

单萜烯类的自动氧化

I. α -蒎烯的自动氧化*

龍康侯 罗允康

(化学系)

摘 要

我們比較了三氧化鉻，月桂酸錳，松香酸錳及活性二氧化錳作为引发剂对 α -蒎烯自氧化作用的效果。其中以活性二氧化錳为最佳（反应产物的水蒸汽挥发物中含氧化合物为59.3—64.9%），其次为月桂酸錳（34.9—37.7%）。通过对氧的吸收情况的观察，认为整个反应过程在所选择的实验条件下可区分为：在反应开始后30小时内为诱导期，而在此时间以后为链反应的增长期。在含氧产物中，馬鞭草烯醇与馬鞭草烯酮的比例均接近于1:2—3。

一 概 論

关于 α -蒎烯的自动氧化过程的研究在文献中的記載頗多。为了簡明起見，現將其主要者表列于后：

表一 α -蒎烯的自动氧化及其产物。

原 料	方 法	产 物	文 献
树脂化松节油	水蒸汽蒸馏	馬鞭草烯醇及馬鞭草烯酮	Blumann及Zeitschel [1]
α -蒎烯	O ₂ , 胶态錳为催化剂。	馬鞭草烯醇及馬鞭草烯酮	H. Wienhaus及P. Schuum [2]

* 1964年10月4日收到。本文曾于1964年7月在广东省化学化工学会年会中报告过。

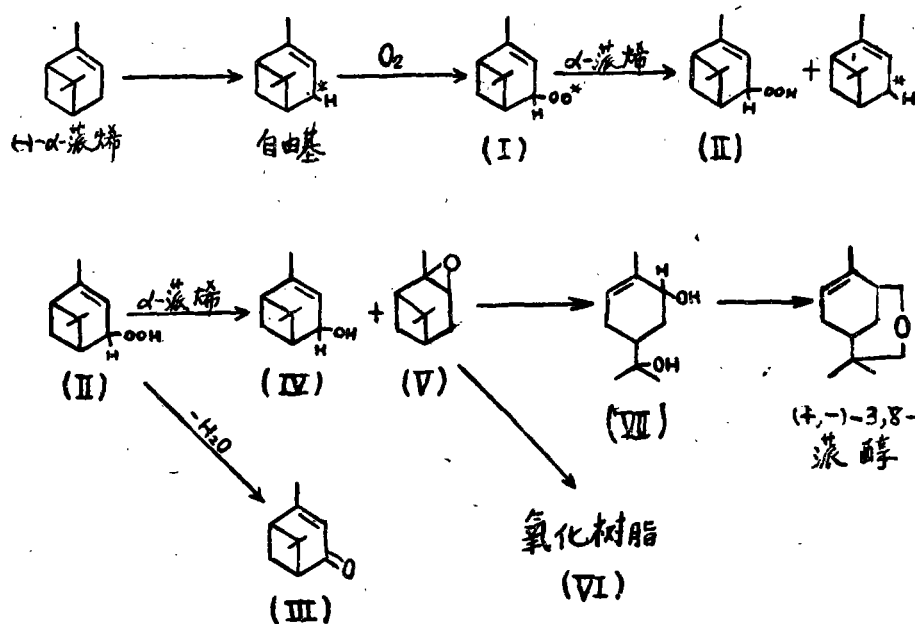
α -蒎烯	O ₂ , 用铅, 钴及锰的脂肪酸盐为引发剂(认为油酸盐最活泼)	馬鞭草烯氢过氧化物, 馬鞭草烯醇, 馬鞭草烯酮等。	[3] K. Suzuki
α -蒎烯或松节油	O ₂ , 金属氧化物。	—	[4] K. Suzuki
α -蒎烯	O ₂ , 酞花菁镍(Nickel phthalocyanine)作引发剂, 80°C, 30-50小时。	馬鞭草烯酮, 40-50%	[5] Ch. Paquot
α -蒎烯	O ₂ , 用5%CrO ₃ 作引发剂, 在常温及常压下。	馬鞭草烯酮, 34%, b ₁₄₈₀₋₁₀₅ , [α] _D + 135° (无溶剂)	[6] M. Badoche
α -蒎烯	O ₂ , 无引发剂无光, 在100°C时反应。	反-馬鞭草烯醇 16% 馬鞭草烯酮 9% 反-松香芹醇 8% α -蒎烯氧化物 13%	[7] R. N. Moore
α -蒎烯	O ₂ , 用1%引发剂(以乙酸钴, 丁酸钴, 硬脂酸钴丁酸锰, 及硬脂酸锰为最活泼), 60°C反应5小时,	α -蒎烯氢过氧化物, α -蒎烯过氧化物, 30-50%	[8] B. B. Eroфеев
α -蒎烯, [α] + 49.20°	O ₂ , 用1%松香酸钴作引发剂, 反应48小时。	馬鞭草烯醇 22% [α] + 72.35°; 馬鞭草烯酮 16% [α] _D + 259.23°	[9] J. A. Retamar
α -蒎烯 [α] - 45.80°	同 上	馬鞭草烯酮, [α] - 231.50°	[9] J. A. Retamar
α -蒎烯	空气, 漫射日光, 放置数星期。	氧化蒎烯 30%。	G. O. Schenck, H. Eggert, W. Denk [10]
α -蒎烯	O ₂ , 水銀灯照射亚加甲基蓝于异丙醇中作用60小时。	反-松香芹氢过氧化物(transpinocarveyl hydroperoxide).	同 上

从表中可以综合为下列三种情况:

I. . 引发的自动氧化过程——在漫射光, 引发剂(某些金属氧化物, 脂肪酸

盐或其它约0.5—5%)的引发下,使氧或空气与 α -蒎烯或松节油在常压及常温或稍许加温(至60—70°C)的条件下进行几小时至几日的自氧化过程中所得的最后产物主要是马鞭草烯醇,马鞭草烯酮,氧化 α -蒎烯及松香芹醇(Pinocarveol)等。各种反应产物的含量随着反应条件的不同有所变异;氧化产物的总量约为30—50%,其中还包括着相当大量的树脂化物质。未起变化的 α -蒎烯约占一半以上。

大家认为在这样的引发自动氧化过程中,正象在氢化芳香族化合物的情况中一样,氧所进攻的并非 α -蒎烯中的双键,而是与其相邻的亚甲基。其结果是形成一种氢过氧化物。这是一个由自由基所引发的反应,其中 α -亚甲基上的一个氢原子解开,而使分子的氧加成上去。这种加成产物——蒎烯自由基(I)再与第二个蒎烯分子反应,即形成一种氢过氧化物——(一)-马鞭草烯氢过氧化物(Verbenyl hydroperoxide)(II)和一个新的自由基,并使反应按照链反应的方式继续进行。马鞭草烯氢过氧化物经脱水后即变成(一)-马鞭草烯酮(III),并将另外的蒎烯分子氧化即转变为(一)-马鞭草烯醇(IV)及(一)-氧化蒎烯(V)。氧化蒎烯极易水解为蒎醇水合物(Sobrerol)(VII)或在无水时形成氧化树脂(VI)。可用下式表明之:^[11]



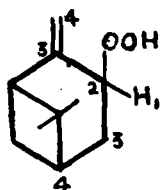
这种反应机理由所分离出的反应产物得到了充分的证明。K. Suzuki^[3]及B. B. Ерофеев^[8]等也分离出氢过氧化物并指出了 α -蒎烯的自氧化成为马鞭草烯醇及蒎醇水合物的过程是立体专一性的。

B. B. Ерофеев^[8]对于 α -蒎烯的自氧化过程进行了动力学的研究,得出了自氧

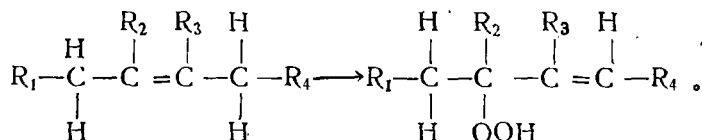
化速度与引发剂浓度，引发剂的组成，引发剂本身在过程中可能发生的变化之间的依赖关系，并认为两个自由基的复合是链反应终止的过程。他认为自由基可按下列一些方式进行复合：

1. $R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$;
2. $R\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow RO_2-R$;
3. $RO_2\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow RO_4R$.

在实验过程中，他也分离出一种 α -蒎烯的过氧化物。



Ⅰ. α -蒎烯的光敏化自动氧化过程 (photo-sensitized Autoxidation)—G. O. Schenck^[10]使 α -蒎烯与氧在水银灯照射及加入少量的亚甲基蓝的条件下反应得到了松香芹氢过氧化物：这里氧所进攻的是双键上的一个碳原子，接着“丙烯位”上的一个氢原子迁移于氧原子上并同时使双键移位：



他认为与Ⅰ的光——引发的过程不同，这里是一个真正的光化学反应过程。

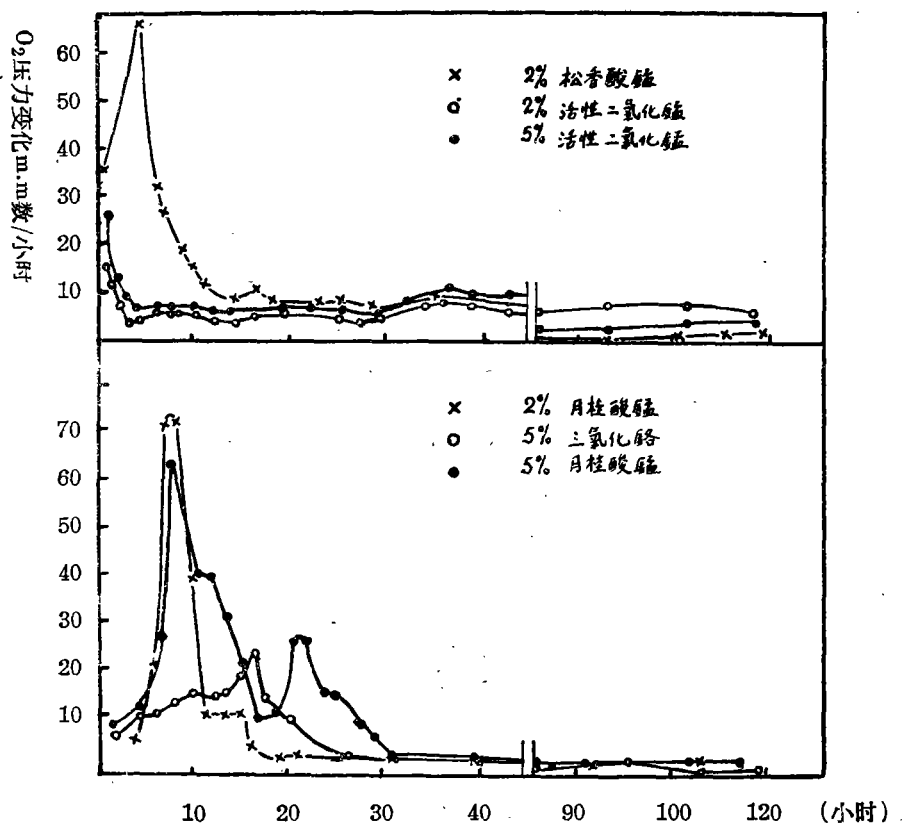
Ⅲ. α -蒎烯的自动催化自动氧化过程 (Autocatalyzed Autoxidation)—R. N. Moore^[7]使 α -蒎烯与氧在无光及无催化剂的条件下在100°C时反应，并将生成的氢过氧化物用亚硫酸钠还原。所得的产物是马鞭草烯醇，马鞭草烯酮，氧化 α -蒎烯，反-松香芹醇，反-香芹醇及 α -桃金娘烯醛 (α -myrtenal) 等。这是一个强烈的放热反应，过氧化物的聚积较慢。

这里我们所研究的是 α -蒎烯在引发剂影响下的自氧化过程。所采用的引发剂为1-5%的活性二氧化锰，月桂酸锰，松香酸锰及三氧化铬。我们的研究目的是想寻求一种适当的引发剂及适当的反应条件，以期获得较高产量的马鞭草烯酮及马鞭草烯醇，为合成薄荷脑开辟一条新的途径。关于这点，在文献中近年来虽有一些报导^[11]，但不够详细，且多系专利。我们是将反应在室温下，在轻微过压(100~250m.m.过压)的氧气流中及在不断的摇荡下(至多120小时)进行的。得到了两种主要产物——马鞭草烯醇及马鞭草烯酮，并进行了分离提纯及鉴定的工作。工作只是一个开端，因而在反应条件上摸索得还不够，积累的数据还不算多。根据初步结果，认为所采用的活性二氧化锰及月桂酸锰的引发能力与文献中所载的其它引发剂相比，还不算差，特别是活性二氧化锰更有其优越之处。所得氧化产物的产量也达到了文献上所记载的水平(约40%)。

二 实验部分

I 反应方法。

α -蒎烯(沸点 $156-7^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25}1.4640$, $d_4^{20}0.8563$, $(\alpha)_D^{18}-18.90^{\circ}$) 95.2克, 分别与2%与5%引发剂(所采用过的有三氧化铬, 月桂酸锰, 活性二氧化锰, 松香酸锰)混合于500毫升小口试剂瓶中并连续震荡120小时。反应是在密闭系统中与室温下进行的。在反应前先通入氧气将系统中的空气排去, 然后再封闭整个系统(其中连接有一个水银压力计)并继续灌入氧气使系统内的压力超过大气压约200~250毫米汞柱的高度。在反应过程中, 当氧气因被吸收而使系统内的压力降至100毫米汞柱高度时, 立即补充氧气使在整个反应过程中系统内的氧气压力均维持在超过大气压100—200毫米汞柱高的压力范围内。在反应开始后的24小时内每隔2小时记录一次系统内的压力变化, 在以后则4—5小时记录一次直到反应终止。有关氧气的吸收情况见图1(图中是以小时作横坐标而以每小时的压力变化的毫米数为纵坐标)。



图一 各种引发剂在反应过程中对氧的吸收的影响

为了了解在反应过程中的氧化反应进行的情况,在反应后第48小时,96小时与120小时分别抽样测定其氢过氧化物含量(方法见后)其结果见表1。

待反应完毕后,滤去引发剂,并进行水蒸汽蒸馏。分出油层后用无水硫酸钠干燥并称重,其水溶液部分用乙醚萃取三次。将乙醚萃取液合并后干燥,并在减压下除去溶剂。其结果见表2。

在反应过程中,不同引发剂在颜色上产生了变化。对于月桂酸锰,在反应开始后4—5小时内由白色转为棕黑色,但在第72小时左右则又从黑色转为白色。三氧化铬在反应后4—5小时内则从暗红色转为黑色。

松香酸锰当其用量为5%时则颜色无变化,但用量为2%时则在反应16小时后颜色开始变浅,而在52小时左右则完全变为白色。过氧化镍则在反应过程中由黑色逐渐变为绿色,在24小时后则完全转为绿色并使反应液也转为绿色^[12]。至于活性二氧化锰则未曾观察到有何颜色的改变。

II. 反应产物中馬鞭草烯醇与馬鞭草烯酮的分离^[1]。

将上述水蒸汽挥发物(乙醚萃取物也合并于其中)在60毫米汞柱下蒸去未反应的 α -蒎烯,并截取 b_{10} 80—100°C馏份(主要是馬鞭草烯酮与馬鞭草烯醇的混合物)。由各种引发剂及其不同用量所得此馏份的量的结果见表3。

将 b_{10} 80—100°C馏份与亚硫酸钠,碳酸氢钠及水按照1:1.2:0.9:7.8的重量比例混合,在室温中振荡72小时,反应后加入乙醚以萃取不与亚硫酸钠反应的物质(共萃取4次)。合并乙醚萃取液,干燥。在减压下除去乙醚后截取 b_{10} 91—96°C馏份,便得馬鞭草烯醇,它的对——硝基苯甲酸酯,熔点98.6—99°C(EtOH),
 n_D^{20} 1.4901—1.4940, d_{20}^{20} 0.9741—0.9783, $[\alpha]_D -24.20^\circ \sim -41.25^\circ$ 。

经乙醚萃取过的亚硫酸钠溶液加入无水碳酸钠至饱和,进行水蒸汽蒸馏,使再形成馬鞭草烯酮。将水蒸汽蒸馏液用乙醚萃取4次,并将各次合并后的乙醚萃取液用无水硫酸钠干燥。在减压下除去乙醚并截取 b_{14} 104—5°C馏份,便得馬鞭草烯酮,
 n_D^{25} 1.4906—1.4943, d_{20}^{20} 0.9790—0.9895, $[\alpha]_D -98.28^\circ \sim -115.60^\circ$, 缩氨基脒,熔点203°C(MeOH)(分解); 2,4-二硝基苯脞,熔点124—125°C(EtOH)。

在各种引发剂及其不同用量的情况下,其反应产物中馬鞭草烯醇及馬鞭草烯酮所占的比例见表4。

III. 氢过氧化物含量的测定^[13]。

用移液管取出5毫升反应液,加入1克无水硫酸钠以干燥之。用离心法除去引发剂及干燥剂后,准确地称取约1克样品于250毫升碘瓶中,加入10毫升醋酸酐与2克碘化钾。置放10分钟后,加入70毫升水并激烈震荡半分钟。用标准0.1N硫代硫酸钠溶液滴定,以淀粉液作指示剂,计算如下:

$$\text{氢过氧化物}\% = \frac{V \times N \times 0.0084 \times 100}{W}$$

V = 消耗标准硫代硫酸钠的体积 (毫升计)

N = 标准硫代硫酸钠的当量浓度。

W = 样品重量 (克)

0.0084 = α -萜烯氢过氧化物的当量。

IV. 引发剂的制备:

1. 三氧化铬——A.R 级试剂, 用时磨碎并在干燥器中干燥。

2. 月桂酸锰——将月桂酸钠配成 5% 水溶液, 在不断搅拌下慢慢加入按计算量配成的 10% 硫酸锰溶液。当所生成的白色月桂酸锰沉淀使溶液变得太稠厚时, 可加入适量的水稀释之。滤出沉淀并洗涤至无硫酸根离子为止。抽干后, 在真空干燥器中用固体氢氧化钠干燥即得白色而且很轻的粉末。

3. 活性二氧化锰^[14]——将 1110 克含有四个结晶水的硫酸锰溶于 1.5 升水中所制成的溶液和 1170 毫升 40% 氢氧化钠溶液在一小时内同时加到 85°C 并急剧搅拌着的由 960 克高锰酸钾和 6 升水所制成的溶液中。在整个过程中温度保持 85°C \pm 2°C。反应开始后立即有棕色二氧化锰沉淀析出。当将硫酸锰溶液及氢氧化钠溶液加完后, 继续在 85°C 加热搅拌一小时。用玻璃漏斗趁热抽滤, 并用热水洗到无高锰酸钾的颜色为止。抽干后, 在烘箱中 110°C 烘干, 捣碎, 并继续烘 10—12 小时。储于瓶中并封好, 在每次应用前再在 110°C 烘 2 小时。

4. 松香酸锰——将松香酸用适量 95% 乙醇溶解, 加入计算量的 5% 氢氧化钠水溶液后并用水稀释到其体积的两倍。在不断搅拌下慢慢加入按计算量配成的 5% 硫酸锰水溶液。滤出沉淀, 洗至无硫酸根离子, 并在真空中用固体氢氧化钠干燥, 它是浅棕色而且很轻的粉末。

三 结果与讨论

1. 从图 1 表明了所采用的四种引发剂均大致在开始反应后 20—30 小时内便趋于较稳定的吸收。但对于不同种类的引发剂, 最大吸收的位置与吸收的速度均有所不同, 如月桂酸锰与松香酸锰及月桂酸锰与

表 1 在自氧化过程中氢过氧化物含量的变化

引发剂		氢过氧化物 %		
种类	用量 %	48小时	96小时	120小时
三氧化铬	5	3.26	0.97	1.72
	2	2.53	3.28	4.16
月桂酸锰	5	0.60	2.04	3.10
	2	1.96	2.80	4.99
活性 二氧化锰	5	5.27	5.24	5.23
	2	5.09	5.64	4.85
	5*	4.15	—	—
松香酸锰	2*	3.96	—	—
	5	0.20	0.20	0.21
	2	4.41	4.17	4.60

* 此二实验停止于 48 小时; 在 24 小时后测定其过氧化物% 当引发剂用量为 5% 时氢过氧化物为 3.45%; 在 2% 时氢过氧化物为 3.64%。

三氧化鉻，或者甚至在吸收情況上有根本的差別，如活性二氧化錳，它在反應開始後對氧並未呈現出最大的吸收而且在10小時後便趨於較穩定的吸收，同時與其它三種引發劑比較，在以後的反應過程中均以較大的吸收率進行。

對整個反應過程來說，認為可以這樣地區分：即反應在開始後20—30小時內，基本上是誘導期而在以後則可認為是鏈反應的增長期。關於這一點亦可以從氫過氧化物含量與水蒸汽揮發物中含氧化合物的含量之間的不平行關係加以說明（見表1與表3）。例如，用活性二氧化錳作引發劑，如將反應於48小時後停止時，則其氫過氧化物值達到4%，但水蒸汽揮發物中含氧化合物的百分率仍然是低的，但水蒸汽不揮發物含量亦相應地降低（見表2）。可是不論那一種引發劑，在反應120小時後其不揮發物含量總是在20%到25%左右。

表2 反應產物經水蒸汽蒸餾的結果。

引發劑		除去引發劑 後反應物重 (克)	水蒸汽揮發物		水蒸汽不揮發物	
種類	用量%		(克)	所占%	(克)	所占%
三氧化鉻	5	90.0	80.0	89.0	10.5	11.7
	2	90.5	82.4	91.0	10.0	11.1
月桂酸錳	5	90.0	58.3	64.8	20.3	22.6
	2	89.0	66.7	75.0	19.8	22.2
活 性 二氧化錳	5	74.4	49.9	67.1	18.0	24.2
	2	81.5	57.4	70.5	21.2	25.8
	5*	83.3	73.1	87.7	6.7	8.0
	2*	83.0	76.6	92.3	3.1	3.7
松香酸錳	5	66.7	62.4	93.6	2.5	3.8
	2	87.3	61.5	70.4	17.1	19.6

* 此二實驗反應在48小時停止，其餘均反應120小時。

2. 由於轉化率中所計及的包含有難以利用的且不為水蒸汽所揮發的物質，因而在評價每個引發劑的真正效率時應以產率及水蒸汽揮發物中含氧化合物所占的百分比同時加以考慮；即一個好的引發劑在這兩方面均要表現出有較高的數值。

在本實驗中，我們發現活性二氧化錳的效果較好（按 Б.В.Ерофеев^[8] 的結果，所用未經活化的普通二氧化錳的效果甚差）。用活性二氧化錳經120小時反應後雖然在產率上不甚突出（38—40%），但在水蒸汽揮發物中的含氧化合物含量

上与其它引发剂比较是最高的(59—65%) (见表3)。反之,对于只反应了48小时(以活性二氧化锰作引发剂)的实验,虽然其产率较高(由于水蒸汽不挥发物的含量低的缘故),但是水蒸汽挥发物中的含氧化合物的百分比是很低的。这点说明它的氧化深度仍然是不够的。

表3 α -蒎烯的转化率,主产物(馬鞭草烯醇及馬鞭草烯酮)的产率,以及反应产物中水蒸汽挥发部分的含氧化合物百分率。

引 发 剂 种 类	用 量 %	α -蒎烯	主 馏 份	100°/10	蒸 馏	α -蒎烯轉	主产物	水蒸汽挥发
		回 收 (克)	80—100°/10 (克)	以 上 馏 份 (克)	残 留 物 (克)	化 率 [1] (%)	产 率 [2] (%)	物 中 含 氧 化 合 物 [3] (%)
三氧化鉻	5	68.9	8.1	—	1.3	25.4	38.4	19.0
	2	72.6	8.2	—	1.1	19.8	45.8	11.8
月桂酸錳	5	38.0	24.2	0.5	4.1	57.8	46.5	34.9
	2	41.6	14.9	1.6	3.2	53.3	31.4	37.7
活 性 二 氧 化 錳	5	17.5	21.8	2.8	1.7	76.5	38.4	64.9
	2	23.4	23.1	1.8	2.4	71.3	39.8	59.3
	5*	57.8	11.5	—	1.1	30.6	45.1	20.9
	2*	67.2	7.1	—	1.3	19.1	44.9	12.3
松 香 酸 錳	5	59.7	2.9	—	—	10.5	41.4	4.4
	2	40.4	13.9	0.9	2.8	53.7	29.0	34.3

* 此二实验反应在48小时停止,其余均反应120小时。

$$\text{注[1] } \alpha\text{-蒎烯转化率\%} = \frac{\text{除去引发剂后反应物重量} - \alpha\text{-蒎烯回收重量}}{\text{除去引发剂后反应物重量}} \times 100$$

$$\text{[2] 主产物产率\%} = \frac{\text{主馏份量}}{\text{除去引发剂后反应物重量} - \alpha\text{-蒎烯回收重量}} \times 100$$

$$\text{[3] 水蒸汽挥发中含氧化合物\%} = 100 - \frac{\alpha\text{-蒎烯回收重量}}{\text{水蒸汽挥发物重量}} \times 100$$

3. 反应产物中的馬鞭草烯醇与馬鞭草烯酮的比例均接近于1:2—3,但在采用三氧化鉻作引发剂时,其比例只是1:0.6—0.7。由于我們所用的 α -蒎烯是左旋的,因而所得的馬鞭草烯醇与馬鞭草烯酮均为左旋。

表4. 主產物中馬鞭草烯醇及馬鞭草烯酮的含量比例。

(亞硫酸鈉法)

引發劑		樣品重 (克)	馬鞭草烯醇		馬鞭草烯酮	
種類	用量%		克	%	克	%
三氧化鉻	5	8.1	4.0	49.4	2.8	34.6
	2	8.2	4.4	53.7	2.8	34.2
月桂酸錳	5	9.9	2.2	22.2	5.7	57.5
	2	7.4	1.9	20.5	3.9	52.7
活性 二氧化錳	5	20.6	5.1	24.8	15.0	72.8
	2	22.5	5.7	25.4	15.3	67.9
	5*	11.0	2.6	23.6	6.5	59.1
	2*	7.0	1.3	18.6	4.2	60.0
松香酸錳	2	13.4	3.6	26.9	8.4	62.7

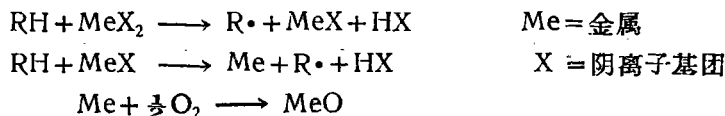
* 此二實驗停止于48小時, 其餘均反應120小時。

	馬鞭草烯醇		馬鞭草烯酮	
	文獻值 ^[15]	實驗值	文獻值 ^[15]	實驗值
沸點	b ₁₀ 90-1°C	b ₁₀ 91-6°C	b ₁₆ 103-4°C	b ₁₄ 104-5°C
折光率	n _D ²⁰ 1.4908 -1.4941	n _D ²⁰ 1.4919 -1.4939	n _D ²⁰ 1.4956 -1.4964	n _D ²⁵ 1.4906 -1.4943
比重	d ₄ ²⁰ 0.9712 -0.978	d ₂₀ ²⁰ 0.9740 -0.9783	d ₄ ²⁰ 0.9754 -0.9780	d ₂₀ ²⁰ 0.9790 -0.9837
旋光度	[α] _D +30.1°~ +168.7°	[α] _D -24.20°~ -41.25°	[α] _D +217°24'~ +273°25'	[α] _D -98.28°~ -115.60°
衍生物	對-硝基苯甲酸酯 順式 m.p. 98-9°C 反式 m.p. 83.5-4°C	對-硝基苯甲酸酯 m.p. 98.6-99°C	縮氨脲 m.p. d-208-9°C dl-180-1°C	縮氨脲 m.p. 203°C (Meoh) 2,4-二硝基苯 脲 m.p. 124-5°C EtOH

4. 對於各種引發劑的用量與效果之間的依賴關係。並未在實驗中得到明顯的結果, 這些有待進一步的探索。然而值得注意的是松香酸錳在用量為5%時對自氧化

效果表现出特别差。

在反应过程中引发剂在颜色上所产生的变化说明了它们参与的作用是复杂的。如果按照 Б.В.Ерофеев⁽⁸⁾ 的见解认为是经还原金属盐类并生成了游离基的过程, 即:



则对于月桂酸锰与松香酸锰在反应终止时仍然应该是黑色的, 可是实验的结果是白色的。

参 考 文 献

- { 1 } A. Bluman and O. Zeitschel, Ber., 46, 1178(1913)。
 - { 2 } H. Wienhaus and p. Schuum, Ann., 439, 20(1924); Angew. Chem., 41, 627(1928)。
 - { 3 } K. Suzuki, Chemisches Zentralblatt, II, 526(1935); I, 2612(1937)。
 - { 4 } K. Suzuki, Koryo (Aromatics) No. 23, 14(1953); C.A., 47, 12312b(1953)。
 - { 5 } Ch. Paquot, Compt. rend., 209, 171(1939); C.A., 34, 28236(1940)。
 - { 6 } M. Badoche, Bull. soc. Chim., France, 20, 764(1953)。
 - { 7 } R. N. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1173(1956)。
 - { 8 } Вопросы Химии Терпенов и Терпеноидов: Е. В. Ерофеев, 107(1960)全苏萜类问题会议文集。
 - { 9 } J. A. Retamar, Rev. Fac. Ing. Quim., Univ., Nacl. Litoral, Santa Fe, Arg., 29, 45(1960); C.A., 57, 16772b(1963)。
 - { 10 } G. O. Schenck et al, Ann., 584, 177(1953)。
 - { 11 } H. Schmidt, Bericht VEB-Schimmel, 1955, p. 126。
 - { 12 } 龙康侯, 邓挺等, 中山大学化学系1963年毕业生论文, 未发表。
 - { 13 } H. Becker, et al, Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, p. 141. Berlin 1962。
 - { 14 } 仲同生, 化学通报, 1959年第6期, 24页, 甲法。
 - { 15 } Guenther: The Essential oils, Vol II, p. 236, 444。
- 1). 所有熔点均未校正。
 - 2). 谢谦信同志参加了部分实验工作。

Autoxidation of Monoterpenes. -1. Initiated Autoxidation of α -Pinene.

Lung Kan-hou Lo Yun-kan

Abstract

Chromic oxide, manganous laurate, manganous abietate and active manganese dioxide were used (2 and 5% of the weight of α -pinene respectively) as catalysts in the initiated autoxidation of α -pinene. The reactions were carried on in a stream of oxygen (10-25 mm. Hg above the atmospheric pressure) with constant shaking (on a shaking machine) at room temperature for 120 hours. During the reaction, samples were taken out at intervals of 48, 96 and 120 hours for determination of the hydroperoxide-content. After 120 hours, the reaction-mixture was steam-distilled and then the distillate was fractionally distilled under diminished pressure. By treating the fraction 80-100°/10 mm. With sodium bisulfite, verbenone was separated from verbenol.

From the comparison of the catalytic effects of the fore-mentioned initiators, it was concluded that the most suitable initiator was the active manganese dioxide, which caused the formation of the steam-volatile oxidation products up to 59.3-64.9%. Another good initiator was manganous laurate, by which 34.9-37.g% steam-volatile oxidation products were obtained.

From the results of the oxygen-absorption, under the given experimental conditions, it was shown that the reaction initiation proceeded on within the period of the beginning 30 hours and then the chain reaction succeeded.

Among the oxidation products, amounts of verbenol and verbenone were at a ratio of about 1: 2-3.