

УДК 547.598.5

Р. М. Маркевич, А. И. Ламоткин, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ3. О МЕХАНИЗМЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ¹

При изучении механизма изомеризации моно- и бициклических терпенов широкое распространение получили карбоний-ионные схемы, так как превращения с участием ионов карбония удобно и просто описывают сложные переходы в ряду этих соединений. Меервейн и ван Эмстер [1], изучив кинетику превращения камфенгидрохлорида в изоборнилхлорид, пришли к выводу, что она связана с образованием ионов. Между тем наличие ионов карбония при изомеризации α -пинена до сих пор экспериментально не доказано. Более того, накапливается все больше фактов, которые невозможно объяснить с позиций карбоний-ионного механизма. Нельзя объяснить высокую стереоспецифичность процесса, когда, например, из одного и того же борнилкарбоний-катиона в одних случаях образуются экзо-, в других эндопроизводные [2, 3]. Не находит объяснения и тот факт, что оптически активный α -пинен превращается в оптически активные борнилхлорид и борниловые эфиры карбоновых кислот [3, с. 15].

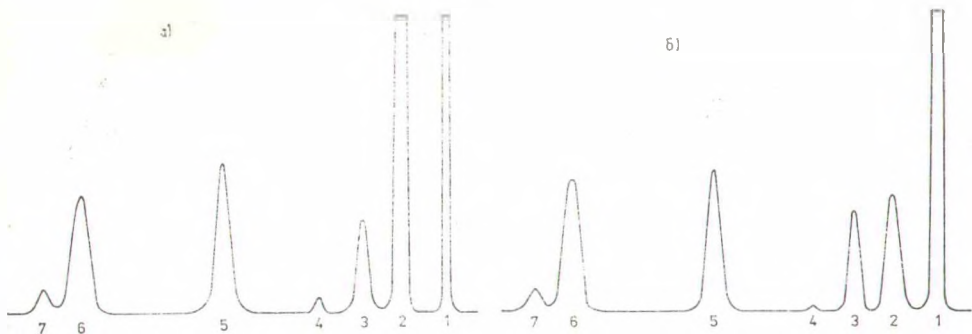
Попытки объяснить стереоспецифические эффекты образованием «неклассических» карбкатионов с делокализованным зарядом малоубедительны, и поэтому некоторые исследователи [3, с. 36, 4] считают, что эти превращения протекают как синхронные процессы, исключаящие возможность образования ионных интермедиагов.

Нам представляется, что накоплено достаточно экспериментального материала для того, чтобы попытаться сформулировать непротиворечивую концепцию, описывающую изомеризационные превращения α -пинена в кислой среде.

В предыдущих работах мы изучали состав продуктов и кинетику изомеризации α -пинена в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУК) [5, 6]. Было установлено, что после смешения α -пинена с ТФУК при последующем нагревании образуется сложная смесь веществ, в которой с помощью ГЖХ обнаружены β -пинен, камфен, дипентен, терпинолен, трициклен, α - и γ -терпинены, α - и β -фелландрены, фенхены, эфиры борнеола, фенхола, изоборнеола и изофенхола. Однако, если приготовление реакционной смеси осуществлялось таким образом, чтобы при смешивании компонентов температура не поднималась выше 0°C, то после нагревания в продуктах реакции оказывалось только шесть соединений. Сначала появлялись камфен, дипентен, терпинолен, β -пинен, борниловый эфир ТФУК, а спустя некоторое время — изоборниловый эфир, содержание которого в конечном продукте реакции было незначительным.

Кинетическое исследование процесса показало, что он включает две стадии: быструю реакцию первого порядка по обоим компонентам и медленную, которая лимитирует скорость образования конечных продуктов изомеризации.

¹ Сообщение 2 см. [6].



Хроматограммы продуктов изомеризации α -пинена (а) и распада борнилтрифторацетата (б) в присутствии трифторуксусной кислоты: 1 — дибутиловый эфир; 2 — α -пинен; 3 — камфен; 4 — β -пинен; 5 — дипентен; 6 — борнилтрифторацетат; 7 — терпинолен.

Еще в 1933 г. Тищенко и Рудаков, изучив реакцию изомеризации α -пинена на алюмосиликатных катализаторах, пришли к заключению, что на их поверхности образуются эфиры борнеола и терпинеола, которые разрушаются, образуя камфен и дипентен [7]. Мы предположили, что и при гомогенном кислотном катализе промежуточным продуктом в изомеризационных превращениях α -пинена является борниловый эфир. Для подтверждения этого предположения были синтезированы борнилтрифторацетат (борнилТФА) и изоборнилтрифторацетат, которые затем нагревали в условиях, идентичных условиям изомеризации α -пинена. В результате деструкции изоборнилового эфира получили только камфен, тогда как борниловый эфир в тех же условиях распадался, образуя дипентен, терпинолен, камфен, α - и β -пинены, которые были идентифицированы по относительным временам удерживания и подсадкой эталонов. На хроматограммах (рис.) хорошо видна идентичность состава продуктов реакции, причем оказалось, что при одинаковой продолжительности реакции относительно содержание терпенов в смеси практически одинаково (табл.). Одинаковый состав и соотношение продуктов изомеризации α -пинена и распада борнилтрифторацетата можно считать убедительным подтверждением того, что интермедиатом в реакции изомеризации α -пинена в присутствии ТФУК действительно является ее борниловый эфир.

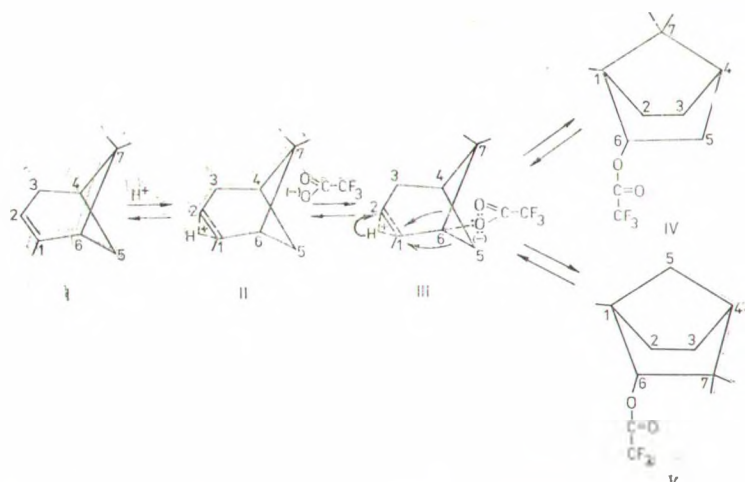
Мы полагаем, что образование борнилТФА при взаимодействии α -пинена с трифторуксусной кислотой представляет собой синхронный процесс, на возможность которого, как отмечалось выше, указывалось в работах [2—4]. Синхронная реакция тем более вероятна, что она осуществлялась в неполярной среде, имеет первый порядок по обоим компонентам и, как видно из схемы 1, пространственная конфигурация α -пинена обеспечивает благоприятные стерические условия для реализации S_N2 -механизма превращения. Вместе с тем эта реакция отличается от классического S_N2 -замещения тем, что при нуклеофильной атаке нет уходящей группы, а вытесняется электронная пара соответствующей связи, которая мигрирует с образованием новой связи. В результате внедрению атакующей группы в молекулу сопутствуют изменения углеродного скелета последней.

Превращение начинается с атаки протоном π -связи α -пинена (I) и образования протоний-иона (II). В протоний-ионе поляризуются связи 2—3 и 1—6, так что появляются электронодефицитные

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА И РАСПАДА БОРНИЛТРИФТОРАЦЕТАТА, %

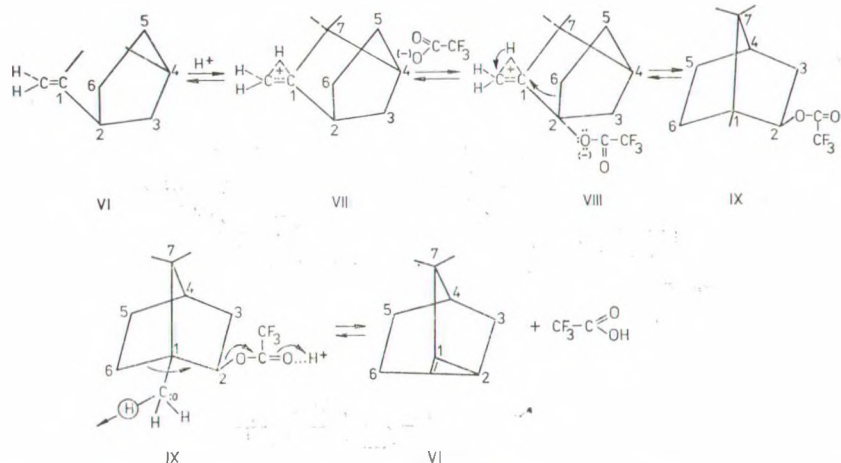
Компоненты реакционной смеси	Изомеризация α -пинена	Распад борнилТФА
Терпинолен	9,6	8,7
Дипентен	38,4	37,0
Камфен	20,0	24,0
β -Пинен	5,6	Следы
БорнилТФА	26,4	29,6

Схема 1



центры на атомах C₃ и C₆. Атом C₆ входит в напряженный четырехчленный цикл, поэтому именно здесь нуклеофильная атака оказывается эффективной и приводит к возникновению переходного состояния (III), в котором имеются необходимые условия для атаки с тыла электронодефицитного центра C₆ трифторацетат-ионом, вытеснению связи 6—7 и миграции ее к атому C₁; одновременно протон присоединяется к атому C₂. Таким образом, именно стерические условия нуклеофильной атаки на атом C₆ обеспечивают анхимерное ускорение перемещения изопропиллиденового мостика 6—7—4 в положение 1—4, т. е. изомеризацию пинановой структуры молекулы в камфановую с образованием борнилового эфира (IV). Та же атака нуклеофилом атома C₆ может привести к миграции связи 5—6 в положение 5—1 с образованием фенхилового эфира (V). Необходимо отметить, что фенхильный эфир, полученный из оптически активного α-пинена, тоже обладает оптической активностью. Обе эти реакции энергетически выгодны, так как приводят к устойчивым ваннообразным конформациям, «стянутым» мостичной связью — изопропиллиденовой 1—7—4 и метилеповой 1—5—4 соответственно.

Схема 2



В отличие от конформации α-пинена конформация камфена (VI) благоприятствует S_N2-реакции с образованием экзо-эфира — изоборнилТФА, что хорошо видно из схемы 2. Аналогично предыдущей реакции превращение камфена начинается с атаки протоном π-связи и образования протоний-иона (VII), обладающего конформацией ванны, стянутой метиленовой мостичной связью 2—3—4. Реакционным центром

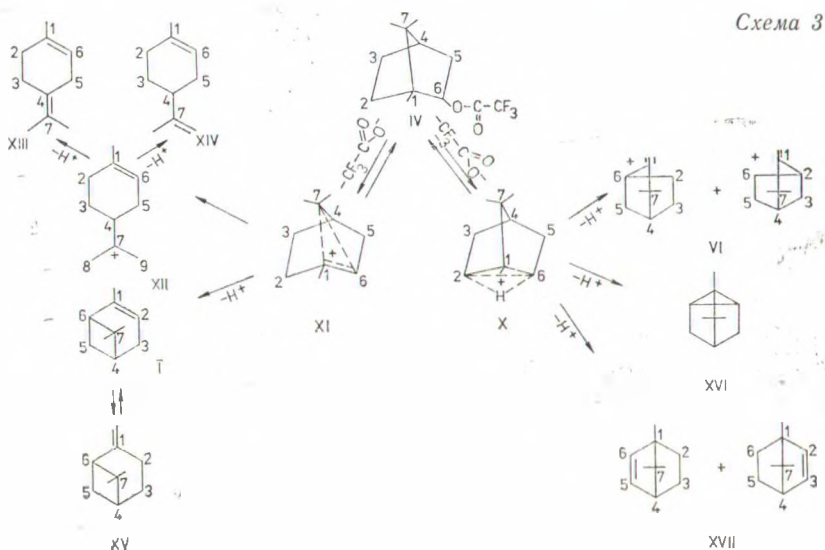
у камфена является атом C_2 , так как здесь при экзо-атаке создаются необходимые стерические условия для образования переходного состояния (VIII), обеспечивающего вступление в молекулу заместителя в экваториальном положении, а также анхимерное ускорение перемещения связи 2—6 в положение C_1 . Одновременно с миграцией связи 2—6 происходит трансформация углеродного скелета молекулы и возникает новая ваннообразная конформация с изопропилиденовым мостиком 1—7—4, характерная для эфира — изоборнилТФА (IX). Указанный механизм подтверждается тем, что реакция оптически активного камфена с органическими кислотами, например муравьиной и уксусной, в отсутствие минеральных кислот не сопровождается рацемизацией [8].

Распад изоборнилового эфира ТФУК протекает с большой скоростью и, очевидно, как $E2$ -реакция, которая облегчается анхимерным ускорением разрыва связи $C_2—O$ благодаря перемещению связи 6—1 в положение C_2 . Одновременно происходит выброс протона атомом C_{10} .

Приведенный механизм имеет много общего с механизмом, предложенным Ингольдом [9, с. 634] для описания реакции сольволиза изоборнилхлорида, которая идет со скоростью, примерно в 10^5 раз большей, чем у борнилхлорида. В отличие от Ингольда, который рассматривал перестройку скелета молекулы в неклассическом ионе (как он называл, «синартетическом»), мы полагаем, что в этой реакции более вероятен синхронный процесс (см. схему 2), поскольку известно, что оптически активный изоборнилхлорид превращается в оптически активный камфен [8].

Распад борнилового эфира ТФУК протекает значительно сложнее. Изучение его деструкции в кислой среде при различных температурах показало, что разложение начинается уже при 303 К, причем в интервале температур 303—423 К во всех случаях на хроматограмме одновременно появляется пять пиков, соответствующих пяти соединениям: дипентену, терпинолену, α - и β -пиннам и камфену.

Одновременное появление в продуктах реакции пяти соединений, в число которых входят как моноциклические, так и бициклические терпены, убедительно свидетельствует о том, что реакция протекает по карбоний-ионному $E1$ -механизму с образованием двух неклассических карбокатионов (X и XI). Реакция, как и в случае изоборнилТФА, начинается протонированием карбонильной группы, что облегчает разрыв эфирной связи $C_6—O$. При этом синхронно с разрывом связи $C_6—O$ происходит перестройка ядерного скелета молекулы, обеспечивающая образование «неклассических» карбокатионов:



Карбокатион X симметричен относительно плоскости, проходящей через атомы C₁ и C₄, поэтому при выбросе протона образование камфена равновероятно как в результате миграции связи 1—2 к атому C₆, так и связи 1—6 к атому C₂, и, следовательно, камфен должен получаться в виде рацемата. Действительно, в работах [10, 11] показано, что при изомеризации α -пинена в кислой среде камфен получается рацемическим. Изоборнилловый эфир, полученный из такого камфена (IX), тоже не обладает оптической активностью. При выбросе протонов атомами C₃ и C₅ по тем же соображениям равновероятно, что карбокатион X будет превращаться в рацемический борнилен (XVII). Выброс мостичного водорода должен привести к трициклену (XVI).

Превращение карбокатиона XI в терпинолен (XIII) и дипентен (XIV) происходит в результате выброса протона соответственно атомами C₄ и C₈₍₉₎. Параллельно вследствие выброса протона атомом C₂ и перестройки электронной системы молекулы, приводящей к появлению π -связи 1—2 и σ -связи 6—7, образуется α -пинен (I), который затем изомеризуется в β -пинен.

Как видно из схемы 3, в результате распада борнилТФА образуется шесть изомерных углеводородов: терпинолен, дипентен, β -пинен, камфен, трициклен и борнилен. При распаде фенхилового эфира образуются фенхены.

Результаты исследования изомеризационных превращений и анализ данных, появившихся в литературе за 1962—1983 гг., позволяют попытаться сделать некоторые обобщения относительно изомеризации бициклических терпенов в присутствии протонных кислот.

Очевидно, как у всех непредельных углеводородов, реакция начинается атакой π -связи протоном и образованием π -комплекса, который затем в зависимости от условий процесса (силы и концентрации кислоты, полярности среды, температуры) может превратиться либо в карбоний-катион (типа пинилкарбоний-иона), либо в протоний-ион. В первом случае реакция будет протекать по классическому карбоний-нониюному механизму, во втором по механизму S_N2, что приводит к образованию соответствующих интермедиатов (см. схемы 1 и 2), распад которых сопровождается выбросом протонов от тех или иных атомов и может осуществляться как по механизму E2 (см. схему 2), так и по механизму E1 (см. схему 3). При реализации механизма E1 неизбежно течение реакций с разрывом мостичных связей и образованием моноциклических терпенов.

Оба механизма превращений являются предельными, идеальными моделями процесса. Реальные процессы, вероятно, за малым исключением, протекают по некоторому промежуточному механизму, определенному конкретными условиями реакции.

Поскольку продукты изомеризации обладают близкой термодинамической стабильностью, образуется сложная гамма продуктов и возникают равновесные системы. Например, α -пинен \rightleftharpoons β -пинен, камфен \rightleftharpoons трициклен и т. д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meerwein H., van Emster K. Über die Gleichgewichts — Isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphen — Chlorhydrat. — Chem. Ber., 1922, Bd. 55, S. 2500—2528.
2. Бардышев И. И., Седельников А. И., Дружков О. Н. О механизме реакций гидратации α -пинена и дипентена. — Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1976, № 5, с. 57—60.
3. Рудаков Г. А. Химия и технология камфары. Изд. 2-е, испр. и доп., М., 1976. 270 с.
4. Смит В. А. Новое в реакциях электрофильного присоединения по двойной связи. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 3, с. 300—314.
5. Маркевич Р. М., Ламоткин А. И., Резников В. М. Исследование процесса изомеризации α -пинена в присутствии органических кислот. I. Зависимость состава

- продуктов изомеризации от условий реакции. — Химия древесины, 1985, № 2, с. 103—105.
6. Маркевич Р. М., Ламоткин А. И., Резников В. М. Исследование процесса изомеризации α -пинена в присутствии органических кислот. 2. Кинетические закономерности изомеризации α -пинена в присутствии трифторуксусной кислоты. — Химия древесины, 1985, № 3, с. 106—108.
 7. Тищенко В. Е., Рудаков Г. А. Каталитический способ получения камфена из скипидара. — Журн. прикл. химии, 1933, т. 6, № 4, с. 691—703.
 8. Meerwein H., van Emster K. Untersuchungen in der Camphen-Reihe. 1. Über den Reaktionsmechanismus der Isoberncol — Camphen Umlagerung. — Chem. Ber., 1920, Bd. 53, S. 1815—1829.
 9. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / Под ред. И. П. Беленкой. Пер. с англ. М., 1973. 1055 с.
 10. Бардышев И. И., Седельников А. И., Тихонова Т. С. Превращения α -пинена под действием водных растворов серной кислоты. — Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1975, № 1, с. 66—70.
 11. Valkanas G. N. Interaction of α -pinene with carboxylic acids. — J. Organ. Chem., 1976, vol. 41, N 7, p. 1179—1183.

Поступило 13 XII 1984