой кислоте можно приписать строение (LXVII).

Кроме того, есть основание предполагать, что изодекстропимаровая кислота идентична миропиновой кислоте $C_{20}H_{30}O_2$, темп. пл. которой равна $160^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} -3,6^\circ$ (в 1:1 спиртохлороформенном растворе). Эта кислота найдена в живице Новозеландской *Podocarpus ferrugines*, а также в живице *Dacrydium kirkii* и в живице *Dacrydium bifforme*. При дегидрировании миропиновой кислоты был получен пимантрен (XIX) [43].

Из нейтральной части американской канифоли Г. Х. Гаррис и Т. Ф. Сандерсон [154] выделили альдегид $C_{20}H_{30}O$, темп. пл. которого равна $50-52^\circ C$, семикарбазон этого альдегида имел темп. пл. $223-225^\circ C$, 2,4-динитрофенилгидразон, темп. пл.

192—194° С. Этот альдегид (изодекстропимаринал) при окислении хромовым ангидридом дал изодекстропимаровую кислоту.

Изодекстропимаринал, очевидно, идентичен с выделенным Н. А. Зоренсеном и Т. Бруном [154] из смолы пневого осмола криптопиноном $C_{20}H_{30}O$, который имел темп. пл. 50—52° С, темп. кип. 166—165° С при 0,1 мм рт. ст. и давал семикарбазон с темп. пл. 223—224° С.

САНДАРАКОПИМАРОВАЯ КИСЛОТА

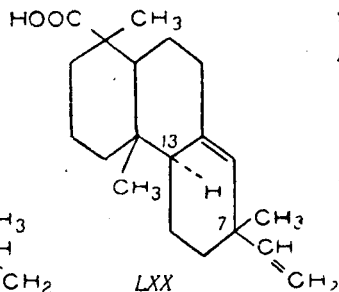
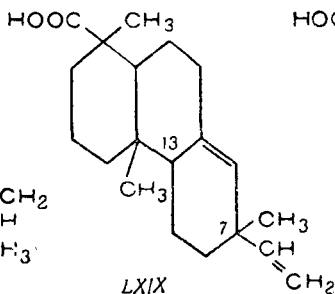
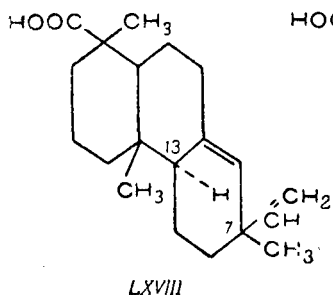
Из живицы японской криптомерии — *Cryptomeria japonica* выделена кислота состава $C_{20}H_{30}O_2$, темп. пл. 161° С, $[\alpha]_D$ —19,0° (в спирте) [154]. Эта криптопимаровая кислота при дегидрировании дает пимантрен (XIX).

Ф. Петру и В. Галик [43] сообщили, что ими из эфирного экстракта *Callitris quardivalxis* Vent была извлечена сандаракопимаровая кислота с темп. пл. 173° С, $[\alpha]_D^{20}$ —19,7° (в спирте). Можно предполагать идентичность криптопимаровой и сандаракопимаровой кислот, так как удельные вращения их равны, а при дегидрировании сандаракопимаровой кислоты получается также пимантрен (XIX). Из данных дегидрирования и инфракрасных абсорбционных спектров следует, что сандаракопимаровая кислота обладает общим углеродным скелетом с декстропимаровой и изодекстропимаровой кислотами, но пробы смешения показали неидентичность их строения. Авторы предполагают, что различие между декстропимаровой, изодекстропимаровой и сандаракопимаровой кислотами обусловлено различным расположением заместителей.

Х. Х. Брун, Д. Фишмейстер и Е. Стенхаген [115] с помощью инфракрасных спектров показали, что декстропимаровая и изодекстропимаровая кислоты являются эписомерами по 7 и 13 углеродным атомам, а декстропимаровая и криптопимаровая кислоты — эписомерами по 7 углеродному атому. Это доказано тем, что частота неплоских деформационных колебаний винильной группы в положении у 7 углеродного атома декстропимаровой кислоты (10,90 μ) отличается от соответствующих частот изодекстропимаровой и криптопимаровой кислот (10,94 μ), когда винильная группа занимает экваториальное положение, а положение полосы поглощения 8,38 μ в области колебаний скелета у изодекстропимаровой кислоты отличается от соответствующих полос у декстропимаровой и криптопимаровой кислот, расположенных при 8,44 μ .

Такие результаты исследования пимаровых кислот методом инфракрасной спектроскопии позволяют предложить следующие

структурные формулы для декстропимаровой (LXVIII), изодекстропимаровой (LXIX) и криптопимаровой (LXX) кислот:



Т. Акира и Х. Осати [111] провели газо-жидкостное хроматографирование метиловых эфиров Δ^{13} — сандаракопимаровой, декстропимаровой, сандаракопимаровой, изодекстропимаровой, криптопимаровой и неоизопимаровой кислот и показали, что первые четыре кислоты являются индивидуальными, а последние две — смесями сандаракопимаровой и изодекстропимаровой кислот. Причем криптопимаровая кислота является смесью 4 частей сандаракопимаровой и 3 частей изодекстропимаровой, а неоизопимаровая — 3 частей сандаракопимаровой и 1 части изодекстропимаровой кислот.

Окончательное решение вопроса о конфигурации изодекстропимаровой и сандаракопимаровой кислот требует дальнейших исследований.

ГЛАВА 5

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

ДЕГИДРОАБИЕТИНОВАЯ КИСЛОТА

Константы кислоты: темп. пл. $172-173^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} + 62^{\circ}$ [126]. При нагревании канифоли, при перегонке канифоли и таллового масла даже в вакууме часть кислот типа абиетиновой кислоты претерпевает довольно глубокие изменения, происходит диспропорционирование атомов водорода в молекулах кислот. Получается смесь дегидроабиетиновой, β -дигидроабиетиновой и β -тетрагидроабиетиновой кислот [8].

Особенно легко эта реакция проходит, если применить в качестве катализатора палладий, нанесенный на уголь [127]. Уже при 250°C из реакционной смеси начинает выделяться водород.

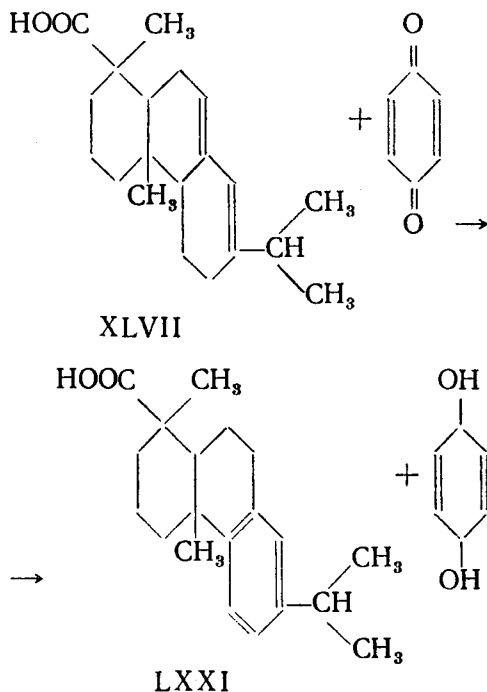
Смесь декстропимаровой кислоты и продуктов диспропорционирования абиетиновой кислоты некоторыми авторами считалась высокоплавкой абиетиновой кислотой [43]. И. И. Бардышевым, О. Т. Ткаченко и рядом других исследователей доказана неоднородность этого продукта [8].

Смесь дегидро-, β -дигидро и β -тетрагидроабиетиновых кислот некоторое время считалась изомером абиетиновой кислоты [43].

Работами Е. Флека и С. Палкина [127] была доказана неосновательность такого суждения. Авторам удалось разделить так называемую «пироабиетиновую» кислоту на дегидроабиетиновую кислоту с темп. пл. $172-173^{\circ}\text{C}$ и $[\alpha]_D^{20} + 62^{\circ}$, лактон дигидроабиетиновой кислоты с темп. пл. $129-130^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} - 3^{\circ}$ и тетрагидроабиетиновую кислоту с темп. пл. $183-184^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} + 6^{\circ}$. Содержание дегидроабиетиновой кислоты в смеси доходит до 84%, выделение ее осуществляется сульфонированием смеси [43, 126]. Дегидроабиетиновая кислота дает растворимую в воде сульфокислоту, которая, таким образом, отделяется от

остальных кислот. В дальнейшем сульфокислота может быть использована для получения других производных или подвергнута процессу гидролиза в среде серной кислоты. При продолжительном нагревании в течение 100 ч при температуре 135° выпадает чистая дегидроабиетиновая кислота $C_{20}H_{28}O_2$.

Дегидроабиетиновая кислота (LXXI) может быть получена также при взаимодействии абиетиновой кислоты (XLVII) и *p*-бензохинона, при этом происходит диспропорционирование атомов водорода по окислительно-восстановительному процессу, в котором *p*-бензохинон восстанавливается до гидрохинона за счет абиетиновой кислоты [41].



Б. А. Арбузов и А. Г. Хисматуллина [3] получили дегидроабиетиновую кислоту с темп. пл. 168—170° С, $[\alpha]_D + 62,5^\circ$ в (спирте) с выходом 48% от теоретического при термическом разложении, при 320—360° С, аддукта малеинового ангидрида с абиетиновой кислотой. В случае термического разложения аддуктов пропил-*n*-бутилабиетатов были получены с выходом 70—80% соответствующие эфиры дегидроабиетиновой кислоты.

В отличие от абиетиновой кислоты дегидроабиетиновая кислота не подвергается окислению, дает ряд производных, характерных для ароматического вещества [107] (см. табл. 33). Абсорбционный спектр [107] дегидроабиетиновой кислоты имеет

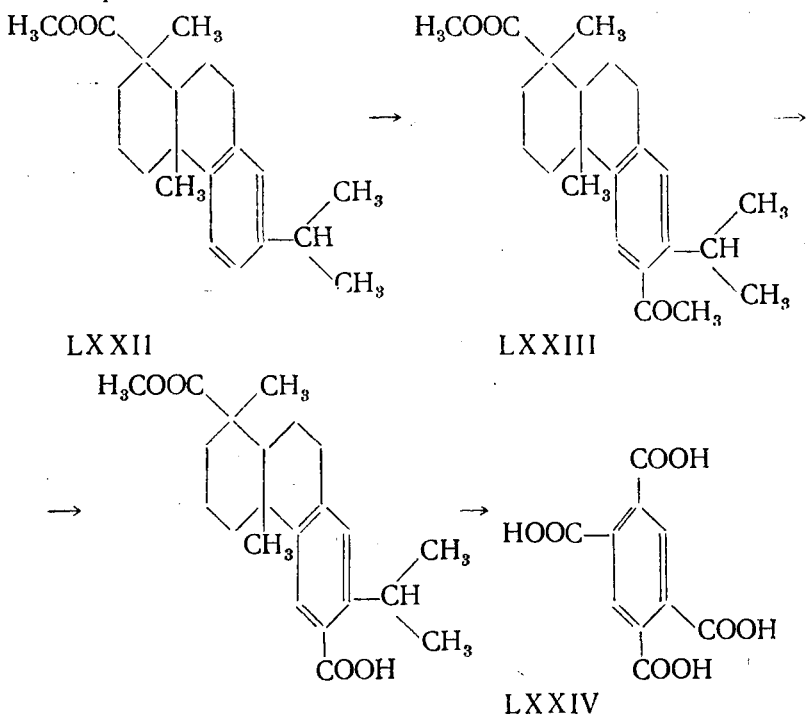
Производные дегидроабиеино- вой кислоты	Темп. кип., °С	Темп. плавл., °С	Удельное вращение
Дегидроабиеиновая кислота . . .	260 (при 15 мм)	172—173	$[\alpha]_D^{20} + 62^\circ$ (спирт)
6-сульфодегидроабиеиновая кис- лота	То же	247—248 (разла- гается)	$[\alpha]_D^{20} + 72,4^\circ$ »
6-ацетил-дегидроабиеиновая ки- слота	» »	174—175	$[\alpha]_D^{20} + 74^\circ$ »
6-аминодегидроабиеиновая кис- лота	» »	215	$[\alpha]_D^{20} + 82^\circ$ »
6-оксидегидроабиеиновая кисло- та	260 (при 15 мм)	215	—
6-бромдегидроабиеиновая кисло- та	То же	200—202	$[\alpha]_D^{20} + 81^\circ$ (ацетон)
6-метоксидегидроабиеиновая ки- слота	» »	201—203,5	—
6-карбоксидегидроабиеиновая кислота	» »	ниже 280	$[\alpha]_D^{20} + 71^\circ$ (спирт)
6,8-динитродегидроабиеиновая кислота	» »	178—185 (разла- гается)	$[\alpha]_D^{20} + 49^\circ$ (ацетон)
6-амино-8-нитродегидроабиеино- вая кислота	» »	281—282 (разла- гается)	$[\alpha]_D^{20} + 117^\circ$ »
Ангидрид дегидроабиеиновой кислоты	» »	142	$[\alpha]_j + 67^\circ$
Метилдегидроабиеат	260 (при 15 мм)	60	$[\alpha]_j + 59^\circ$ (спирт)
6-хлорметилдегидроабиеат . . .	260 (при 15 мм)	117	$[\alpha]_j + 72^\circ$ (спирт)
6-йоддегидроабиеат	То же	88—89 (разла- гается)	$[\alpha]_j + 74^\circ$
6-бромдегидроабиеат	» »	108	$[\alpha]_j + 72^\circ$ (петро- лейный эфир)
6-формилдегидроабиеат	—	117,5	$[\alpha]_j + 74^\circ$
6-оксидегидроабиеат	260 (при 15 мм)	156—157	$[\alpha]_D + 71^\circ$ (спирт)
Аллилдегидроабиеат	То же	47	—
Винилдегидроабиеат	174 (при 10 мм)	47	—
Дегидроабиеинол	240 (при 14 мм)	47	$[\alpha]_j + 53^\circ$
6-оксидегидроабиеинол	То же	180—181,5	$[\alpha]_D + 72^\circ$ (спирт)
6-аминодегидроабиеинол	» »	140	$[\alpha]_D + 72^\circ$ »
Дегидроабиеинал	» »	77	$[\alpha]_j + 67^\circ$ »
Дегидроабиеиналсемикарбазид .	—	248—250	—

два максимума при 268 $m\mu$ и 275 $m\mu$ в области селективной абсорбции, характерной для ароматического кольца.

Строение метилового эфира дегидроабиетиновой кислоты (LXXII) было доказано путем окисления его ацетильного производного (LXXIII) [126] разбавленной азотной кислотой. В результате была получена пиромеллитовая кислота (LXXIV).

Дегидроабиетиновая кислота в силу особенности ее строения, а именно гидрофенантреновой, структуры и ароматических свойств кольца «В», может впоследствии быть использована для синтеза физиологически активных веществ.

Попытку синтезировать подобного типа вещества сделали Л. Ф. Физер и В. П. Кемпбелл [126]. Ими были получены: 6-диметиламинометилловый эфир дегидроабиетинола, в котором авторы предполагали морфиноподобные свойства, и 6-окси-дегидроабиетенол, который имеет некоторые структурные особенности эстрогенных веществ.



ДИГИДРОАБИЕТИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Е. Иоганссон [132] в 1917 г. и Х. Винхауз [159] в 1921 г. при гидрировании абиетиновой кислоты в спиртовом растворе с использованием платинового катализатора получили дигидроабие-

иноую кислоту. Проведя реакцию в тех же условиях, Л. Ружичка и Д. Мейер [43] при гидрировании абиединовой кислоты получили дигидроабиединовую кислоту $C_{20}H_{32}O_3$ с темп. пл. $157-159^\circ C$, $[\alpha]_D + 8^\circ$ (в спирте). Позднее Л. Ружичка и С. Кауфман [148], используя палладированный углекислый кальций, получили смесь продуктов гидрирования и среди них дигидроабиединовую кислоту с темп. пл. $166-168^\circ C$, $[\alpha]_D + 10,3^\circ$ (в спирте).

Несколько раньше Р. Ломбар [138] при гидрировании абиединовой кислоты под большим давлением с использованием палладированного угля в качестве катализатора получил дигидроабиединовую кислоту $C_{20}H_{32}O_2$ с темп. пл. $176^\circ C$, $[\alpha]_D^{20} + 107^\circ C$. Она была идентична той дигидроабиединовой кислоте, которую получили Е. Флек и С. Палкин [127] из диспропорционированной канифоли.

В 1942—1944 гг. Р. Ломбар [138] продолжил исследование продуктов гидрирования абиединовой кислоты. Он нашел, что при парциальном гидрировании в спиртовом растворе с использованием в качестве катализатора платины получается α -дигидроабиединовая кислота с темп. пл. $166^\circ C$, $[\alpha]_j - 26^\circ$ (в спирте), а если гидрирование абиединовой кислоты вести при большом давлении с использованием палладия, нанесенного на уголь, то получается β -дигидроабиединовая кислота, темп. пл. $175^\circ C$, $[\alpha]_j + 123^\circ$ (в спирте). При воздействии спиртового раствора соляной кислоты α -дигидроабиединовая кислота изомеризуется в β -кислоту.

Последующие исследования Р. Ломбара и Д. Эбелена [138] показали, что α -дигидроабиединовая кислота была смесью дигидрокислот. Авторы установили, что можно получить четыре дигидроабиединовые кислоты:

- А-дигидроабиединовую кислоту (LXXV) с темп. пл. $143-145^\circ C$ $[\alpha]_j + 43,9^\circ$; метиловый эфир ее имеет темп. пл. 84° и $[\alpha]_j + 35,5^\circ C$;
- β -дигидроабиединовую кислоту (LXXVI) с темп. пл. $177^\circ C$ и $[\alpha]_j + 127,6^\circ$;
- В-дигидроабиединовую кислоту (LXXVII) с темп. пл. $170^\circ C$ и $[\alpha]_j - 33^\circ$;
- γ -дигидроабиединовую кислоту (LXXVIII) с темп. пл. $155-157^\circ C$, $[\alpha]_j + 31,9^\circ$.

А и В-дигидроабиединовые кислоты (LXXV) и (LXXVII) получены гидрированием абиединовой кислоты с использованием в качестве катализатора палладия, нанесенного на уголь. А-дигидроабиединовую кислоту выделили через соль с пиперидином, а В-дигидроабиединовую — позднее через соль с бутанол-амином или с ди-*n*-амиламином.

А-дигидроабиединовая кислота получена также при гидрировании левопимаровой и неоабиединовой кислот.

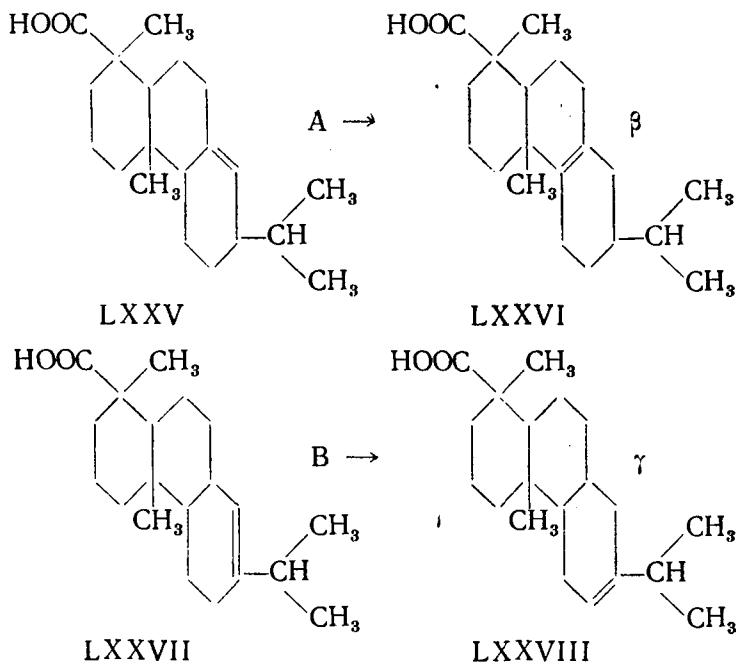
β -и γ -дигидроабетиновые кислоты (LXXVI) и (LXXVIII) получены при изомеризации соляной кислотой в кипящем спиртовом растворе А- и В- дигидроабетиновых кислот (LXXV) и (LXXVII).

При этом из А-дигидроабетиновой кислоты образовалась β -кислота, а из В-кислоты образовалась γ -кислота.

β -дигидроабетиновая кислота не гидрируется и не окисляется, что указывает на то, что двойная связь ее находится у третичных углеродных атомов и, вероятнее всего, в положении 13, 14.

При лактонизации А- и β -дигидроабетиновых кислот количественно образуется лактон; В- и γ -дигидроабетиновые кислоты не образуют лактон.

Исходя из перечисленных соображений, Р. Ломбар и Д. Эбелен предложили следующие структуры дигидроабетиновых кислот:



В гидрированной канифоли можно ожидать присутствия А- и В-дигидроабетиновых кислот, но удалось доказать присутствие только В-изомера, так как в изомеризованной гидрированной канифоли найден γ -изомер, а при обработке гидрированной канифоли серной кислотой получено 8% лактона [138]

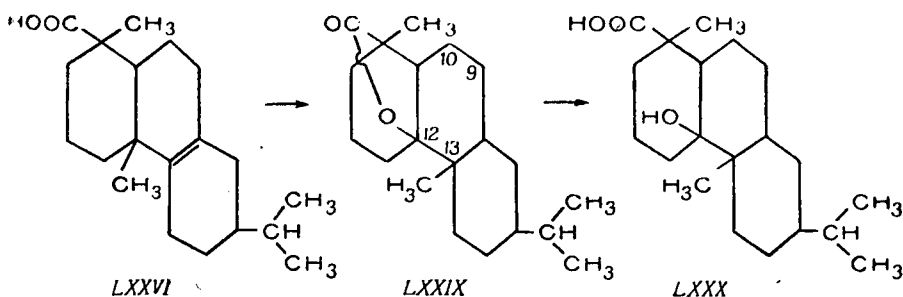
Легче всего β -дигидроабетиновая кислота (LXXVI) выделяется из диспропорционированной канифоли, содержащей де

индро-, β -дигидро- и β -тетрагидроабиетиновые кислоты. Для разделения этих кислот применяют следующую методику. Сначала все кислоты превращают в аммониевые соли, при этом в виде нерастворимой в воде аммониевой соли удаляется из смеси тетрагидроабиетиновая кислота.

Затем соли оставшихся смоляных кислот переводят в метиловые эфиры; в этом случае из смеси удаляется дегидроабиетиновая кислота (LXXI) в виде кристаллического метилового эфира (LXXII). Некристаллизующийся маточный раствор содержит эфир дигидроабиетиновой кислоты. Чтобы получить β -дигидроабиетиновую кислоту (LXXVI), эфир омыляют 10%-ным раствором едкого кали в *n*-бутиловом спирте, соли разлагают и кислоту кристаллизуют из этилового спирта. Полученная β -дигидроабиетиновая кислота имеет состав $C_{20}H_{32}O_2$ с темп. пл. 174—176° и $[\alpha]_D^{20} + 108^\circ$ (в спирте) [127].

Образующийся при сульфировании лактон β -дигидроабиетиновой кислоты (LXXIX) с темп. пл. 130—131°С и $[\alpha]_D^{20} - 3^\circ$ при обработке щелочными растворами дает гидрокситетрагидроабиетиновую кислоту (LXXX) с темп. пл. 164—165°С, метиловый эфир которой имеет темп. пл. 50—51°С, темп. кип. 175—180° при 2 мм остаточного давления рт. ст. $[\alpha]_D^{20} + 21^\circ$ (в спирте).

Первоначально считали, что лактон образует цикл при 10 углеродном атоме, затем строение кислоты (LXXX) и лактона (LXXIX) определялось Е. Флеком и С. Палкиным [127].



Они считали, что существует три возможные точки лактонизации β -дигидроабиетиновой кислоты (LXXVI) с образованием циклов при 9 и 13-м углеродных атомах.

Чтобы сделать выбор между этими тремя возможностями, авторы предприняли окисление гидрокситетрагидроабиетиновой кислоты (LXXX), полученной при гидролизе лактона. Так как опыт окисления не привел к образованию кетона, что неизбежно при лактонизации при 10 и 9-м углеродных атомах, то авторы (оговариваясь, что они понимают слабость доказательства путем исключений) признали логичность нахождения

третичной гидроксильной группировки в гидрокситетрагидроабиетиновой кислоте при 13-м углеродном атоме. Следовательно точка лактонизации в лактоне также должна находиться при этом же атоме.

Образование такого лактона возможно только в том случае если кольца А и С находятся в цис-положении. На примере де гидроабиетиновой кислоты показано, что они в действительности находятся в транс-положении.

Д. Х. Р. Бартон [114] сделал заключение, что при образовании лактона может происходить перемещение угловой метильной группы в положение 13, а лактон будет выглядеть так, как показано формулой (LXXIX).

ТЕТРАГИДРОАБИЕТИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Ломбар и Эбелен [138] получили две тетрагидроабиетиновые кислоты:

α -тетрагидроабиетиновую кислоту, темп. пл. 165—166° и $[\alpha]_D^{25} + 28,3^\circ$ (в спирте), метиловый эфир с темп. пл. 99° С и $+21,3^\circ$ (в спирте),

β -тетрагидроабиетиновую кислоту, темп. пл. 185—186° С и $[\alpha]_D^{25} + 12,4^\circ$ (в спирте), метиловый эфир темп. пл. 55° С и $[\alpha]_D^{25} + 7,2^\circ$ (в спирте).

При гидрировании А-дигидроабиетиновой кислоты (LXXV) в спирте в присутствии пиррофорного никеля под давлением при 130° С ими получена α -тетрагидроабиетиновая кислота, а при гидрировании этой же А-кислоты в растворе уксусной кислоты в присутствии платиновой черни — β -тетрагидроабиетиновая кислота.

β -тетрагидроабиетиновая кислота, темп. пл. 183—184° С и $[\alpha]_D^{25} + 6^\circ$ (в спирте) найдена в качестве побочного продукта при получении дегидроабиетиновой кислоты [127].

В. Н. Белов и С. Д. Кустова [20] осуществили синтез α -тетрагидроабиетиновой кислоты, темп. кип. 192—205° С (0,3—0,5 мм рт. ст.), темп. пл. 165—168° С, из канифоли гидрированием в спирте в присутствии пиррофорного никеля под давлением 200—207 атм и температуре 210—230° С.

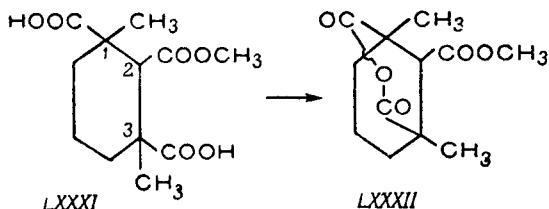
В тетрагидроабиетиновой кислоте имеется пять асимметрических атомов, входящих в состав циклов и создающих геометрические изомеры. Взаимное расположение трех (1, 11 и 12) асимметрических атомов для абиетиновых кислот изучено и описано.

Остается сделать предположение, что изомерия тетрагидроабиетиновых кислот происходит за счет 13 и 14 асимметрических атомов, возникающих после гидрирования абиетиновых и дигидроабиетиновых кислот.

Вероятнее всего, α -тетрагидроабиетиновая кислота является 13,14 — цис-изомером, а β -тетрагидроабиетиновая — 13,14 — транс-изомером. Последнее заключение делается на основании того, что температура плавления цис-изомеров всегда ниже температуры плавления транс-изомеров.

В связи с завершением исследований, связанных с выяснением структуры смоляных кислот, в последнее время стали появляться работы, уточняющие пространственное размещение отдельных групп атомов в молекулах кислот.

Впервые этот вопрос обсуждался Л. Ружичкой, М. В. Гольдбергом, Х. В. Хайзером и К. Ф. Зайделем [43]. Они тщательно изучили эфиры и ангидриды трикарбоновой кислоты $C_{12}H_{18}O_6$ (XXI) и трикарбоновой кислоты $C_{11}H_{16}O_6$ (XXII). Среди всех этих соединений наибольшее внимание исследователей привлекли монометилевый эфир $C_{12}H_{18}O_6$ (LXXXI) темп. пл. 188—190° С и ангидрид $C_{12}H_{16}O_5$ (LXXXII), темп. пл. 137—137,5° С, легко получаемый из эфира при воздействии ацетилхлорида.



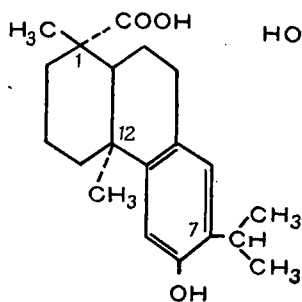
Такое течение реакции возможно только в том случае, если две карбоксильные группы 1 и 3-го углеродных атомов кольца А будут находиться в цис-положении, а центральная эфирная группа — в транс-положении к боковым кислотным группам.

На основании этих выводов можно дать объяснение и оптической неактивности кислот $C_{12}H_{18}O_6$ (XXI) и $C_{11}H_{16}O_6$ (XXII). Отсутствие вращательной способности является следствием внутренней компенсации обоих противоположно вращающих асимметрических центров.

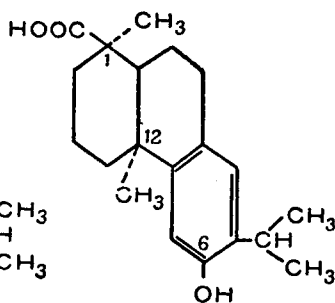
Если распространить это на абиетиновые кислоты, то можно сделать заключение, что кольца А и С находятся в транс-положении, метильные группы у 1 и 12-го углеродных атомов — в цис-положении, а кислотная группа по отношению к метильным — в транс-положении.

Позднее были получены дополнительные данные по пространственной изомерии смоляных кислот В. Кемпбеллом и Д. Тоддом [43]. При сравнении конфигурации 7-изопропил подокарповой кислоты (LXXXIII) и 6-гидроксидегидроабиетиновой кислоты (LXXXIV) можно видеть, что та и другая имеют одну и ту же плоскостную формулу, но согласно выводам авторов кислотная группа при 1-м углеродном атоме в (LXXXIII)

формуле занимает *цис*-положение, а в (LXXXIV) формуле — *транс*-положение в пространстве.



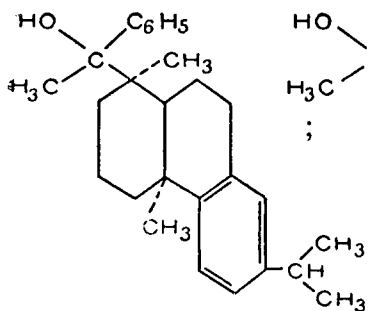
LXXXIII



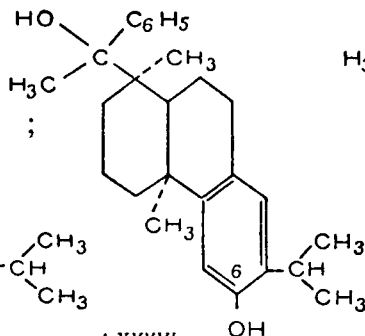
LXXXIV

На основании этих выводов оказался возможным синтез дифенил-*транс*-дегидроабиеинола (LXXXV), выполненный Х. Цейсом [43]. Далее метод оказался приложим к метиловому эфиру 6-метоксидегидроабиеиновой кислоты, который после сочетания с магнийбромфенилом и последующим омылением дал дифенил-*транс*-6-гидроксидегидроабиеинол (LXXXVI).

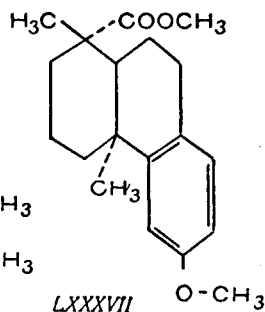
Метилловый эфир 6-метоксиподакарповой кислоты (LXXXVII), у которого сложноэфирная группировка находится в *цис*-положении относительно метильной группы при 12-м углеродном атоме, с магнийбромфенилом не реагировал, что может объясняться пространственными затруднениями.



LXXXV



LXXXVI



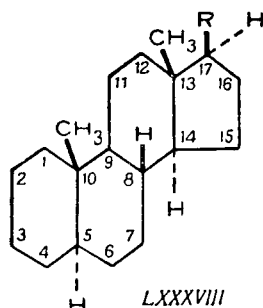
LXXXVII

На основании работы В. Кемпбелла и Д. Тодда, а также Х. Цейса приходим к выводу о том, что для кислот типа абиеиновых можно принять *цис*-положение для метильных групп у 1 и 12-го углеродных атомов.

Чтобы точнее представить стереохимию смоляных кислот, полезно рассмотреть стереохимию стероидов, которая в настоящее время изучена значительно лучше.

Ранее исследованные насыщенные стероиды, встречающиеся в природе, принадлежат к следующим двум рядам; алло-ряду (LXXXVIII) и нормальному ряду (LXXXIX) [43, 125].

Используя способ пространственного изображения циклических систем, предполагаем, что атомы углерода, образующие кольца, лежат в плоскости, перпендикулярной к плоскости бумаги, а связанные с кольцами группы атомов или атомы располагаются или под плоскостью колец (пунктирные линии — α -ориентация) или над нею (сплошные жирные линии — β -ориентация). Различие между алло-рядом и нормальным рядом в группе стероидов заключается в том, что водород при 5 углеродном атоме в алло-ряду имеет α -ориентацию, в нормальном ряду — β -ориентацию.



LXXXVIII

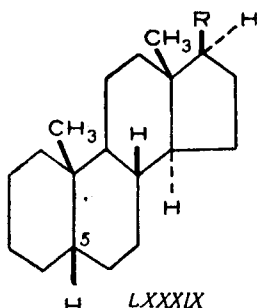
Алло-ряд

андростан

ал топрегнан

аллохолановая кислота

холестан



LXXXIX

нормальный ряд

этиохолан

прегнан

холановая кислота

копростан

$R = H$

$R = C_2H_5$

$R = CH(CH_3)-CH_2-COOH$

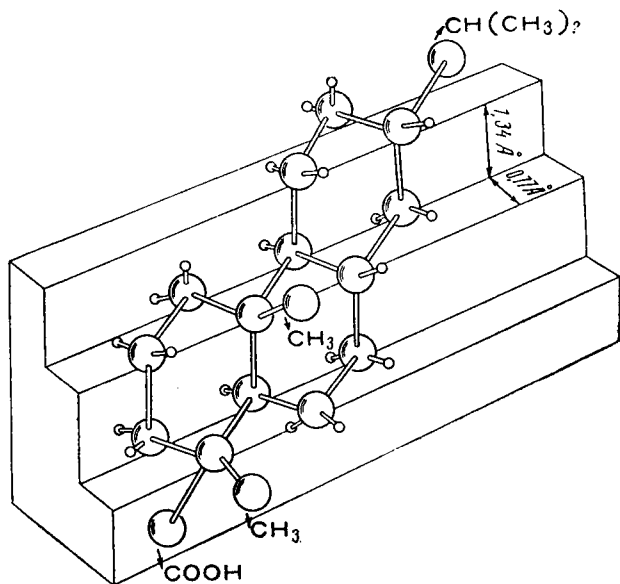
$R = CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$

На декалинах показано, что шестичленные углеродные кольца не могут образовать плоскости и обладают формой «кресла» и «кровати».

Пространственное расположение атомов андростана, установленное на основании подробного рентгеновского кристаллографического анализа, оказалось для всех его колец соответствующим форме «кресла». Было найдено, что в кольцевой системе андростана атомы углерода 2, 3, 5, 7, 8, 10 и 15 находятся в одной плоскости, а атомы углерода 1, 9, 11, 13 и 14 лежат во второй плоскости, параллельной первой и отстоящей от нее на расстоянии около 0,77 Å.

Приведенный выше материал по пространственному расположению атомов в молекулах смоляных кислот позволяет сделать допущение о том, что в β -тетрагидроабнетиновой кислоте

все три кольца «А», «В» и «С» расположены так же, как в андростане (см. рисунок).

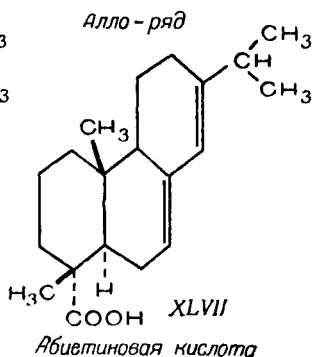
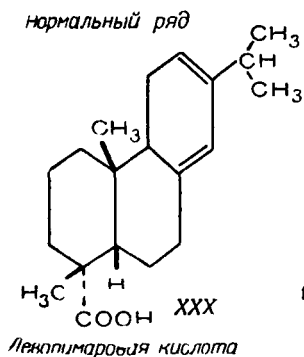


Иными словами, β -тетрагидрабиетиновая кислота относится к алло-ряду.

К этому же ряду, вероятно, можно отнести и почти все остальные выше перечисленные смоляные кислоты. Некоторые сомнения вызывает только левопимаровая кислота.

Левопимаровая кислота (XXX), по некоторым соображениям, может быть отнесена к нормальному ряду. Ее кольцевая система, возможно, имеет несколько иное расположение, чем у β -тетрагидрабиетиновой кислоты. Такой вывод подкрепляется тем, что среди стероидов производные нормального ряда, под действием кислот или оснований, превращаются в производные алло-ряда, а при исследовании изомерии в области стереохимии декалинов установлено, что *цис*- α -декалин менее устойчив по сравнению с *транс*-изомером.

Можно предполагать, что изомеризация левопимаровой кислоты в биетиновую сопровождается не только перемещением двойных связей в кольце, но и изменением пространственной ориентации атомов углерода и водорода в первом кольце (переход от *цис*- к *транс*-форме).



Опираясь на вышеизложенный материал, а также на некоторые другие данные [43, 154], можно дать следующую табл. 34, характеризующую пространственную изомерию смоляных кислот.

Таблица 34

Смоляные кислоты	Положение $C^1 - COOH$ по отношению к $C^{11} - H$	Положение $C^{11} - H$ по отношению к $C^{12} - CH_3$	Положение $C^{12} - CH_3$ по отношению к $C^{13} - H$
β -Тетрагидроабиетиновая	цис	транс	транс
Абиетиновая	»	»	»
Неоабиетиновая	»	»	»?
Дегидроабиетиновая	»	»	—
Декстропимаровая	»	»	транс?
Изодекстропимаровая	»	»	цис?
Сандаракопимаровая	»	»	»?
Левопимаровая	транс?	цис?	»?
Подокарповая	»	транс	—
Агатовая двухосновная	»	»	транс

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ АУТОКСИДАЦИИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

При продолжительном стоянии на воздухе сосновая и еловая живицы окисляются кислородом воздуха (явление аутооксидации), темнеют и изменяют свои физические свойства, в частности теряют свою способность легко растворяться в бензине.

Естественными природными продуктами, из которых можно легко извлечь окисленные смоляные кислоты, являются собираемый на каррах баррас и еловая серка.

При экстракции бутиловым и другими спиртами или фурфуролом из еловой серки извлекают так называемую абиетиновую смолу.

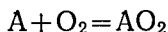
Эта смола может быть использована для изготовления грамофонных пластинок, в качестве лака для покрытия мебели, как компонент материала для создания изолирующего слоя при пропитке электрообмоток и как наполнитель для масляных трансформаторов [23, 43]. Следует ожидать, что абиетиновая смола будет в возрастающих количествах потребляться нашей промышленностью.

Состав продуктов аутооксидации живицы, канифоли и еловой серки еще недостаточно изучен. Это объясняется прежде всего теми трудностями, которые возникают при анализе таких продуктов, и тем, что теория аутооксидации органических веществ получила надлежащее освещение только в 30-х годах нашего столетия.

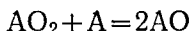
Когда подходили к решению данного вопроса, то было известно, что молекула, лишенная заряда, лишенная свободной валентности, обычно практически не оказывает никакого воздействия на другую молекулу, с которой она соударяется. Особенно неблагоприятные условия создаются при реакции органического вещества с кислородом, так как энергия разрыва двух связей $O-O$ составляет около 117 ккал/моль, а связи $C-H$ от 80 до 100 ккал/моль. Такая энергия может развиваться только при высоких температурах, порядка 1200—1400°С [81]. Но в то же

время, было известно, что реакция аутоокиссации (т. е. присоединения кислорода воздуха ко многим органическим веществам) проходит довольно успешно при обычных температурах.

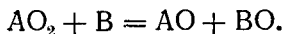
Для объяснения процессов, проходящих при аутоокиссации, в 1897 г. А. Н. Бахом [43] сформулирована перекисная теория, по которой окисление кислородом воздуха представлялось как стадийный процесс. Первой стадией являлось присоединение молекулы кислорода O_2 к активной молекуле окисляемого вещества А, с образованием промежуточного перекисного соединения AO_2 .



Второй стадией являлось окисление перекисью обычных молекул вещества А.



При помощи этой теории А. Н. Бах объяснил весьма распространенное явление окисления кислородом воздуха трудноокисляемых веществ В в присутствии легкоокисляемых А. Механизм этого явления может быть представлен следующей схемой:

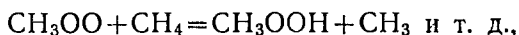
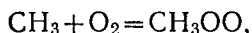


По этой схеме одна молекула перекиси — индуктора способна окислить одну молекулу акцептора

$$Y = \frac{AO_2}{B} = 1.$$

Однако опыт показал, что во многих случаях фактор индукции оказывался величиной, много большей единицы.

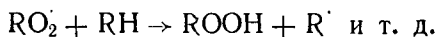
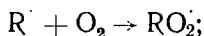
Эти противоречия были разрешены только при разработке цепной теории, или теории радикалов. Было найдено, что для разрыва $C—C$ связи у гексафенилэтана требуется затратить лишь около 11—12 ккал/моль. Столь небольшая величина энергии диссоциации приводит к тому, что гексафенилэтан легко диссоциирует на практически устойчивые трифенилметильные радикалы. Дальнейшими работами было доказано, что энергия диссоциации на радикалы у других органических соединений не больше, а часто даже меньше энергии диссоциации гексафенилэтана. Наконец, стало ясно, что чем меньше радикал, тем меньше время его существования, но выше реакционная способность. Так, радикал типа метила способен существовать лишь очень короткое время, но реагирует с огромным числом различных веществ, вплоть до благородных металлов и, конечно, с кислородом [79]. Так,



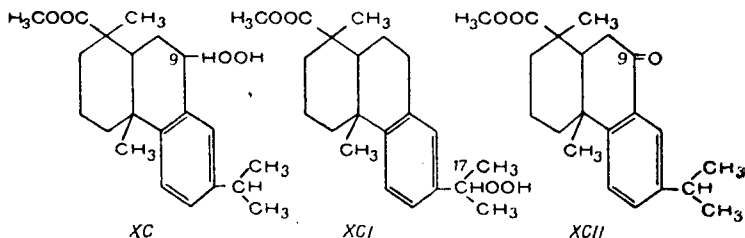
где $CH_3\cdot$ — непрерывно возникающий радикал метил.

Из этого примера видно, что при реакции одновалентного свободного радикала с валентнонасыщенной молекулой свободная валентность не исчезает. В продуктах реакции обязательно будет присутствовать новый свободный радикал, способствующий поглощению новых молекул кислорода.

Можно считать установленным, что первичными продуктами окисления терпенов являются гидроперекиси. Их образование можно представить как результат цепной реакции



П. Ф. Ритчи, Т. Ф. Сандерсон и Мак-Берни [143] показали, что главным продуктом аутооксидации метилового эфира дегидроабиединовой кислоты является кристаллическая 9-гидроперекись (XC).



Кроме того, образуется 5—6% изомерной 17-гидроперекиси (XCI). При большой глубине окисления реакционная смесь содержит метиловый эфир 9-кетогидроабиединовой кислоты (XCII). Эта работа показывает, что закономерности аутооксидации смоляных кислот должны быть те же, что и при аутооксидации монотерпеновых углеводородов [43, 154].

Д. В. Тищенко, Н. Ф. Комшилов, К. М. Киссель, С. С. Малевская [92] считают, что внедрение кислорода в молекулу смоляной кислоты в процессе аутооксидации проходит в α -положении к двойным связям.

В качестве объектов для изучения продуктов окисления смоляных кислот этими авторами были избраны смола еловой древесины [43], еловая серка, порошкообразная канифоль, а также чистая абиединовая кислота [92].

Кислоты еловой серки были разделены на растворимую и нерастворимую в легком бензине части; последняя фракция обработкой этиловым эфиром была разделена на часть, легко растворимую в этиловом эфире, и часть, трудно в нем растворимую.

Со временем из разбавленного бензинового раствора часть слабоокисленных кислот выпала.

Все фракции, кроме легко растворимой в бензине, были исследованы и результаты анализов сведены в табл. 35.

Т а б л и ц а 35

Характеристика окисленных смоляных кислот	Состав	Элементар- ный анализ, %		Эквивалент по тит- рованию	Число двойных свя- зей по Кауфману	Количество групп ОН по Цервингану (в диоксане)
		С	Н			
Растворимые в бензине, но выпадающие из разбавлен- ных бензиновых растворов	$C_{20}H_{30}O_3$ {	75,6 75,6	9,1 9,0	317 318	2,0 2,1	1,7 1,8
Легкорастворимые в диэтило- вом эфире, но нераствори- мые в бензине	$C_{20}H_{26}O_5$ {	69,9 70,2	7,4 7,3	343 —	2,2 2,2	2,5 2,7
Труднорастворимые в эфире .	$C_{20}H_{26}O_6$ {	65,5 65,9	6,7 6,8	350 —	2,7 2,7	2,4 2,7

Полученные данные подтверждают, что:

1) состав высших продуктов аутооксидации выражается формулами $C_{20}H_{26}O_5$ и $C_{20}H_{26}O_6$ (ХСIII);

2) в продуктах аутооксидации сохранились двойные связи;

3) в них содержится не больше двух спиртовых гидроксидов.

Так как продукты окисления $C_{20}H_{26}O_5$ и $C_{20}H_{26}O_6$ (ХСIII) были окрашены в темно-красный цвет, то авторы сделали допущение о наличии *n*-хиноидной группировки. Для доказательства присутствия этой группировки был проведен ряд качественных реакций по восстановлению оксисмоляных кислот. Опыты дали положительные результаты.

Восстановленные желтые растворы быстро краснели до исходной окраски при продувании через них воздуха.

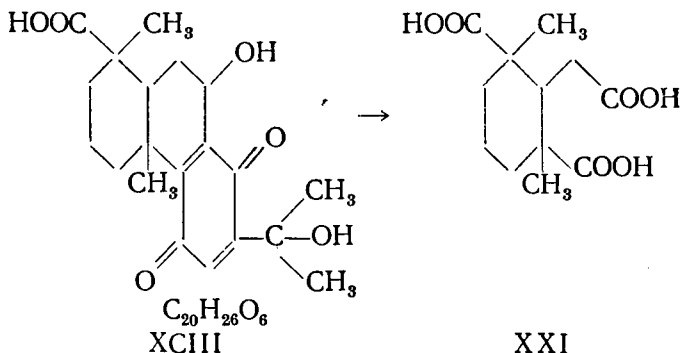
Кислоты еловой серки, труднорастворимые в эфире, были окислены 16 грамм-атомами кислорода. Летучие кислоты были отделены отгонкой с паром, и в них найдены уксусная и α -оксизомасляная кислоты. Нелетучие кислоты после отделения щавелевой кислоты были превращены в серебряные соли (содержание серебра в которых ближе всего подходило к формуле $C_{11}H_{13}O_6Ag$), а серебряные соли — в метиловые эфиры.

Для основной фракции метиловых эфиров коэффициент омыления найден равным 549; для $C_{11}H_{13}O_3$ — $(OCH_3)_3$ требуется 587, для $C_{12}H_{15}O_3$ — 560.

Кислоты, полученные омылением эфиров, имели темп. пл. от 200 до 215°С, при этом $C_{11}H_{16}O_6$ имела темп. пл. 219°С, а $C_{12}H_{18}O_6$ 213°С. Элементарный анализ этих фракций показал

состав, приближающийся в разных случаях к составу трикарбоновых кислот с 11, 12 и 13 углеродными атомами, но в наибольшем количестве была получена фракция, отвечающая по составу кислоте $C_{12}H_{18}O_6$ (XXI).

Окисление происходило по схеме:



Один образец абиединовой кислоты, растертой в порошок, хранился на воздухе в лаборатории один год, второй — пять лет. Длительной экстракцией легким бензином из обоих образцов были удалены растворимые части, остатки исследованы. Состав их отвечает формуле $C_{20}H_{30}O_6$, вещество содержит три спиртовых гидроксильных группы по Церевитинову, молекулярный вес 361.

Д. В. Тищенко [92] объясняет разницу в составе окисленных продуктов еловой смолы $C_{20}H_{26}O_6$ и окисленных продуктов канифоли $C_{20}H_{30}O_6$ тем, что еловая смола подвергается аутоокислению в присутствии терпенов, атмосферной и почвенной влаги, бактерий и грибов. Известно, что перекиси являются дегидрирующими агентами; таковыми могут быть и перекиси терпенов. Ряд биохимических процессов, вызываемых бактериями и грибами, является совокупностью реакций дегидрирования и гидрирования.

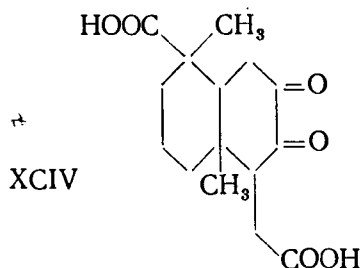
Эти реакции дегидрирования, возможные при аутоокислении живицы, смолы пневого осмола и еловой смолы в естественных условиях, приведут к образованию окрашенных окисленных кислот состава $C_{20}H_{26}O_5$ и $C_{20}H_{26}O_6$ (XIII).

При аутоокислении сухой канифоли и индивидуальных смоляных кислот в сухом воздухе лаборатории, в отсутствие терпенов и затрудненности жизнедеятельности бактерий и грибов указанные реакции дегидрирования не должны иметь места. Отсюда состав окисленных кислот канифоли соответствует формулам $C_{20}H_{30}O_5$ и $C_{20}H_{30}O_6$.

С. С. Малевская [60] исследовала пять образцов окисленной (в лабораторных условиях) абиединовой кислоты. Из каждого образца петролевым эфиром были выделены продукты аутоокисления состава от $C_{20}H_{30}O_4$ до $C_{20}H_{30}O_6$. Эти продукты были

подвергнуты озонированию и окислению перманганатом калия в щелочной среде 12 активными атомами кислорода. Анализ продуктов окисления кислородом воздуха абиединовой кислоты и озонидов показал, что, по крайней мере, одна двойная связь в окисленной абиединовой кислоте сохраняется. Окисленная кислородом воздуха абиединовая кислота гидрируется, бромруется, и озонируется.

При окислении продуктов аутоокисаии абиединовой кислоты перманганатом калия в летучих продуктах обнаружен ацетон, что указывает на наличие гидроксильной группы в изопропиловый группе и на идущее, таким образом, внедрение кислорода в процессе аутоокисаии в α -положение к двойной связи. Кроме ацетона, найдена уксусная кислота и двухосновная кислота $C_{15}H_{20}O_6$. Для этой кислоты может быть предложена следующая формула строения (XCIV):



В подтверждение выдвинутой формулы кислота $C_{15}H_{20}O_6$ (XCIV) окислялась перекисью водорода. В результате была получена четырехосновная кислота $C_{15}H_{22}O_8$, вероятно, идентичная кислоте (XLVIII), полученной Л. Ружичкой и Л. Штернбахом [150] при окислении перманганатом калия абиединовой кислоты.

После исследования продуктов аутоокисаии абиединовой кислоты С. С. Малевская, В. Д. Карнаухова [61] и С. С. Малевская [60] исследовали продукты аутоокисаии смоляных кислот ели.

При этом продукты аутоокисаии были разделены по своей растворимости в органических растворителях на три группы: смоляные окисленные кислоты, нерастворимые в петролевом эфире, но растворимые в дихлорэтане $C_{20}H_{28}O_{4,6}$; нерастворимые в дихлорэтане, но растворимые в диэтиловом эфире и ацетоне $C_{20}H_{26}O_{6,5}$ и, наконец, нерастворимые в дихлорэтане, диэтиловом эфире, но растворимые в ацетоне и уксусноэтиловом эфире $C_{20}H_{26}O_7$.

Все фракции окисленных смоляных кислот, полученных из еловой древесины, были подвергнуты исследованию. Результаты анализа даны в табл. 36.

Окисленные смоляные кислоты	Состав	Элементарный анализ, %		Молекулярный вес	Число двойных связей по Кауфману	Количество групп ОН по Церевитиннову (в хинолине)	Количество карбоксильных групп по титрованию			Количество хиноидных групп
		С	Н				на холоду	при кипячении	всего	
Нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в дихлорэтано	$C_{20}H_{28}O_{4,6}$ {	70,49 70,38	7,99 7,97	—	1,9 1,7	2,6 3,0	—	—	0,97 0,95	0,53 0,60
Нерастворимые в дихлорэтано, но растворимые в серном эфире и ацетоне	$C_{20}H_{26}O_{6,5}$ {	64,46 64,87	7,08 7,23	391	2,3 2,3	2,8 2,6	0,6 0,6	0,49 0,4	1,09 1,0	0,78 0,74
Нерастворимые в дихлорэтано, серном эфире, но растворимые в ацетоне и уксусноэтиловом эфире	$C_{20}H_{26}O_7$ {	63,52 63,40	7,05 7,02	445 439	2,3 2,4	3,8 3,4	0,57 0,51	0,52 0,49	1,09 1,0	1,0 1,0

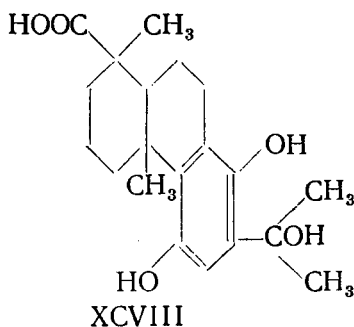
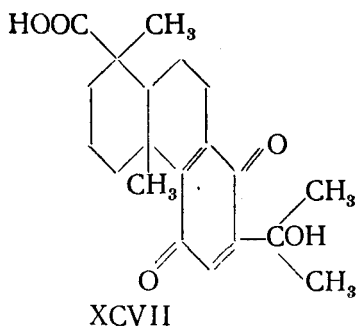
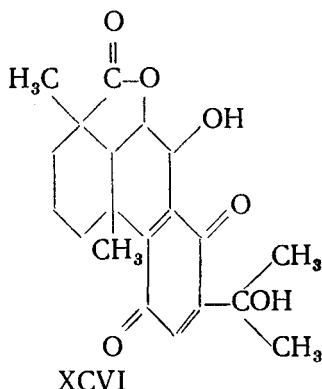
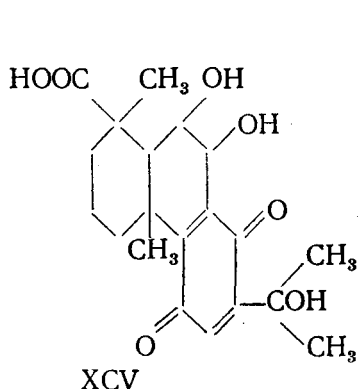
На основании проведенного анализа С. С. Малевская пришла к выводу, что по мере накопления атомов кислорода в молекулах смоляных кислот образуется хиноидная группа и накапливаются оксигруппы, появление последних приводит к образованию лактонов и, вероятно, к образованию димерных молекул. На существование димерных молекул указывает несколько повышенный молекулярный вес подвергшихся анализу фракций. Так, для фракции состава $C_{20}H_{26}O_7$ эквивалент по титрованию совпадает с истинным молекулярным весом и равен 378,41, а молекулярный вес, определенный по Рау, равен 439—445.

Сравнение данных табл. 35, составленной на основании анализа еловой серки, и табл. 36, составленной на основании анализа продуктов аутооксидации смоляных кислот еловой древесины, показывает почти полное тождество того и другого вида продуктов аутооксидации смоляных кислот ели. Из опытов определения двойных связей, отраженных в работах [92, 60, 61], следует, что присоединение кислорода проходило в α -положении к двойным связям.

Окисление кислоты $C_{20}H_{26}O_6$ марганцовокислым калием, как уже было сказано, привело к получению трикарбоновой кислоты $C_{12}H_{18}O_6$ (XXI), в которой сохраняется неизменным кольцо «А» и которая всегда получается при окислении любых смоляных кислот сосны.

Опыты озонирования кислот $C_{20}H_{28}O_{6,4}$ и $C_{20}H_{26}O_7$ подтвердили наличие двух двойных связей в продуктах аутоокисаии смоляных кислот. В результате расщепления того и другого озонида получены двухосновные оксикислоты, содержащие около трех гидроксильных групп. Один карбоксил кислоты $C_{20}H_{26}O_7$ находится в виде лактона.

На основании проведенного анализа С. С. Малевская [60] предложила для окисленных кислот следующие формулы, отображающие их строение: $C_{20}H_{26}O_7$ (XCV), $C_{20}H_{24}O_6$ (XCVI), $C_{20}H_{26}O_6$ (XCVII), $C_{20}H_{28}O_4$ (XCVIII).



Формулы строения продуктов аутоокисаии смоляных кислот, предложенные С. С. Малевской, не противоречат выводам, которые сделали П. Ф. Ритчи, Т. Ф. Сандерсон и Л. Ф. Мак-Берни [143] по поводу продуктов аутоокисаии метилового эфира дегидроабетиновой кислоты. В литературе, однако, имеются и другие суждения по вопросу механизма аутоокисаии смоляных кислот. [73].

В заключение мы сочли целесообразным дать характеристику карибской кислоты $C_{20}H_{30}O_3$, которая, вероятно, имеет много общего с продуктами аутоокисаии живицы.

КАРИБСКАЯ КИСЛОТА

Карибская кислота была выделена Б. Л. Хемптоном [128] в 1956 г. из живицы *P. caribaea*. Найдена она была в маточном растворе циклогексиламиновых солей смоляных кислот. Кислоты, полученные из солей, дополнительно очищали осаждением примесей в большом объеме пентана. Затем раствор обрабатывали фуллеровой землей. После фильтрования растворитель удаляли дистилляцией. Остаток представлял собой аморфную карибскую кислоту. Эта кислота имела эквивалент нейтрализации 318, элементарный состав $C_{20}H_{30}O_3$ и $[\alpha]_D + 32^\circ$ (2%-ный раствор в спирте).

Для карибской кислоты был найден характерный максимум поглощения в ультрафиолетовом абсорбционном спектре, равный 230 $m\mu$, с коэффициентом поглощения 50.

Обычные химические испытания и изучение кривой инфракрасного абсорбционного спектра подтверждали присутствие трех атомов кислорода в молекуле карибской кислоты. Были найдены характерные максимумы на кривой инфракрасного абсорбционного спектра при 6,1 μ и 11,25 μ , указывающие на наличие двойной связи в кольце, и максимум при 10,16 μ , указывающий на присутствие изопропиленовой группы.

При гидрировании с окисью платины при обычном давлении в среде спирта карибская кислота поглощает 1,96 моля водорода. Первый моль водорода поглощается быстро, пик инфракрасной абсорбции при 10,16 μ исчезает. Второй моль водорода поглощается медленно. В тетрагидрокарибской кислоте исчезают пики при 11,25 μ и 6,1 μ .

Озонирование карибской кислоты привело к озониду, при разложении которого получается формальдегид в достаточно удовлетворительных количествах, позволяющих делать заключение о наличии изопропиленовой группы. При дегидрировании с палладием, нанесенным на уголь, при 310—320° С (в течение 4 ч) было получено масло. В этой смеси, судя по инфракрасному спектру, образовались пимантрен или ретен. Количество карибской кислоты в живице *P. caribaea*, по оценке автора, составляет 3%.

Выше упоминалось, что в 1937 г. [43] и в 1950 г. [92] кислоты такого состава $C_{20}H_{30}O_3$, с таким же эквивалентом 318 и наличием в молекуле двух двойных связей, были найдены в еловой серке, в продуктах, растворимых в петролейном эфире. Позднее, в 1961 г., Х. А. Черчес, И. И. Бардышев, и Ж. Ф. Коханская [106] сообщили, что при хроматографическом анализе канифоли, полученной из живицы ели *Picea excelsa*, была получена фракция кислот, имеющая в ультрафиолетовом спектре максимум поглощения при 233 $m\mu$ и коэффициент удельного поглощения 44,8. Авторы делают предположение, что эта фракция, возможно, содержит карибскую кислоту.

ГЛАВА 7

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

КАНИФОЛЬНОЕ МАСЛО. АБИЕТЕН И АБИЕТИН

Техническое канифольное масло получается при фракционной перегонке канифоли при обыкновенном давлении. Процесс разложения канифоли начинается при 160—200°С и заканчивается при 345°С.

По данным Г. Дюпона [23], при разложении канифоли получают следующие продукты (в %): газы 9,0, кислая вода 3,5, пинолин 3,5, мутное желтое масло 5,0, светлое желтое масло 58,0, синее масло 14,0, вар 6,0, потери 1,0.

Газы состоят из углекислоты, окиси углерода, этилена, бутилена и метана; кислая вода содержит органические кислоты — налержьяновую, гептиловую, каприловую, пеларгоновую и, главным образом, уксусную кислоту, а пинолин состоит из кумола, цимола, метилциклогексана, диметилциклогексана и других углеводородов.

Канифольное масло содержит неразложившиеся и диспропорционированные смоляные кислоты, абиетен, абиетин, декстропимарен, гидроретены и гидропимантрены.

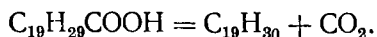
Существует несколько типов канифольных масел, которые могут найти применение в самых различных отраслях народного хозяйства. Например, в качестве смазочных масел, литейного крепителя, заменителя льняного масла, пластификаторов в производстве синтетического каучука, для приготовления печатных красок и т. д.

В настоящее время канифольные масла вытесняются минеральными маслами, как более дешевыми и устойчивыми к окислению, а в ряде случаев, и лучшими по составу. Недостатки канифольных масел заложены в составе образующих их углеводородов. Молекулы таких углеводородов, как абиетен и абиетин, как и молекулы смоляных кислот, сильно уплотнены, тогда

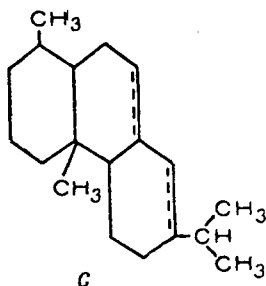
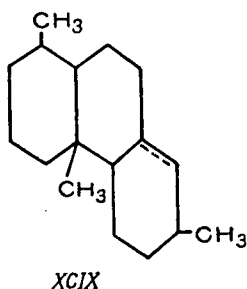
как молекулы веществ, составляющих высыхающие растительные масла и молекулы нефтяных углеводородов и их производных, состоят из длинных цепей.

В связи с тем что канифоль в Советском Союзе имеет громадный спрос, переработка ее на канифольные масла, качественно уступающие минеральным, не является целесообразной. Для нас канифольные масла не могут представлять самостоятельный интерес и могут изучаться только как примеси, возникающие в процессе получения канифоли и при ее переработке. Интерес к канифольным маслам может возникнуть в будущем в том случае, если прогресс в химии приведет к переоценке значения углеводородов, составляющих канифольные масла.

Некоторые авторы считают, что если вести перегонку канифоли или чистой абиетиновой кислоты в вакууме, то при разложении абиетиновой кислоты, в основном, получается углеводород, который Т. Х. Эстерфильд и Г. Беглей [123] назвали абиетеном. Абиетен в этом случае получается по реакции



Мною проведена перегонка канифоли из реторты при атмосферном давлении. Получено: 75,8% канифольного масла, из которого выделено 28,6% кристаллических кислот, представляющих собой смесь абиетиновой, дигидроабиетиновой, дегидроабиетиновой, декстропимаровой и, возможно, других смоляных кислот, 11,1% ароматических углеводородов и 36,1% углеводородов не ароматического характера. Кислоты удалялись из смеси экстракцией эфирного раствора масла щелочью. Ароматические углеводороды извлекались из сульфированной углеводородной смеси промывкой ее водой. Оставшиеся 36,1% углеводородов подвергались многократной перегонке в вакууме. Получилось 13 фракций, подвергнутых элементарному физико-химическому анализу (см. табл. 37). Анализ показал, что начиная с 4 фракции и кончая 11, мы имеем смесь, состоящую в основном из двух углеводородов: декстропимарена (XCIX) 20,95% и абиетена (C) 79,05%.



Темп. кип. при 3 мм рт. ст., °C	Выход фракций, %	Элементарный анализ, %			Удельное вращение плоскости поляри- зации $[\alpha]_D^{20}$	Удельный вес d_4^{20}	Коэффициент пре- ломления n_D^{20}	Йодное число	Молекулярный вес	Количество двойных связей в углеводо- родах по Кауфману
		С	Н	сумма						
30—60	1,29	—	—	—	—	—	1,5080	172,19	—	—
60—100	2,85	—	—	—	0,0	0,9382	1,5121	172,97	175,0	1,19
100—114	4,04	—	—	—	0,0	0,9645	1,5257	170,74	192,00	1,29
114—122	4,37	87,93	11,65	99,58	0,0	0,9665	1,5279	165,83	222,66	1,45
122—126	10,31	88,32	11,51	99,83	0,0	0,9676	1,5290	161,20	231,99	1,47
126—129	5,97	88,31	11,34	99,68	+ 18,89	0,9685	1,5310	132,97	243,72	1,28
129—129	13,58	88,42	11,28	99,70	+ 16,42	0,9696	1,5322	118,41	259,74	1,21
129—129,2	11,34	—	—	—	+ 20,50	0,9713	1,5339	104,31	259,81	1,07
129,2—129,5	11,31	88,21	11,30	99,51	+ 23,33	0,9730	1,5349	68,83	262,56	0,71
129,5—131	3,73	87,52	11,11	98,63	+ 19,28	0,9749	1,5381	80,58	264,04	0,84
131—132	9,41	86,20	10,83	97,03	+ 19,95	0,9772	1,5416	86,97	274,84	0,94
132—135	15,53	85,69	10,09	95,78	+ 7,26	0,9824	1,5468	108,02	286,86	1,22
135—140	6,27	—	—	—	—	0,9913	1,5537	—	—	—

Соотношение углеводов (XCIX) и (C) оказалось при-
мерно таким же, какое наблюдается в исходной канифоли
между кислотами типа пимарана и абьетана.

Для декстропимарена (5-я фракция) найдено: d_4^{20} 0,9676,
 n_D^{20} 1,5290, С 88,32%, Н 11,52%, М 231,99 MR 73,84.

Для $C_{17}H_{28}$ вычислено: С 87,85%, Н 12,15%, М 232, MR 73,64.

Для абьетана (7-я фракция) найдено: d_4^{20} 0,9696, n_D^{20} 1,5322,
С 88,41%, Н 11,28%, М 259,74, MR 82,62.

Для $C_{19}H_{30}$ вычислено: С 88,30%, Н 11,70%, М 258,43, MR 82,41.

Б. А. Арбузов и А. Г. Хисматуллина [3] в 1961 г. при терми-
ческом разложении при 320—360°C аддукта абьетинового кис-
лоты с малеиновым ангидридом получили дегидроабьетиновую
кислоту и углеводороды с выходом 58,9% от теории. При хро-
матографировании смеси углеводов на окиси алюминия
были выделены два углеводорода:

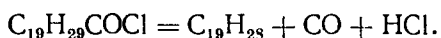
а биетин, составлявший 67,1% углеводородной фракции и
имевший темп. кип. 197—200°C (15—10 мм рт. ст.), d_4^{20} 0,9765,
 n_D^{20} 1,5342, $[\alpha]_D + 90,5^\circ$ (метанол), $[\alpha]_D + 92,1^\circ$ (бензол); макси-
мумы абсорбционного ультрафиолетового спектра 264 мμ при
 $\alpha = 3,4$ и 280 мμ при $\alpha = 3,3$;

второй углеводород, составлявший 28,9% углеводородной
фракции и показавший при титровании бромом присутствие од-
ной двойной связи, имел темп. кип. 194—197°C (15 мм рт. ст.),
 d_4^{20} 1,0345, n_D^{20} 1,5685, $[\alpha]_D + 33,5^\circ$ (бензол), $[\alpha]_D + 17,5^\circ$ (хлоро-
форм), максимумы поглощения абсорбционного ультрафиоле-
тового спектра 264 мμ при $\alpha = 3,8$ и 325 мμ при $\alpha = 2,7$. Если

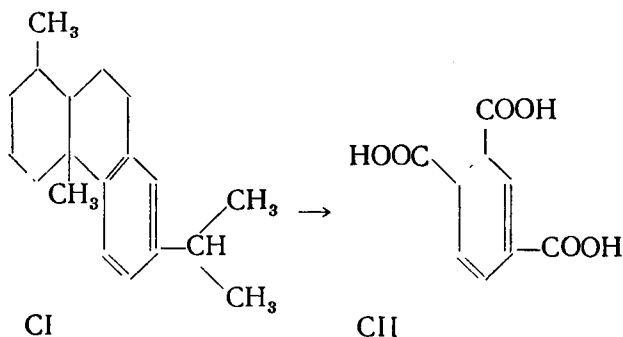
для абиетина состав выражается эмпирической формулой $C_{19}H_{28}$, то для нового углеводорода, несомненно имеющего ароматическое кольцо, состав будет выражаться эмпирической формулой $C_{19}H_{26}$.

Значительно раньше, в 1908 г., В. Шульце [43] произвел перегонку канифоли при атмосферном давлении, образовавшуюся смесь сульфировал, углеводороды разделил на две части: растворимые и нерастворимые в воде. Сульфопроизводные углеводородов, растворимых в воде и имевших ароматический характер, были окислены перекисью марганца в кислой среде. В продуктах реакции была найдена тримеллитовая кислота (CII).

С. Леви (1907 г.), А. Виртанен (1920 г.) и О. Аскан (1921 г.) [43] произвели перегонку хлорангидрида абиетиновой кислоты и получили дегидроабиетен. Именно С. Леви назвал его абиетином. Перегонка хлорангидрида абиетиновой кислоты шла согласно уравнению



О. Аскан получил сульфокислоту абиетина и на основе анализов этой сульфокислоты предложил формулу строения абиетина (CI). Исходя из этой формулы вполне закономерным является получение тримеллитовой кислоты (CII) при окислении сульфокислоты абиетина.



В. Н. Белов и С. Д. Кустова [20] провели синтез абиетина из абиетена без термического воздействия, которое не только вызывает процесс дегидрирования, но сопровождается и побочными реакциями. Авторы нашли, что при взаимодействии абиетена с N-бромсукцинимидом при нагревании выделяется бромоводород и образуется абиетин с темп. кип. 118—120°С при 0,1—0,2 мм рт. ст., d_4^{20} 0,9679, n_D^{20} 1,5339.

Физические константы абиетена и абиетина очень близки. Таблица физических констант обоих углеводородов дана в работе П. А. Боброва [43]. Приводим выборку из нее (табл. 38).

Таблица 38

Углеводород	Способ получения	Температура кипения, °С (давлением, мм рт. ст.)	Удельный вес d_4^{20}	Коэффициент преломления n_D^{20}	Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$	Элементарный анализ, %		Состав
						С	Н	
Абиетин	Из хлорангидрида абиетиновой кислоты, темп. перегонки 182—183° С	191—193	0,9740	—	+42,03	89,1	10,9	$C_{19}H_{28}$
Абиетен	Из канифоли перегонкой ее при 300° С	190—191	0,9640	1,5323	+91,3	88,2	11,2	$C_{18}H_{26}$

Если же процесс разложения канифоли вести при высоких температурах, порядка 500—700° С, и над катализаторами — медью, окисью алюминия, силикагелем и пр., то происходит крекинг канифоли. По данным лабораторных испытаний [23], выход отдельных продуктов крекинга был следующий: газов 29,5—52%, легких летучих веществ 11,5—22,5%, тяжелых масел, перегоняющихся выше 200° С, 21—41%.

В состав летучих веществ входят циклогексадиеновые (45%) и ароматические (55%) углеводороды; в состав ароматических: бензол (7,6%), толуол (13,0%), ксилол (13,5%), кумол и псевдокумол (9,5%), цимол (11,5%).

Таблица 39

Название углеводорода	Формула	Внешний вид	Темп. пл., °С	Темп. кип. °С при 10 мм рт. ст.	Удельный вес d_4^{20}	Коэффициент преломления n_D^{20}
Ретен	$C_{18}H_{18}$	Белые блестящие пластинки	98,5	208—210	—	—
Дигидроретен	$C_{18}H_{20}$	То же	64—65	188—190	—	—
Тетрагидроретен	$C_{18}H_{22}$	Светло-желтое масло	—	180—183	1,0057	1,56061
Гексагидроретен	$C_{18}H_{24}$	Окрашенное масло	—	175—177	0,9802	1,54705
Октогидроретен	$C_{18}H_{26}$	То же	—	163—165	0,9578	1,53023
Декагидроретен	$C_{18}H_{28}$	» »	—	155—158	0,9342	1,51502
Додекагидроретен	$C_{18}H_{30}$	» »	—	148—150	0,8985	1,48510

Тяжелые масла, перегоняющиеся выше 200°C, содержа нафталин, фенантрен, антрацен, ретен и его гидропроизводные. По гидроретену имеется специальное исследование А. Виртмана [43]. Физические константы гидроретененов приведены в табл. 39.

ФИХТЕЛИТОВОЕ МАСЛО. ФИХТЕЛИТ. РЕТЕН

Фихтелит — $C_{19}H_{34}$, темп. пл. 46,5°C, темп. кип. 355°C при 719 мм рт. ст., 235,6°C при 43 мм рт. ст., $[\alpha]_D^{20} 19,0^\circ$ С (в хлороформе), $d_4^{20} 0,93380$, $n_D^{20} 1,5052$. Растворим в хлороформе, лигроине, плохо в спирте. Ретен — $C_{18}H_{18}$, темп. пл. 100,5—101°C, темп. кип. 390°C при 760 мм рт. ст., 208—210°C при 10 мм рт. ст., 158—165°C при 0,2 мм рт. ст., пикрат, темп. пл. 124—125°C, стифнат, темп. пл. 141—142°C, производное с 1,3,5-тринитробензолом с темп. пл. 139°C, ретенхиноном темп. пл. 197—197,5°C.

Фихтелиновое масло, извлекаемое из глубинного осмол торфоразработок и из бурого угля, образовавшегося из сосновых лесов, уже продолжительное время привлекает внимание ученых.

Углеводород с темп. пл. 46,5°C и $[\alpha]_D + 18^\circ$ впервые выделил К. А. Бромейс в 1841 г. из осмол, найденного на дне болот Фихтельгебирге, в Баварии, отсюда и название — фихтелит.

Фихтелит в смеси с ретененом присутствует, большей частью в кристаллическом виде, между годичными кольцами окаменевшего дерева во многих образцах ископаемого осмол [125].

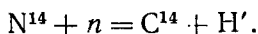
Препарат углеводорода, являвшегося по-видимому, ретененом с примесью фихтелинол, впервые был получен Д. Б. Троммсдорфом. Позднее более чистый ретен был выделен Кнауссом в 1858 г. из сухоперегонной смолы, а в 1861 г. Фрицше этот же углеводород получил из ископаемой смолы. Этот же исследователь доказал, что ретену соответствует эмпирическая формула $C_{18}H_{18}$ [43].

Известный интерес представляет работа А. И. Скригана [82, 83], который изучил несколько образцов фихтелинового масла полученного из глубинного осмол (табл. 40). Образец осмол 140000-летнего возраста был представлен автору сотрудниками Института геологии АН СССР. Он был извлечен из торфянико-риссвюрмского межледникового месторождения в обрыве второй надпойменной террасы левого берега реки Припяти, возле деревни Дорошевич Петриковского района Полесской области БССР.

Возраст исследованной автором древесины уточнялся радиоуглеродным методом. Этот метод основан на постепенном уменьшении в посмертный период в древесине радиоактивного изотопа

Возраст осмола в годах	Содержание компонентов, %					
	нераствори- мые в петро- лейном эфире	первичные смоляные кислоты	абieti- новая кислота	диспро- порциони- рованные кислоты	фихтелит	ретен
20	3,42	71,58	25,0	—	—	—
50	5,38	34,66	60,0	—	—	—
500	11,58	—	5,0	29,45	36,21	17,76
3000	2,84	—	—	21,31	51,22	24,70
140000	72,42	—	—	—	(27,58)	

топа C^{14} . Появление в древесине изотопа C^{14} связано с образованием в атмосфере радиоактивного углерода. Это происходит под влиянием космических лучей на реакционный изотоп азота N^{14} по реакции



В дереве в течение жизни происходят равновесные процессы аккумуляции и распада радиоуглерода. В ископаемой древесине идет только распад радиоактивного углерода. По остаточному количеству радиоактивного углерода C^{14} можно определить абсолютный возраст погребенной древесины в пределах 1000—250000 лет.

Во фракции углеводов (27,58%), выделенных из последнего образца (возраста 140 тыс. лет), найдено три компонента: ретен, фихтелит и ароматический углеводород с темп. пл. $121^\circ C$ (вероятно, 1-метилфенантрен).

Изучение состава фихтелитового масла, полученного из ископаемого осмола, добываемого на торфоразработках, показало, что смоляные кислоты, в результате тысячелетнего пребывания осмола в торфяных залежах, претерпевают процессы декарбоксилирования, дегидрирования и гидрирования [83] с образованием смеси фихтелита и ретена (шеерита).

Дегидрирование фихтелита при помощи серы, селена и в присутствии катализатора палладия, нанесенного на уголь, в лабораторных условиях приводит к ретену, что является доказательством связи, существующей между этими двумя углеводородами.

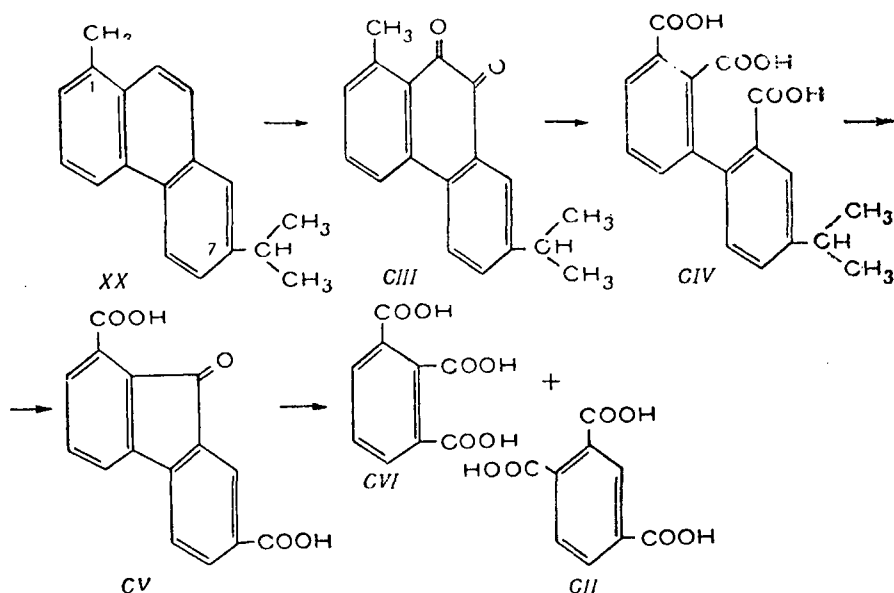
Метод дегидрогенизации, как уже отмечалось, имеет большое значение в химии смоляных кислот и других политерпенов, а ретен и его гомологи являются своеобразными метчиками, по которым познается структура этих веществ.

К тому времени, когда был проявлен большой интерес к химии смоляных кислот, структура ретена была известна. Многие

в структуре ретена было установлено Бомбергером и Хокером в 1885 г. [43]. Они прежде всего установили, что ретен является алкилпроизводным фенантрена и что центральное кольцо ретена при окислении превращается в хиноидное. Бахе в 1910 г. [43] путем окисления окончательно доказал строение ретена. При дальнейшем окислении ретенхинона (CIII) щелочным раствором перманганата в растворе пиридина он получил трехосновную кислоту (CIV). Так как еще раньше Бомбергером и Хокером было показано, что при окислении ретенхинона удаляется одна карбонильная группа и получается флюоренондикарбоновая кетокислота (CV), то трехосновная кислота, найденная Бахе, является промежуточным продуктом между ретенхиноном (CIII) и флюоренондикарбоновой кетокислотой (CV).

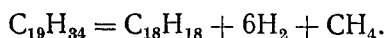
Далее Бахе показал, что флюоренондикарбоновая кетокислота (CV) при дальнейшем окислении щелочным раствором перманганата окисляется до гемимеллитовой (CVI) и тримеллитовой (CII) кислот.

Получение последних двух кислот показало места расположения метильной (1) и изопропильной (7) групп.

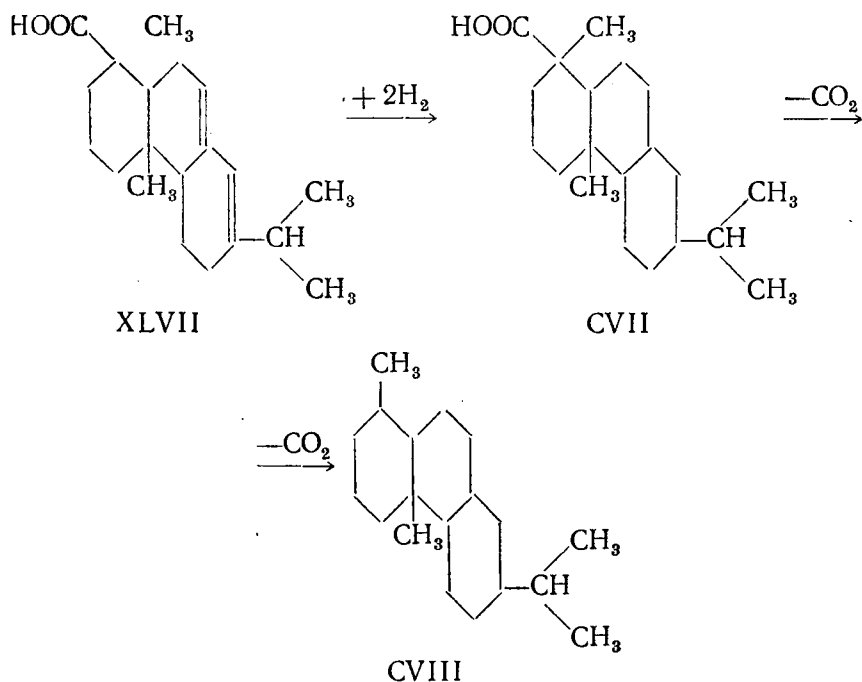


Чтобы доказать строение фихтелита, Л. Ружичка и Х. Вальдман [151] предприняли количественную дегидрогенизацию этого углеводорода с катализатором палладием, нанесенным на уголь при 330—370°С. Анализ газа, полученного

с 90%-ным выходом, указал присутствие в нем водорода и метана в соотношениях, отвечающих уравнению



Такое течение реакции является доказательством присутствия в молекуле метильной группы с третичной связью. Так как фихтелит образуется декарбоксилированием тетрагидроабетиновой кислоты (CVII) или другой смоляной кислоты с дальнейшим гидрированием, то фихтелиту можно приписать строение CVIII.



Промышленного применения ни фихтелит, ни ретен не получили, но если будет найден экономически выгодный путь переработки глубинного, болотного осмола, последний может найти широкое применение, прежде всего в производстве красителей фенантренового ряда.

Амины ретена общей формулы $C_{18}H_{17} - NHA \cdot HN - H_{17}C_{18}$ проверены как антиокислители для масел, каучука и т. д.

Сульфопроизводные ретена оказались хорошими увлажнителями и могут применяться в текстильном производстве.

При хлорировании ретена в растворе четыреххлористого углерода получают смесь изомеров, один из которых, именно 9- или 10-хлорретен, очень устойчив и испытан в качестве пластификатора при изготовлении этилцеллюлозных лаков.

Хлорированные сульфонаты ретена, хорошо растворяющиеся в воде с образованием пенистых растворов, могут быть использованы как флотореагенты.

Смесь хлорретенов различной степени хлорирования предлагалась в качестве смазочного масла для установок высокого давления, а также в качестве исходного сырья для производства лаков и изоляционных материалов [21].

ГЛАВА 8

ВАЖНЕЙШИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАНИФОЛИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

РЕЗИНАТЫ

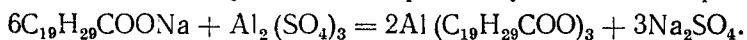
Недостатками канифоли для ряда ее потребителей являются ее сравнительно низкая температура размягчения, высокое кислотное число, недостаточная влагоустойчивость, мягкость, липкость, хрупкость, склонность к кристаллизации и легкая окисляемость на воздухе, сопровождающаяся изменением цвета. Поэтому канифоль в технике часто употребляется в виде производных: резинатов, эфиров, продуктов конденсации с ангидридами и альдегидами. В этих производных указанные недостатки канифоли в той или иной степени устраняются.

Канифольное мыло. При взаимодействии канифоли и едкого натра образуется резинат натрия — канифольное мыло $C_{19}H_{29}COONa$. Это аморфный гидрофильный продукт, легко образующий прозрачные коллоидные растворы в органических растворителях, хорошо растворяется в воде, растворяет жиры, обладает большой моющей способностью, хорошо мылится и пенится, размягчает мыла, изготовленные на основе твердых жиров, и способствует пенообразованию. Канифольное мыло является составной частью почти любого жирового мыла. В хозяйственных мылах количество его доходит до 40%, в туалетных — значительно меньше.

Резинаты натрия и калия применяются при проведении реакций полимеризации, протекающих в эмульсиях. Это особенно относится к производству синтетического каучука. Куйбышевский завод синтетического каучука выпускает концентрированное натриевое мыло в виде пасты, содержащей 70—80% канифольного мыла и соответствующее небольшое количество воды [103].

Канифольный клей. Канифольный клей для проклейки бумаги представляет собой пасту или сухой порошок, состоящий из сплава резината натрия и до 30% свободной канифоли. Чтобы при проклейке создать надлежащие условия, необходимо

в бумажную массу добавлять разбавленный до 2—5% раствор клея, так чтобы на бумаге осталось 0,5—3% клея от ее веса, и осаждают канифоль из раствора разбавленным до 0,7—1,2% раствором сернокислого глинозема, количество которого в бумаге должно быть равным 2,5—3,75% от веса бумаги. Кислые свойства сернокислого глинозема способствуют подкислению имеющегося в клее резината натрия. Осуществляется реакция



В результате эмульсия канифоли разрушается и канифоль коагулирует совместно с хлопьевидным осадком резината алюминия. На волокнах бумажной массы осаждаются тонкие, размером 1—4μ, частички канифоли и резината алюминия. При сушке бумажного полотна канифоль плавится и заклеивает поры бумаги, что препятствует быстрому проникновению водных растворов в толщу бумаги.

В литературе отмечено, что канифольный клей для проклейки бумаги, полученный в мягких условиях из канифоли, содержащей все исходные компоненты кислотной части живицы и не менее 30—35% левопимаровой кислоты, дает особо мелкие частицы клеевой суспензии, а следовательно, обладает повышенной проклеивающей способностью.

В целях сохранения надлежащих количеств левопимаровой кислоты А. И. Калниньш, Д. Я. Свикле, Я. Г. Зандерсон [39] предложили получать канифольный клей, нейтрализуя живицу едким натром или содой. При этом живицу растворяли в 40%-ном скипидаре и нейтрализовали при 80°С до содержания 0%, 15% и 26% свободных суммарных кислот 25-, 33- и 40%-ным раствором едкого натра и 25%-ным раствором соды.

Отгонка скипидара производилась сразу после нейтрализации смоляных кислот. При этом изомеризационных процессов почти не наблюдалось.

Были получены пасты клея с содержанием свободных смоляных кислот 0%, 15 и 26% и воды 25—40%. В пастах клея соответственно сохранялось 95, 85 и 75% левопимаровой кислоты по отношению к ее содержанию в исходной живице.

Результаты лабораторной проверки паст клея показали, что качество проклейки бумаги такое же, как и при проклейке обычным производственным канифольным клеем.

Пасты клея, полученные из живицы, могут найти применение не только для проклейки бумаги, но и в качестве добавки к мылам или служить исходным материалом для синтеза других продуктов.

Сиккативы. Сиккативы — резинаты тяжелых металлов, главным образом марганца, свинца и кобальта, используют, чтобы ускорить высыхание растительных масел, подобных льняному (тунгового, периллового). Они находят применение в красиль-

ной, малярной и печатной технике, а также в масляной живописи. Получают сиккативы обменным разложением щелочных солей смоляных кислот с растворами солей тяжелых металлов (метод осаждения), обработкой в растворителях и непосредственно из окислов тяжелых металлов сплавлением со смоляными кислотами.

Осажденные резинаты металлов образуются по реакции двойного обмена между водным раствором резината натрия и водорастворимой солью металла. Резинаты, получаемые в растворителях, образуются при кипячении раствора канифоли в углеводородах с реакционноспособным соединением металла. Плавленные резинаты металлов получают непосредственно сплавлением канифоли с ацетатом, гидроокисью, окисью или основным карбонатом металла.

Все сиккативы легко и без остатка растворяются при нагревании до 120—150°С в высыхающих маслах. Осажденные резинаты в отличие от плавленных растворяются даже без нагревания или при слабом нагревании.

При частичной нейтрализации живичной канифоли известью до кислотного числа 10—20 получается продукт, названный твердой канифолью. Раствор этой канифоли в керосине в соотношении 5:1 применяют в качестве дешевого лака.

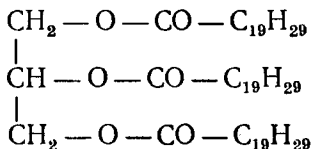
При частичной нейтрализации таллового масла 6—8% извести, растворении в сульфатном скипидаре и керосине в соотношении 2:1:1 получается продукт, который может быть заменителем олифы при покраске внутренних частей зданий, за исключением полов.

ЭФИРЫ КАНИФОЛИ

Смолы нейтрального характера — обязательная составная часть большинства лаков. Они придают твердость и блеск лаковой пленке.

При отсутствии экзотических смол — копалов все шире стали употреблять искусственные смолы. Хорошую лаковую пленку создают многие эфиры канифоли, такие, как глицериновый, этиленгликолевый, пентаэритритовый, глицеталевый и т. д. [43].

Глицериновый эфир канифоли. Наиболее широкое применение получил глицериновый эфир канифоли.



Технология получения глицеринового эфира канифоли заключается в следующем.

Канифоль загружают в плавильник и подогревают до 150°C . Затем температуру повышают до $200\text{--}210^{\circ}\text{C}$, и расплавленную канифоль подают в этерификатор, в котором создано пониженное давление; туда же постепенно добавляют глицерин до соотношения канифоли и глицерина в вес. ч. 100:12 (14). Далее температуру повышают до 280°C . При этой температуре происходит этерификация. Когда температура достигнет 300°C , отгоняется избыток глицерина и воды. Готовый эфир канифоли несколько охлаждают в смесителе, после чего разливают в тару. Производственный процесс длится 24,5 ч [29].

В 1952 г. А. Л. Далеvский, Е. М. Калинин и А. Ю. Пашкевич [43] предложили ускоренный метод получения глицеринового эфира канифоли. Горячую канифоль подают в этерификатор не из плавильника, а непосредственно из канифольно-скипидарного цеха. Далее процесс этерификации ведут в присутствии катализаторов — небольших количеств металлического цинка (0,01%) или окиси кальция (0,15%). При этом процесс этерификации сокращается с 14,5 до 5,5—6 ч, а весь производственный цикл — до 10 ч. Отгонка глицерина (для ускорения процесса и получения продукта более высокого качества) производится в вакууме.

Имеются сведения, что процесс получения эфира можно ускорить, увеличивая дозу катализатора — цинковой пыли (или окиси цинка) с 0,1% до 0,2—0,3% и повышая температуру реакции до 275°C . Чтобы глицерин не улетучивался, применяют воздушное охлаждение. Для отгонки остатков непрореагировавшего глицерина конечная температура повышается до 290°C . В последнем случае весь процесс этерификации протекает в течение часа.

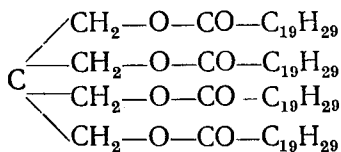
В результате взаимодействия глицерина и канифоли получается технический продукт, состоящий в основном из триглицеридов с примесью моноглицеридов. Он должен быть прозрачным, иметь кислотное число не более 13, температуру размягчения не ниже 70°C , зольность не более 0,15% и полностью раствориться в спиртобензольной смеси.¹

В Институте химии древесины разработан способ (Свikle Д. Я., Калниньш А. И., Сергеева В. Н.) получения эфиров канифоли непосредственно из живицы, минуя стадию предварительного извлечения канифоли [39]. На канифольных заводах живица, приготовленная обычным способом для варки канифоли, из отстойников сразу может подаваться в этерификатор и этерифицироваться при температуре $280\text{--}290^{\circ}\text{C}$ глицерином или другим многоатомным спиртом. Одновременно с процессом этерификации происходит отгонка скипидара.

¹ В некоторых случаях кислотное число эфира снижается до 5—10. В этом случае температура размягчения глицеринового эфира повышается до 85°C , а производственные потери увеличиваются.

Продолжительность реакции по этому методу значительно сокращается, качество получаемых эфиров, особенно цветность, улучшается. Качество получаемого скипидара не ухудшается.

Пентаэритритовый эфир канифоли. Пентаэритритовый эфир канифоли (пенталиновая смола) внешне похож на канифоль, но поверхность его более блестяща. Значительную часть продукта составляет полностью замещенный пентаэритритовый эфир абиеиновой и декстропимаровой кислот [43].



Процесс получения пентаэритритового эфира канифоли аналогичен процессу получения глицеринового эфира. На 100 ч канифоли берется 25 ч пентаэритрита. Температура реакции пентаэритрита с канифолью поддерживается обычно несколько выше, чем температура, при которой получается глицериновый эфир канифоли.

Продолжительность реакции при температуре 260—270° не превышает 7—8 ч. Цвет пентаэритритового эфира тот же, что и исходной канифоли. Кислотное число 20—25. Температура размягчения 85°С. Температура каплепадения 105°С. Гидроксильное число пентаэритрита на 5% меньше, чем глицерина,

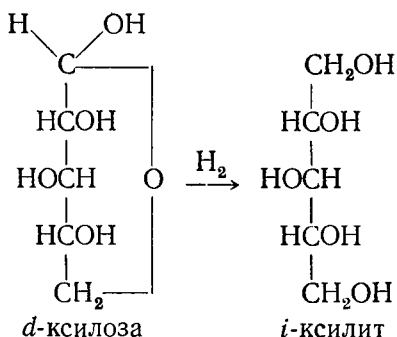
Таблица 41

Эфиры абиеиновой кислоты	Температура кипения, °С	Давление, мм рт. ст.	Удельный вес	Коэффициент рефракции
Метилловый	225—226	16	1,050	1,5344
Этиловый	204—207	4	1,032	1,5265
н-Пропиловый	237—240	4	1,015	1,5229
изо-Пропиловый	214—217	4	1,010	1,5200
н-Бутиловый	247—250	3	1,014	1,5192
изо-Бутиловый	222—225	4	1,008	1,5111
изо-Амиловый	254—257	4	1,001	1,5165
Аллиловый	282—285	5	1,024	1,5242
Фениловый	330—333	4	1,056	1,5384
Гексаниловый	229—302	4	1,061	1,5350
м-Толуиловый	310—313	5	1,039	—
α-Нафтиловый	290 (разлагается)	2	1,116	—
Терпинеоловый	310 (разлагается)	2	1,082	—
Бензиловый	294—297	4	1,036	1,5310

фактически оказывается еще меньше из-за примесей, содержащихся в товарном продукте. В связи с этим пентаэритрита необходимо брать больше.

Свойства некоторых других эфиров абиединовой кислоты показаны в табл. 41 [43].

Пентитовые и гекситовые эфиры канифоли. В настоящее время в Советском Союзе в промышленных количествах из хлопковой шелухи начали вырабатывать пятиатомный спирт ксилит, являющийся продуктом восстановления *d*-ксилозы:

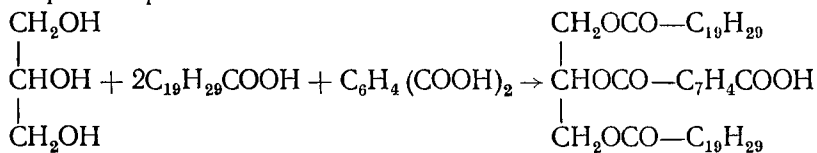


Выход ксилита составляет до 18% от веса сырья. Это белое кристаллическое вещество с температурой плавления 90°С. Процесс получения ксилитового эфира канифоли незначительно отличается от процесса получения пентаэритритового эфира. На 75 г канифоли берется 25 г ксилита. Температура реакции поднимается еще выше, чем для получения пентаэритритового эфира канифоли, и составляет 280—290°С. Время реакции также оказывается больше и составляет 15 ч. При этом получается продукт с кислотным числом 12—13. Применение катализаторов — окислов тяжелых металлов — уменьшает время реакции.

Ксилитовый эфир канифоли хорошо растворим в спирто-бензольной смеси и других органических растворителях, применяемых в лакокрасочной промышленности [84].

Ксилит (пентит) и сорбит (гексит) можно применять вместо глицерина. Эта замена в отдельных случаях может даже дать продукты лучшего качества. Большие возможности имеются для использования в этих же целях дульцита (гексита) — одного из самых дешевых многоатомных спиртов. Сырьем для его получения является древесина лиственницы, из которой извлекается 10—12% водорастворимого полисахарида арабогалактана. После гидролиза арабогалактана и восстановления гидролизата получается 97% спиртов (от арабогалактана) в основном дульцита, с примесью арабита.

Глифталевая смола. В масляных лаках часто применяется глифталевая смола, представляющая сложный эфир глицерина, канифоли и фталевой кислоты



или еще более сложный эфир глицерина, канифоли, фталевой и линолевой кислоты [84].

С тех пор как было открыто, что тунговое масло и эфир канифоли дают хорошие водоупорные лаки, их стали употреблять для покрытия корпусов кораблей, окраски палуб, окраски крыльев самолетов, приготовления изоляционных лаков, получения огнестойких и водонепроницаемых тканей, брезента и т. д.

Многоатомные эфиры канифоли часто вводят в лаки, полученные на основе нитроклетчатки, благодаря чему последние приобретают большую кроющую способность и блеск.

Если эфиры канифоли многоатомных спиртов — глицериновые, этиленгликолевые пентаэритритовые и другие — используются в качестве пленкообразователей для получения различных лаков, красок и эмалей, то эфиры одноатомных спиртов являются ценными пластификаторами пластмасс и служат заменителями растительных масел.

АМИНЫ

В Соединенных Штатах Америки налажено производство аминов канифоли. Их получают на основе обыкновенной канифоли, модифицированной канифоли и чистых смоляных кислот. Были получены технические абиетиламины, дегидро- и дигидро-абиетиламины и т. д. Эти амины были предложены в качестве эмульгаторов для воска, в качестве флотореагентов для флотации руд, для создания антикоррозионных составов, составов для пропитки бумаги, составов для размешивания пигментов. Амины канифоли могут быть использованы для регенерации каучука, в качестве инсектицидов, фунгисидов и гербицидов. При действии фенолов, особенно полихлорфенолов, на выше названные амины получают аминофенаты канифоли. Например, тетра-хлорфенат дегидроабиетиламина и пентахлорфенат гидрированной аминоканифоли являются сильно действующими фунгисидами.

ГИДРИРОВАННАЯ КАНИФОЛЬ

Наличие в смоляных кислотах двойных связей обуславливает их способность окисляться кислородом воздуха. Именно это свойство канифоли служит причиной низкого качества мыл, в состав которых входит значительное количество (до 40%)

натриевых солей смоляных кислот канифоли. При гидрировании канифоли эти недостатки устраняются, так как при этом возникают дигидро- и тетрагидроабиетиновая и дигидро- и тетрагидродекстропимаровая кислоты, количество двойных связей в смоляных кислотах уменьшается, следовательно, уменьшается количество центров окисления.

С. С. Малевская и Е. В. Казеева [43] произвели опыт окисления кислородом абиетиновой, левопимаровой, декстропимаровой и дигидроабиетиновой кислот в бензольном растворе. Установлено, что наиболее высокой окисляемостью обладает абиетиновая кислота, она присоединила 2 грамм-моля кислорода. Менее окислялась левопимаровая кислота, которая присоединила 1 грамм-моль кислорода. Декстропимаровая и дигидроабиетиновая кислоты показали большую стойкость к воздействию кислорода и практически не окислялись совершенно. Поэтому, даже ограничивая гидрирование до образования дигидропроизводных, можно получить канифоль, почти не изменяющуюся на воздухе.

Гидрирование до дигидропроизводных канифоли протекает легко, а до тетрагидропроизводных — с большим трудом. Поэтому на практике предпочитают вести гидрирование только до дигидропроизводных.

Выше уже упоминалось, что резинаты калия и натрия в последние годы стали в значительных количествах применять для получения синтетического и особенно дивинил-стирольного и бутадиен-стирольного каучука (СК). Калийное или натриевое канифольное мыло является хорошим эмульгатором при эмульсионной полимеризации. Каучук, полученный на этом эмульгаторе, по качеству лучше, чем полученный на некале, который представляет собой натриевые или калиевые соли сульфированных бутилнафталинов. Кроме того, некаль трудно отмывается от каучука даже теплой водой и отрицательно влияет на его свойства. При этом требуется сложная очистка промывных вод, поскольку биохимически некаль не окисляется. Применение канифольного эмульгатора не только улучшает некоторые свойства каучука, например повышает клейкость, обрабатываемость и другие физико-химические свойства, но и дает возможность оставлять значительную часть канифоли в каучуке до 5—6% в качестве активного наполнителя. Сточные воды, содержащие канифольное мыло, легко подвергаются биохимическому окислению, что обеспечивает полную их очистку [27].

Для приготовления канифольного эмульгатора натуральная канифоль не может быть использована, так как смоляные кислоты, имеющие сопряженную двойную связь, вызывают длительный индукционный период и нарушают нормальный полимеризационный процесс. Для устранения этого недостатка канифоль либо гидрируют, либо подвергают диспропорционированию.

Таблица 42

Смоляные кислоты	Выход полимера за 14 ч при 50° С, %		
	Хейс [и др.]	Азорлоза	Керра [и др.]
Левопимаровая	—	0	—
Неоабетиновая	—	0	—
Абетиновая	Следы	8	—
изо-Декстропимаровая	—	66	—
Дигидроабетиновая	71	71	58
Декстропимаровая	—	75	—
Дегидроабетиновая	80	79	78
Тетрагидроабетиновая	82	83	83
Дрезинат 731 (эталон)	—	—	65

Данные, приведенные в табл. 42 [72], подтверждают, что каталитическая активность натриевых мыл индивидуальных смоляных кислот, применявшихся в качестве эмульгаторов при получении бутадие-стирольных каучуков типа Джи-Ар-Эс, сильно варьирует и смоляные кислоты с сопряженными двойными связями реакцию полимеризации каучука практически не катализируют. Самые же высокие каталитические показатели дает тетрагидроабетиновая кислота.

В СССР первые работы по модифицированию канифоли с целью ее использования в приготовлении канифольного эмульгатора проводились на Воронежском заводе синтетического каучука, Воронежском жировом комбинате, во ВНИИСК и ВНИИнефтехим.

На Воронежском жировом комбинате принята следующая схема производства канифольного эмульгатора. Загруженная в плавитель сухая канифоль расплавляется глухим паром высокого давления и при температуре 180—200°С выдавливается азотом в автоклав для гидрогенизации. На загруженную горячую канифоль сначала пневмотранспортером подается катализатор, а после перемешивания через барботер поступает водород. Отработанный водород через каплеуловитель, каплеотбойники и поверхностный ороситель поступает на смеситель и компрессоры. Процесс гидрирования начинается тогда, когда температура поднимается до 230°С. Такая высокая температура создается паром высокого давления, пропускаемым по змеевикам автоклава. Порцию загруженного катализатора используют для гидрирования десяти партий или циклов. Время гидрирования не превышает 14 ч. Гидрированная канифоль выдавливается в омылитель на приготовленный раствор едкого калия, концентрация которого 400—410 мг/л и температура 90—

95°. После омыления и корректировки по щелочности (избыток 0,2 мг/л) канифольное мыло доводится до концентрации 17—20% от сухого вещества. Далее мыло перекачивается в отстойник, а затем на фильтр-пресс. Осветленное и отфильтрованное канифольное мыло используют как эмульгатор. Для получения 1 т гидрированной канифоли расходуют 1,125 т светлой канифоли высшего качества и 4—5 кг катализатора. Йодное число гидрированной канифоли не более 10, кислотное — не менее 160. В качестве катализатора вначале применяли формиат никеля, затем палладий [35].

В. И. Жильников (82) считает, что замена никелевого катализатора на палладиевый на угле БАУ-3 дала ряд существенных преимуществ: скорость реакции гидрирования увеличилась в 7—10 раз, скорость процесса декарбоксилирования смоляных кислот замедлилась почти в 5 раз, температура реакции гидрирования снизилась до 220°С и расход катализатора сократился в 300—320 раз. Поэтому, несмотря на высокую стоимость палладиевого катализатора, стоимость 1 т гидрированной канифоли, полученной с палладиевым катализатором, оказалась равной стоимости 1 т гидрированной канифоли, полученной с никелевым катализатором. Принятый способ гидрирования в отличие от других способов производился без применения давления [82].

М. С. Немцов и Ф. С. Шендерович [72] гидрировали под давлением живичную канифоль, содержавшую 61,5% кислот с сопряженными двойными связями и имевшую кислотное число 178. Это гидрирование проводилось с катализатором никель на кизельгуре в количестве 2% металла от веса канифоли. Было найдено, что только лишь при давлении водорода в 80 ата достигается присоединение одной молекулы водорода к молекуле смоляной кислоты, т. е. гидрирование идет до дигидропроизводных. При этом средняя температура реакции составляла 215°С, а продолжительность гидрирования 1 ч. В продуктах реакции найдено 1,5% остаточного количества кислот с сопряженными двойными связями и 8% продуктов декарбоксилирования. Следовательно, гидрирование под давлением позволило сократить время реакции и снизить температуру реакции. Меньше 2% никелевого катализатора авторы не рекомендуют брать, так как 1% катализатора отравляется каталитическими ядами, присутствующими в канифоли, которые необратимо блокируют активную поверхность катализатора.

И. И. Бардышев и Е. Б. Смирнова [82] предложили проводить перед гидрированием предварительное нагревание канифоли без катализатора при одновременном продувании ее водородом с целью удаления из канифоли летучих веществ, отравляющих катализатор. Они брали для гидрирования разные катализаторы: углемедный с содержанием никель — медь 1 : 5; никель из

формата 1:1; никель Реней — скелетный; никель на кизельгуре — гранулированный; никель на окиси хрома — гранулированный; палладий, осажденный в количестве 5% на активированном угле; палладий, осажденный на активированном угле в количестве 2% — гранулированный.

Более полное гидрирование при сравнительно небольшом количестве катализатора получено с палладиевым катализатором. Раздробленную канифоль загрузжали в автоклав и нагревали глухим паром до 200°С. Затем вводили палладий на активированном угле, 0,072% активного металла к весу канифоли.

После этого включали мешалку и подавали водород. Гидрирование канифоли до 1,2 моля поглощенного водорода на моль канифоли протекало в течение 4 ч. Одну порцию катализатора использовали повторно не менее чем в 10 циклах.

Все испытанные никелевые катализаторы вступали в химическое взаимодействие со смоляными кислотами, образуя окрашенные в зеленоватый цвет резинаты, которые снижали качество гидрированной канифоли. Палладиевые катализаторы с канифолью не взаимодействовали, к тому же в отличие от никеля палладий не увеличивает скорость реакции декарбоксилирования смоляных кислот. Кислотное число гидрированной канифоли понизилось только до 160°, температура размягчения повысилась с 68 до 72°С.

Существует и еще ряд аналогичных способов гидрирования канифоли; в последнее время применяют непрерывный процесс в кипящем слое катализатора. Гидрированная канифоль окрашена светлее обычной, не окисляется на воздухе и не изменяется под действием света, а также обладает меньшей хрупкостью. Вместе с тем она сохраняет кислотный характер и поэтому с успехом может быть применена не только для приготовления канифольного эмульгатора в производстве СК, но и для проклейки бумаги и в мыловарении. Найдет она применение в электротехнической и химической отраслях промышленности и послужит хорошим сырьем для синтеза высококачественных эфиров. Кроме того, гидрированная канифоль, длительно сохраняющая эластичность, используется в медицине для приготовления хирургических повязок.

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННАЯ КАНИФОЛЬ

В применении к абетиновой кислоте реакция диспропорционирования в присутствии катализатора протекает при довольно низкой температуре — ниже 250°С. В результате происходит перераспределение атомов водорода и образуется смесь дегидро-и дигидроабетиновой кислот, а в некоторых случаях и тетрагидроабетиновой кислоты. Основным компонентом диспропорционированной абетиновой кислоты является

дегидроабетиновая кислота. Смесь этих кислот почти так же устойчива к окислению, как и гидрированная канифоль.

М. С. Немцов и Ф. С. Шендерович [72] провели большое количество опытов по гидрированию и диспропорционированию канифоли и пришли к заключению, что качество продуктов, получаемых при том и другом процессах, с точки зрения применения с целью получения эмульгаторов для производства бутидиенстирольных каучуков, приблизительно одинаково.

Процесс гидрирования, помимо потребности в водороде и необходимости ведения его под высоким давлением, существенно осложняется большим тепловым эффектом реакции, что требует применения специальной реакционной аппаратуры с развитой поверхностью теплосъема.

Учитывая большую технологическую сложность процессов гидрирования по сравнению с диспропорционированием авторы рекомендуют в промышленных масштабах получать диспропорционированную канифоль.

В качестве катализатора диспропорционирования рекомендуется палладий, нанесенный на уголь БАУ-3. Количество катализатора составляет 2% от веса канифоли, при этом содержание активного металла составляет 0,036% от веса канифоли.

Всесоюзный научно-исследовательский институт СК (ВНИИСК) рекомендует следующий режим диспропорционирования канифоли: в автоклав из нержавеющей стали с мешалкой загружается канифоль и катализатор — палладиированный уголь в количестве 2%. Смесь нагревается при атмосферном давлении до 200°С в течение 5 ч. Кислотное число в диспропорционированной канифоли должно быть не менее 158, а содержание кислот, имеющих сопряженные двойные связи, не более 5% [72, 84].

Как и гидрированную, диспропорционированную канифоль используют для получения ряда производных: мыл (в качестве канифольного эмульгатора в производстве СК), резинатов тяжелых металлов, эфиров канифоли, спиртов, аминов. Эти производные имеют лучшие качества, чем аналогичные производные неизмененной канифоли.

Технико-экономические расчеты показали, что если при регенерации отработанного палладиевого катализатора будет извлекаться всего лишь 35% палладия от его израсходованного количества и что даже если считать палладий по заведомо завышенной цене 9 тыс. руб. за 1 кг, расходы по катализатору на 1 т гидрированной и диспропорционированной канифоли окажутся равны для никелевого и для палладиевого катализатора [72].

Диспропорционированная канифоль может быть применена в электротехнической, бумажной и мыловаренной отраслях промышленности, и в настоящее время налажен ее выпуск.

ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ КАНИФОЛИ С АНГИДРИДАМИ И АЛЬДЕГИДАМИ

Продукты конденсации канифоли с малеиновым ангидридом. Как уже упоминалось, хорошую лаковую пленку создают многие эфиры канифоли. Еще лучшую, не уступающую шеллачной, дают некоторые этерифицированные продукты конденсации канифоли.

Так, продукт конденсации малеинового ангидрида с глицериновым эфиром канифоли дает очень светоустойчивые пленки и совместные растворы с нитроцеллюлозой.

Для изготовления малеиновой смолы, модифицированной канифолью, процесс можно вести двумя путями: можно сначала получать исходную смолу, а затем разбавлять ее канифолью и этерифицировать глицерином, пентаэритритом или их смесью; можно также все исходные материалы ввести в реактор вместе со смолой, медленно повышая температуру до 280°C , и поддерживать ее такой до тех пор, пока этерификация не пройдет полностью.

Многоатомный спирт всегда берется в избытке по отношению к кислотным компонентам, если рассчитывать на грамм-эквиваленты. Так, применяют следующий рецепт: канифоли — 76,5%, или 0,225 г-экв., малеинового ангидрида 10,0%, или 0,204 г-экв. (итого кислот 0,429 г-экв.), глицерина 13,5%, или 0,439 г-экв. Следовательно, спиртовая часть взята с избытком в 0,01 г-экв. Все компоненты загружаются в реактор, где в течение 12 ч температуру поднимают до 260° , потом выдерживают продукт при этой температуре еще 12 ч. В конце процесса создают вакуум. Кислотное число смолы 28. Температура размягчения 140°C .

Если вместо живичной канифоли взять смесь, состоящую наполовину из живичной, наполовину из экстракционной канифоли, то полнота этерификации будет еще выше.

Вместо малеинового ангидрида можно применять малеиновую кислоту. Для получения смолы хорошего качества берут 95 кг малеиновой кислоты, 100 кг глицерина и 34 кг пентаэритрита. Смесь нагревают до 180°C , прибавляют 100 кг канифоли и медленно повышают температуру до 260° . Затем создают вакуум. Когда кислотное число достигнет 30, процесс заканчивают. Выход смолы 88%. Продолжительность процесса 12 — 15 ч. Температура размягчения смолы 125°C .

Чтобы получить растворимую в спирте малеиновую смолу, модифицированную канифолью, необходимо повысить процентное содержание малеинового ангидрида. Для получения 100 вес. ч. готового продукта требуется следующее соотношение компонентов: 9,5 вес. ч., или 0,028 г-экв. канифоли, 57 вес. ч., или 1,163 г-экв. малеинового ангидрида, 30 вес. ч., или

0,882 г-экв. пентаэритрита и 10 вес. ч., или 0,326 г-экв. глицерина. В этом рецепте кислотная часть составляет 1,191 г-экв., а спиртовая — 1,208 г-экв. Следовательно, спиртовая часть взята с избытком в 0,017 г-экв., как это и рекомендовалось выше.

Растворимые в спирте малеиново-канифольные эфиры, смешанные со спиртовыми растворами естественных смол и скомбинированные с этилцеллюлозой, имеют повышенную вязкость и способность более быстро высыхать и очень прочно прилипать к различным поверхностям. Поэтому такие смолы применяют для приготовления типографской краски. Типографские краски растворяются в гликоле. Гликолевый раствор обладает значительной водостойкостью, что предупреждает выпадение осадка в красках.

Иногда для реакции с малеиновым ангидридом используют не все смоляные кислоты, а только хорошо взаимодействующую с ним левопимаровую кислоту. Для этого применяют сосновую живицу.

А. Г. Соколов [88] предложил следующий способ комплексной переработки сосновой живицы. Часть перерабатываемой живицы разбавляют скипидаром до 50% его содержания в растворе, в раствор добавляют малеиновый ангидрид, 15—17% от веса смоляных кислот живицы. Образовавшийся аддукт левопимаровой кислоты отделяют, промывают скипидаром, а затем бензином. Его темп. пл. 222—224° С и кислотное число 270—278.

Аддукт левопимаровой кислоты или малеопимаровая кислота являются индивидуальным веществом со строго постоянными свойствами. Аддукт далее можно подвергнуть реакции этерификации со спиртами.

При получении малеопимаровой кислоты в живице реагирует только левопимаровая кислота. После удаления аддукта оставшиеся смоляные кислоты при отгонке скипидара дают обогащенную декстропимаровой кислотой и частично малеинизированную канифоль.

Оба продукта, и малеопимаровая кислота и малеинизированная канифоль, найдут широкое применение в промышленности.

Продукты конденсации канифоли с формальдегидом. Получение продуктов конденсации возможно осуществить взаимодействием канифоли со многими органическими соединениями, в частности с альдегидами алифатического ряда, например с формальдегидом.

Согласно Зильберману и Болотину [77], на 100 вес. ч. канифоли действуют 25 объемн. ч. 40%-ного формальдегида в присутствии $\frac{1}{10}$ вес. ч. концентрированной соляной кислоты. Операцию проводят при нагревании и перемешивании в течение 24 ч. Указанная смола имеет кислотное число 130 и может быть под-

вергнута этерификации глицерином. Этерифицированный продукт характеризуется кислотным числом 10—15, температурой размягчения 100—115° и полной растворимостью в маслах.

Альбертоли. Важными производными канифоли являются фенолальдегидные смолы, модифицированные эфирами канифоли-альбертоли. При совмещении этих смол с тунговым (китайским древесным) и др. маслами получают лаки, высыхающие примерно в течение 4 ч. В связи со способностью быстро высыхать эти масляно-смоляные лаки смогли конкурировать с занимающими в последнее время ведущее место нитроцеллюлозными лаками. Кроме того, лаки, изготовленные на основе альбертолей, и их лаковые краски обладают высокой стойкостью к действию атмосферных агентов, долговечностью, стойкостью к щелочам и кислотам.

Для получения альбертолей обычно фенолальдегидную смолу щелочной конденсации в стадии резолы добавляют к избытку жидкой канифоли, смесь нагревают до растворения, а затем проводят этерификацию так, как описано выше в разделе эфиров канифоли. Количество вводимой фенолальдегидной смолы составляет от 10 до 20%.

Альбертоль имеет температуру размягчения примерно на 50°С выше, чем соответствующий эфир канифоли [107].

Механизм реакции между канифолью и фенольной конденсатом все еще неясен. Некоторые исследователи считают, что происходит коллоидная дисперсия фенольной смолы в канифоли. Другие считают, что между метилолфенолом и эфиром канифоли протекает реакция присоединения [27].

В настоящее время имеются чистые фенолальдегидные смолы, растворимые в маслах. Они получают поликонденсацией замещенных *n*-фенолов с формальдегидом [107]. Краски, имеющие в своей основе альбертоли, растворенные в высыхающих маслах, задерживают обрастание ракушками днищ морских кораблей.

ПРОДУКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеризованная канифоль. У полимеризованной канифоли по сравнению с обыкновенной живичной улучшенные физико-химические свойства. Она значительно светлее, не кристаллизуется и не выкристаллизовывается из растворов, обладает меньшей непредельностью, а поэтому становится стабильной к окислению и, главное, соли натрия и калия полимеризованной канифоли находят применение в качестве эмульгатора в производстве синтетических каучуков, обеспечивая высокие свойства получаемого продукта, отвечающие требованиям авиационной и автотранспортной техники. Кроме того, полимеризо-

ванная канифоль применяется также в полиграфической, лакокрасочной промышленности и электротехнике.

Полимеризация канифоли [77] может проводиться в растворах бензина, бензола, толуола, четыреххлористого углерода и н-гексана в присутствии катализатора серной кислоты, фосфорной кислоты, четыреххлористого олова, двуххлористого цинка, трехфтористого бора, фтористого водорода и других галоидсодержащих соединений, активированных отбеливающих земель, таких, как фуллерова, бентонит, монтмориллонит, боксит.

В ЦНИЛХИ [82] И. И. Бардышевым, Е. Б. Смирновой, Е. Г. Полуйко и др. последний способ полимеризации канифоли был отработан детально. Технология процесса полимеризации канифоли на камеральной установке состояла в следующем. Бензиновый 50%-ный раствор канифоли при температуре 40°С контактировали в полимеризаторе в течение 7 ч с 80—85%-ной серной кислотой. Применяв эффективное перемешивающее устройство 250 об/мин, удалось сократить количество серной кислоты до 15% от веса исходной канифоли. По окончании процесса полимеризации полимеризат разбавляли в разбавителе бензином до концентрации канифоли 10—11%, отстаивали здесь же от окисленных смол и перекачивали в промывочную емкость, где горячей, 70—75°С водой, подсолненной 2—3% поваренной соли или сульфата натрия, отмывали от серной кислоты. Промытый полимеризат поступал в уварочный куб для отгонки из него бензина и уварки полимеризованной канифоли. Выход ее составлял 90—92%. Цвет канифоли марки I; кислотное число равнялось кислотному числу исходной канифоли и составляло 155—158 мг/г; йодное число 96—99 мг/г. Темп. размягчения полимеризованной канифоли на 20°С выше температуры размягчения исходной канифоли и в различных опытах составляла 95—99°С. Содержание неомыляемых веществ в полимеризованной канифоли несколько возросло и равнялось 8—10%. Вязкость 60%-ного толуольного раствора при 20°С равна у полимеризованной 35—40 сст, у исходной — 17—18 сст.

Отстоявшийся в разбавителе слой окисленных смоляных кислот, составлявший 8—10%, растворяли при перемешивании в бутанол-водной (1:1) среде. При этом в бутанольный раствор переходили смолы, а в водный — серная кислота. Промыв смолы бутанольного раствора от остатков серной кислоты, раствор подавали на отгонку растворителя и уварку окисленных смол. Содержание окисленных соединений в этой смоле составляло 30—50%; кислотное число 60—100; температура размягчения 70—90°С. Подобный продукт может найти применение в промышленности, например как заменитель так называемой абиетиновой смолы.

В качестве катализатора при полимеризации канифоли были также испытаны 96%-ный фтористый водород, 33%-ная плавни-

ковая кислота, фосфорная кислота и др. [108]. Канифоль при тщательном механическом перемешивании растворяли в бензине или бензоле в отношении 1 : 1. К исходной канифоли непрерывно добавляли катализатор до 20% по весу. Реакция полимеризации экзотермична, и в процессе реакции температура поднималась до 45°С. Продукт полимеризации извлекали растворителем и затем промывали горячей водой до полного удаления катализатора. Растворитель отгоняли, а оставшийся продукт высушивали. Наиболее интересные данные получены при полимеризации канифоли 96%-ным фтористым водородом. Время реакции в присутствии этого катализатора составляло 2 ч. Выход продукта 88,5—98,5%. Полимеризованная канифоль имела темп. пл. 143—151°С; темп. размягчения 104,5—119°С; молекулярный вес 475—670; йодное число 3,6—8,95; кислотное число 134—159; остаточное содержание кислот типа абиетиновой 13,9—16,4%.

Несколько более мягкий процесс полимеризации был разработан в Институте химии Уральского филиала АН СССР [82].

Процесс полимеризации канифоли в этом институте проводился в охлаждаемом стальном реакторе, снабженном мешалкой. Канифоль, растворенную в бензине БР-1 («Галоша») в соотношении 1 : 1 по весу, заливали в реактор и туда же подавали 96%-ный фтористый водород, 10—30% от веса канифоли. Фтористый водород подавали с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднялась выше 25—30°С. После того как все количество катализатора было введено в реактор, включали мешалку, 15 мин перемешивали, затем раствору 30 мин давали отстояться. Общая продолжительность всего процесса полимеризации в зависимости от количества использованного катализатора составляла от 1,5 до 3 ч. После отстаивания происходило четкое разделение продукта реакции на два слоя: верхний, содержащий раствор полимеризата в бензине, и нижний — раствор комплекса полимеризата с фтористым водородом во фтористом водороде.

Дальнейшая обработка продуктов, полученных после полимеризации, заключалась в отгонке фтористого водорода и растворителя от полимеризованной канифоли. Отгонку производили в железном кубе. С целью полного удаления растворителя и катализатора, а также разложения комплексов продукт реакции нагревали до 160—170°С. Фтористый водород в приемнике хорошо отслаивается от растворителя и снова может быть использован для полимеризации. В результате обработки экстракционной канифоли второго сорта получился с 97%-ным выходом продукт полимеризации. Физико-химические показатели и химический состав его показаны в табл. 43.

Средний мол. вес полимеризованной канифоли близок к 400. Если принять, что при полимеризации в основном образуется

Наименование показателей	Экстракционная канифоль 2-го сорта	Полимеризованная канифоль (экстрак- ционная)	Диспропорциониро- ванная на паллади- (живичная)
Удельный вес d_{20}^{20}	1,0755	1,0810	—
Температура размягчения, °С	54,0	92,0	—
» плавления °С	105,0	129,0	—
Молекулярный вес	330,0	400,0	405,0
Йодное число	133,2	33,0	43,5
Кислотное число	154,0	120,0	165,0
Число омыления	—	136,0	—
Абиетиновая кислота, %	33,8	12,0	3,2
Неомыляемые вещества, %	5,3	10,0	7,2
Смоляные и жирные кислоты, %	94,7	89,8	92,8

димер, то расчет показывает, что полимеризуется всего 21% смоляных кислот, содержащихся в канифоли.

Исходная экстракционная канифоль в среднем имеет 1,7 двойных связей на молекулу кислоты, а в полимеризованной канифоли с мол. весом 400, при йодном числе 33--0,47 двойных связей. Есть основания предполагать, что в присутствии фтористого водорода наряду с полимеризацией канифоли протекает процесс диспропорционирования водорода примерно в такой же степени, как и при диспропорционировании канифоли с палладиевым катализатором (см. табл. 43).

Основным продуктом полимеризации является димер абиетиновой кислоты. Но, как показывают лабораторные исследования, образуются также продукты диспропорционирования, такие, как кислоты дигидроабиетиновая в форме лактона и дегидроабиетиновая. Образование лактона сопровождается заметным уменьшением кислотного числа полимеризованной канифоли.

Строение димера абиетиновой кислоты не доказано, но можно предполагать, что при полимеризации протекает реакция, близкая происходящей при диеновом синтезе. При этом две молекулы абиетиновой кислоты соединяются через две углерод-углеродные связи по 8 и 9-му углеродным атомам.

При этерификации димера абиетиновой кислоты многоатомными спиртами (пентаэритритом) получают эфир с темп. размягчения 190°С, при этом в эфире димера сохраняются ценные свойства: относительно низкая вязкость и хорошая растворимость; а значения йодных и кислотных чисел становятся еще

ниже [43]. Эти свойства позволяют рекомендовать данный продукт для использования в полиграфической промышленности в электротехнике, электронике, радиотехнике, а также в специальных сортах смоляных основ красок и лаков.

Следует отметить, что налаживание производства полимеризованной канифоли откроет большие возможности для синтеза многочисленных производных на ее основе; кроме вышепоименованных эфиров, можно наладить производство аддуктов с малеиновым ангидридом и фумаровой кислотой и в свою очередь целой гаммы производных этих аддуктов и т. д.

Сополимеризация терпенов скипидара и смоляных кислот живицы с превращением ее в твердые смолы. В Уральском филиале АН СССР под руководством В. Г. Плюснина [82] проводили опыты по сополимеризации продуктов, входящих в живицу, под действием 96%-ного фтористого водорода.

Процесс сополимеризации проходил в охлаждаемом стальном реакторе, снабженном мешалкой. Живицу, растворенную в бензине БР-1 («Галоша») в соотношении 1:1 по весу, заливали в реактор, температуру смеси понижали до 10—12°С и после этого туда подавали 96%-ный фтористый водород в количестве 10% и более от веса живицы. В процессе внесения в реакционную массу катализатора температуру среды повышали до 20—23°С. После того как все количество катализатора было введено в реактор, включали мешалку, в течение 15 мин перемешивали, затем раствору давали 30 мин отстояться. Общая продолжительность всего процесса полимеризации составляла 3 ч. После отстаивания происходило четкое разделение продукта реакции на два слоя: верхний, содержащий раствор полимеризата в бензине, и нижний, представляющий собой раствор комплекса полимеризата с фтористым водородом во фтористом водороде. Отгонку катализатора и растворителя от полимеризата проводили отдельно из верхнего и нижнего слоев. С целью полного удаления растворителя и катализатора, а также разложения комплексов продукт реакции нагревали до 160—170°С. Остаток от перегонки — канифоль сливали в алюминиевый противень. Выход канифоли из верхнего слоя составлял 88,6, из нижнего — 3,8%. В результате обработки живицы 90%-ным фтористым водородом получался полностью полимеризованный твердый продукт. Этот продукт отличался от живичной канифоли пониженным кислотным числом и повышенным содержанием неомыляемых веществ. Удельный вес полимеризата равнялся 1.060; темп. размягчения 55°С; темп. плавления 79°С; молекулярный вес 303; йодное число 106 мг/г; кислотное число 138; содержание неомыляемых веществ 26,5%, содержание абиетиновой кислоты 20,2%.

При полимеризации живицы с большим количеством катализатора получается большее количество комплексных соединений

полимеризата с фтористым водородом. Так, при использовании 40% катализатора в нижнем слое получается 74,56% полимеризата. При этом реакция полимеризации идет глубже, повышается темп. размягчения полимеризата до 95°С; молекулярный вес повышается до 439, а количество абиетиновой кислоты снижается до 8,9%. Потери катализатора составляют только 0,3—0,5%.

Осуществление такого процесса на практике позволяет увеличить ресурсы канифольных продуктов. Выход канифоли от живицы повышается с 74% до 92,5%.

В настоящее время изучается область применения такого полимера, и, вероятно, его можно будет применять в кабельной промышленности, для проклейки бумаги и в лакокрасочной промышленности.

Получение политерпенов из скипидара. Для получения политерпенов могут быть использованы различные виды скипидаров: живичный или обеспиленный живичный, сухоперегонный или обеспиленный сухоперегонный, а также отдельные терпеновые углеводороды, например дипентен.

В качестве катализаторов ступенчатой полимеризации можно использовать сильные минеральные кислоты, хлориды металлов и активные глины, имеющие кислый характер, например, фуллерову землю и др. При использовании катализаторов ступенчатой полимеризации реакцию полимеризации можно остановить в основном на первой ступени — с получением димеров.

И. И. Бардышев, Х. А. Черчес, Ю. Н. Комшилов и Л. В. Шуляковская [82] поставили перед собой цель получить при полимеризации скипидара максимально возможное количество димеров. Для этой цели авторы использовали в качестве катализаторов фосфорный ангидрид и 70%-ную фосфорную кислоту. Реакцию полимеризации скипидара проводили в полимеризаторе из кислотоупорного материала, снабженном мешалкой, змеевиком для подогрева реакционной массы и обратным холодильником. Скипидар из мерника загружали в полимеризатор, а из другого мерника подавали фосфорную кислоту в количестве 0,5—1%. Если в качестве катализатора использовали фосфорный ангидрид, его загружали через специальный люк в количестве 2—2,5% от веса исходного скипидара. Реакционную смесь перемешивали мешалкой и нагревали глухим паром. К концу процесса температуру повышали до 190°С. Процесс полимеризации скипидара заканчивали через 2—4 ч при доведении кинематической вязкости реакционной смеси при температуре 190°С до 6—8 сст. Потом для торможения дальнейшей реакции реактор охлаждали до 50—60°С, подавая в змеевик холодную воду при работающей мешалке. Затем полимеризату давали отстояться в течение 15—30 мин и направляли во флорентину,

где от него отделяли фосфорную кислоту. Для удаления остатков фосфорной кислоты из полимеризата его сначала промывали 10—15%-ным раствором фосфата натрия, затем слабым раствором едкого натра и снова промывали раствором фосфата натрия. После промывки полимеризат подвергали ректификации. Ректификацию можно проводить при обыкновенном давлении. В результате полимеризации сухоперегонного скипидара в присутствии 2,5%-ного фосфорного ангидрида получают в основном дитерпены — около 80%, также более высокомолекулярные соединения — около 18%.

Дитерпены — светло-желтая вязкая жидкость, физические константы которой колеблются в пределах

n_D^{20} 1,4980—1,5260, d_4^{20} 0,9012—0,9280; $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$; кислотное число 0,035; темп. вспышки (по М. Пенскому) 126°C ; кинематическая вязкость при 100°C — 3,5 сст; молекулярный вес 234—276. Твердый остаток, около 18%, имел молекулярный вес 438.

В. Г. Плюснин и С. И. Черткова [82] изучали возможность полимеризации живичного скипидара до максимально возможного количества твердых продуктов. В качестве катализаторов испытывали 96%-ный фтористый водород, твердый хлористый алюминий, фтористый бор в растворе уксусной кислоты и технический алюмосиликатный. В результате было установлено, что при полимеризации с фтористым водородом получают наилучшие результаты. При полимеризации с хлористым алюминием 20% скипидара комплексно связалось с катализатором, а выход твердого полимера составил 31,0%. При использовании как алюмосиликата, так и фтористого бора получилось очень мало твердого полимера (соответственно 7,3—9,0) и большое количество димеров. Процесс полимеризации с 96%-ным фтористым водородом проводили в охлаждаемом стальном реакторе, снабженном мешалкой. Сначала в реактор вводили смесь бензина с темп. кип. $70\text{—}100^\circ\text{C}$ и фтористого водорода, затем постепенно подавали смесь бензина и скипидара с таким расчетом, чтобы температура в реакторе была не выше 30°C . Соотношение смешивающих жидкостей было следующее: скипидара и бензина 1:1 по весу, а фтористого водорода — 15% от веса скипидара. Половина бензина смешивалась со скипидаром, а вторая его половина — с катализатором. Реакция заканчивалась через 3 ч. Выгруженную из реактора реакцию массу подвергали разгонке при атмосферном давлении с целью разрушения комплекса полимеризата с фтористым водородом. В результате разгонки получали три фракции: первую с темп. кип. до 150°C , вторую $150\text{—}200^\circ\text{C}$ и третью, кипящую выше 200°C . Последнюю фракцию подвергали перегонке в вакууме при 3—4 мм. рт. ст. и отбирали продукты с темп. кип. до 240°C .

Остаток после перегонки при охлаждении затвердевал. Примерный состав полимеризатов скипидара: мономерные продукты 9,5, димеры 31,0, тримеры 9,5, тетрамеры 50,5%. Удельный вес тетрамера 0,9787, йодное число 38,6, темп. размягчения 68—69° С, молекулярный вес 534.

Димеры терпенов можно применять в качестве иммерсионных масел, пластификаторов, повышающих прочность, светостойкость, водостойкость пленкообразующих веществ, а также сиккативов, ускоряющих высыхание масляных лаков и красок. Качество политерпенового сиккатива улучшается, если его предварительно окислить кислородом воздуха или озоном. Твердые полимеры могут найти применение как заменители канифоли в резинотехнической промышленности, в частности в качестве мягчителей и пластификаторов для невулканизированного каучука. Они могут быть использованы также как высококачественные диэлектрики.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От автора	3
<i>Глава 1.</i> Сырье для канифольной промышленности	5
Развитие подсочного производства в СССР	5
Образование живицы и теория смолывыделения	16
Накопление физиологической смолы в сосновой древесине и ее состав	26
<i>Глава 2.</i> Канифоль и талловое масло. Их производство, состав и применение	35
Производство, состав и применение живичной канифоли	35
Производство, состав и применение экстракционной канифоли	38
Производство, состав и применение сульфатного мыла, сырого таллового масла и продуктов его переработки	42
Кристаллизация живичной канифоли и меры борьбы с ней	52
<i>Глава 3.</i> Состав кислотной части живицы и канифоли	54
Классификация смоляных кислот	54
Количественный анализ смоляных кислот в кислотной части живицы и канифоли	55
Хроматографический качественный и количественный анализ смесей смоляных кислот	63
<i>Глава 4.</i> Строение и свойства индивидуальных смоляных кислот живицы и канифоли	72
Установление общей структуры смоляных кислот типа абietана	72
Левопимаровая кислота	76
Палюстровая кислота	79
Неоабietиновая кислота	82
Абietиновая кислота	84
Декстропимаровая кислота	90
Изодекстропимаровая кислота	98
Сандаракопимаровая кислота	101
<i>Глава 5.</i> Строение и свойства смоляных кислот, получаемых из диспропорционированной канифоли	103
Дегидроабietиновая кислота	103
Дигидроабietиновые кислоты	106
Тетрагидроабietиновые кислоты и их пространственная изомерия	110
<i>Глава 6.</i> Строение и свойства продуктов аутооксидации смоляных кислот	116
Карибская кислота	124

Глава 7. Состав, строение и свойства продуктов декарбоксилирования и дегидрогенизации смоляных кислот	125
Канифольное масло. Абиетен и абиетин	125
Фихтелитовое масло, Фихтелит. Ретен	130
Глава 8. Важнейшие производные канифоли и их применение	135
Резинаты	135
Эфиры канифоли	137
Амины	141
Гидрированная канифоль	141
Диспропорционированная канифоль	145
Продукты конденсации канифоли с ангидридами и альдегидами	147
Продукты полимеризации	149
Литература	157