

УДК 547.598.5

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

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

РАЗВИТИЕ ВЗГЛЯДОВ НА МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ α -ПИНЕНА В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

(ОБЗОР)

Терпеноиды — обширный класс природных соединений. Важное место среди них занимают бициклические терпены, являющиеся основным компонентом эфирных масел хвойных. В ряду продуктов, получаемых лесохимической и целлюлозно-бумажной промышленностью, одним из главных является скипидар, основной компонент которого α -пинен (содержание его в скипидаре достигает 70%). α -Пинен перерабатывают с целью получения камфена, камфары, борнеола, на основе пинена или продуктов его превращения получают защитные покрытия, флотационные реагенты, одоранты, инсектициды, гербициды, средства для химической чистки.

α -Пинен — чрезвычайно лабильное соединение, в процессе переработки в те или иные целевые продукты он претерпевает изомеризацию, протекающую в самых разнообразных направлениях. Знание механизма этих превращений представляет чрезвычайный интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения, так как только глубокое понимание существа и зависимости их от условий реакции позволит получать с наибольшим выходом соответствующие целевые продукты.

Между тем до сих пор отсутствует единство взглядов на механизм изомеризации α -пинена, а существующие концепции объясняют одни экспериментальные факты и бессильны объяснить другие.

Цель авторов настоящего обзора — обобщить всю имеющуюся литературу по этому вопросу и сформулировать непротиворечивую концепцию механизма изомерных превращений α -пинена.

Изомеризация α -пинена в присутствии фторидов с образованием моноциклических терпенов, камфена и полимеров была обнаружена Л. Г. Гурвичем в 1915 г. [1, 2]. Он предполагал, что при изомеризации пинена катализатор играет чисто физическую роль: на его поверхности осуществляется сорбция терпенов, сопровождающаяся сжатием, вызывающим полимеризацию этих углеводородов, а под влиянием выделяющегося тепла происходит деполимеризация с образованием новых изомеров.

Несколько позже [3, 4] было показано, что полимеры, получающиеся при нагревании пинена с алюмосиликатами, не образуют камфена при деполимеризации и, следовательно, схема образования камфена и моноциклических терпенов, предложенная Л. Г. Гурвичем, неверна, а образование камфена и моноциклических терпенов при каталитической изомеризации пинена следует считать первичным процессом.

В 1924 г. Делепин [5], изучая превращения α -пинена в присутствии кислот, пришел к заключению, что промежуточным продуктом этой реакции является сложный эфир, который в результате перегруппировки и последующего отщепления кислоты образует изомерные терпены. Позже Кондаков и Меервейн с сотрудниками [6, 7] подтвердили,

что борнилиловые эфиры пикриновой и 2-хлорцимол-5-сульфо-кислот при нагревании образуют камфен.

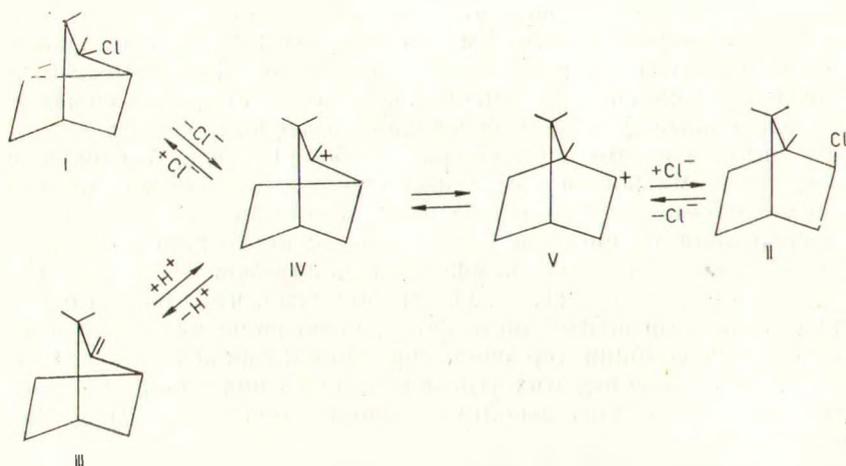
Имото [8] нашел, что уксусная кислота присоединяется по двойной связи α -пинена с образованием моноэфира. Последний изомеризуется в борнил-, изоборнил- и фенхилацетаты, которые, отщепляя кислоту, образуют соответственно камфен или фенхены. Кроме того, по его мнению, молекула кислоты присоединяется по четырехчленному кольцу, разрывая его и образуя двухатомный спирт, который приводит к дипентену.

На предположение о промежуточном образовании эфиров опирались В. Е. Тищенко и Г. А. Рудаков, исследуя в 1933 г. изомеризацию α -пинена под влиянием глин [9]. Как считали авторы, на поверхности коллоидных частиц, сложных минеральных кислот, образующих глину, происходит их взаимодействие с пиненом. Возникающие непрочные эфиры борнеола и терпинеола разрушаются с образованием камфена и дипентена.

Таким образом, исследования 1915—1939 гг. показали, что первичными продуктами взаимодействия кислот с α -пиненом являются эфиры, которые затем могут превращаться в соответствующие спирты и изомерные моно- и бициклические терпены.

Впоследствии, однако, взгляды на превращения α -пинена в условиях кислотного катализа претерпели существенные изменения, в связи с тем что в начале 50-х годов широкое распространение получили карбониево-ионные схемы изомеризации непредельных углеводородов [10, 11]. В химии терпенов основы этой теории были заложены еще работами Меервейна и ван Эмстера [12, 13] в 1922 г. Изучая кинетику вагнеровской перегруппировки камфенгидрохлорида (I) в изоборнилхлорид (II), исследователи пришли к заключению, что она представляет собой исключительно перегруппировку в катионе, который образуется в результате ионизации камфенгидрохлорида:

Схема 1



Классическая карбониево-ионная схема взаимных превращений камфена, камфенгидрохлорида и изоборнилхлорида [12, 13].

В подтверждение этой концепции были приведены следующие доводы: скорость перегруппировки зависит от ионизирующей способности растворителя (в частности, она уменьшалась синхронно снижению ионизирующей способности растворителя по отношению к трифенилметилхлориду); с другой стороны, было найдено, что рассматриваемая перегруппировка катализируется электрофильными катализаторами, спо-

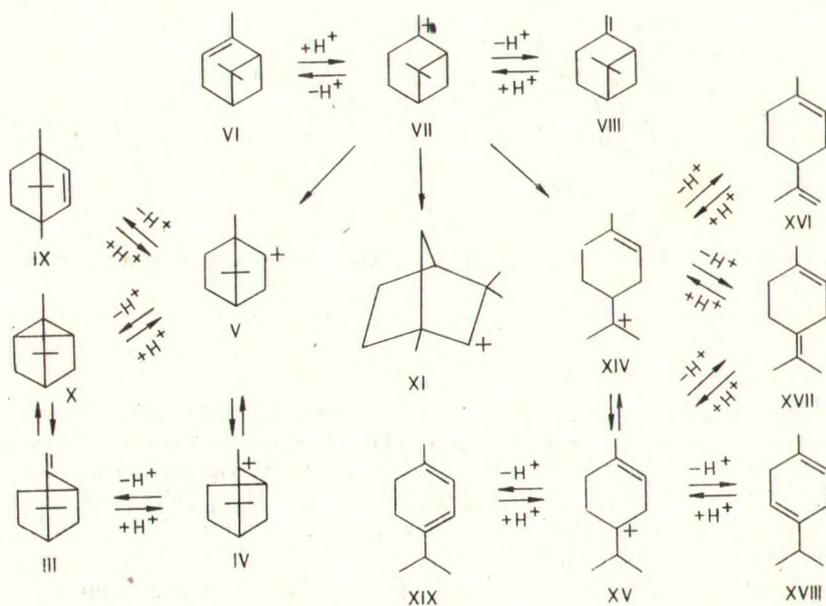
способными к координированию хлоридами металлов, которые образуют продукт присоединения с трифенилметилхлоридом. Позже Меервейн с сотрудниками показали [7], что скорость перегруппировки эфиров камфена в изоборнилловые эфиры возрастает с повышением стабильности аниона, т. е. возрастает параллельно увеличению силы кислоты.

Простое и наглядное объяснение многих процессов с точки зрения превращений ионов карбония способствовало перенесению карбониево-ионной теории на изомеризацию α -пинена и других терпенов в присутствии различных кислотных катализаторов [14—19].

Вначале предполагалось, что в результате атаки протоном двойной связи α -пинена и последующего превращения образующегося иона появляются бициклические терпены и трициклен, а атака протоном циклобутанового кольца приводит к образованию соответствующего иона, который затем превращается в лимонен или терпинолен. Позже было показано, что образование моноциклических, бициклических терпенов и трициклена включает общую стадию — атаку двойной связи α -пинена [18].

В свете карбониево-ионной теории изомеризация α -пинена в моно- и бициклические терпены представляется следующим образом:

Схема 2



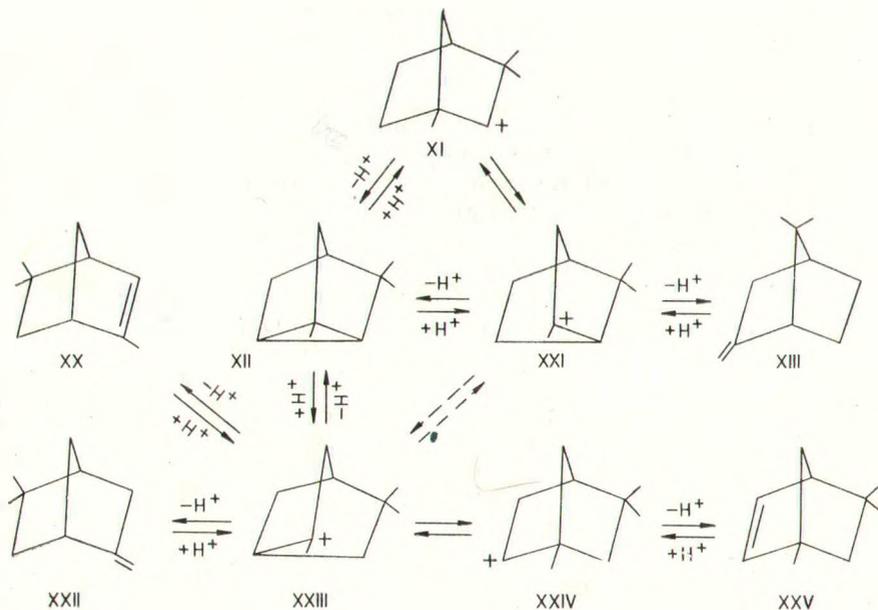
Классическая карбониево-ионная схема изомеризации α -пинена в условиях кислотного катализа [14—19].

α -Пинен (VI), присоединяя протон по двойной связи, образует пинилкарбоний-ион (VII). Последний, отщепляя протон, превращается в β -пинен (VIII), реакция эта обратима и приводит к установлению равновесия между α - и β -пиненами [16, 18, 20—21]. Вследствие необратимых перегруппировок Вагнера пиниловый карбоний-ион может привести к возникновению борнилового (V), фенхилового (XI) и терпинилового (XIV) карбоний-ионов.

Отщепляя протон, борнилкарбоний-ион (V) превращается в трициклен (X) и борнилен (IX), а претерпев вторичную перегруппировку Вагнера, образует изокамфилкарбоний-ион (IV), превращения которого приводят к появлению камфена (III). Кроме того, было установлено, что камфен под действием кислотных катализаторов легко превращается в равновесную смесь с трицикленом [22—25].

Превращения фенхилового карбокатиона XI дают на первой стадии цикло- (XII) и α -фенхены (XIII), на второй — β - (XXII), γ - (XX) и δ -фенхены (XXV) [19, 26]:

Схема 3



Классическая карбониево-ионная схема превращений терпеновых углеводородов ряда фенхана [19, 26].

Терпиниловый ион (XIV), отщепляя протон, превращается в смесь лимонена и терпинолена (XVI и XVII). При изомеризации терпинилового карбоний-иона в ион XV с последующим отщеплением протона получаются терпинолен, γ - и α -терпинены (XVIII и XIX) (см. схему 2). Моноциклические терпены способны в дальнейшем претерпевать различные превращения [15, 27—35].

Необходимо отметить, что как моно-, так и бициклические продукты изомеризации α -пинена в условиях кислотного катализа подвергаются полимеризации [36—38].

Как отмечалось выше, карбониево-ионный механизм получил всеобщее признание. Были найдены экспериментальные методы, подтвердившие образование карбониевых ионов [39]: появление окраски бесцветных веществ в растворе; понижение температуры замерзания; данные по электрической проводимости; увеличение скорости реакции с увеличением ионизирующей силы применяемого растворителя; стереический ход реакции (плоский карбониевый ион должен давать рацемический продукт). Между тем нет ни одной работы, экспериментально доказывающей наличие ионов карбония в случае изомеризации α -пинена. Более того, накапливается все больше фактов, которые нельзя объяснить только превращениями ионов карбония. Так, Г. А. Рудаков [40] указывает на специфическое действие катализаторов: одни из них направляют реакцию преимущественно в сторону образования моноциклических терпенов, другие — в сторону образования камфена. Непонятно, почему пинилкарбоний-ион дает в одних случаях одни, в других — другие продукты. По мнению автора, в каждом конкретном

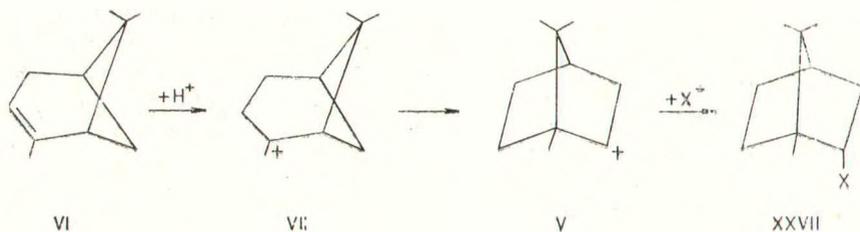
случае нужно считаться с анионом кислоты либо со строением решетки катализатора в случае гетерогенного катализа.

Изучение вторичных превращений продуктов изомеризации α -пинена на титановой кислоте позволило Г. А. Рудакову с соавторами [41, 42] заключить, что изомеризация идет только на поверхности катализатора вследствие образования устойчивого продукта взаимодействия его с пиненом. Направляющее действие катализатора определяется степенью поляризации этого продукта, т. е. кислотностью катализатора. В работе [43] также указывалось на образование поляризованного комплекса молекулы α -пинена с сульфокатионитом.

Г. А. Рудаков с соавторами [17], изучая каталитическую изомеризацию α -пинена серной и фосфорной кислотами, нанесенными на поверхность некоторых каталитически неактивных носителей, установили, что и серная, и фосфорная кислота сами по себе почти полностью изомеризуют пинен в моноциклические терпены, но нанесенные на поверхность каталитически неактивного силикагеля дают до 40% камфена, трициклена и других бициклических терпенов, а нанесенные на поверхность диоксида титана — 60—70% бициклических терпенов и трициклена. Позже было установлено, что ни диаметр, ни объем пор не влияют на соотношение образующихся моно- и бициклических терпенов [44].

Согласно ионной теории сложные эфиры органических кислот и терпеновых спиртов образуются при взаимодействии аниона кислоты с соответствующим карбоний-ионом. Образование, например, борнилового эфира (XXVII) из α -пинена (VI) представляется следующим образом. α -Пинен, присоединяя протон, превращается в карбоний-ион VII, последний изомеризуется в борнилкарбоний-катион, при атаке которого анионом кислоты образуется борниловый эфир [40, с. 35]:

Схема 4



Классическая карбониево-ионная схема образования из α -пинена борниловых эфиров органических кислот [40].

Известно, что образующиеся из α -пинена сложные эфиры бициклических терпеновых спиртов имеют только *эндо*-конфигурацию [14, 45]. Такую высокую стереоспецифичность реакции нельзя объяснить в рамках карбониево-ионного механизма, так как превращение классического борнилового катиона должно было бы привести к образованию хотя бы некоторого количества *экзо*-изомера.

С другой стороны, уже многие годы обсуждаются причины рацемизации камфена при нагревании его с кислотами [46—51]. В настоящее время имеется достаточно экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что рацемизация обусловлена тремя параллельно протекающими процессами: перегруппировкой Наметкина, заключающейся в миграции метильной группы в камфилкарбоний-ионе (IV); 2,6-гидридным сдвигом в борниловом карбкатионе (V), образовавшемся из кам-

филового катиона (IV) в результате перегруппировки Вагнера—Меервейна и вследствие обратимых превращений камфена (III) в трициклен (X) [25]:

Схема 5

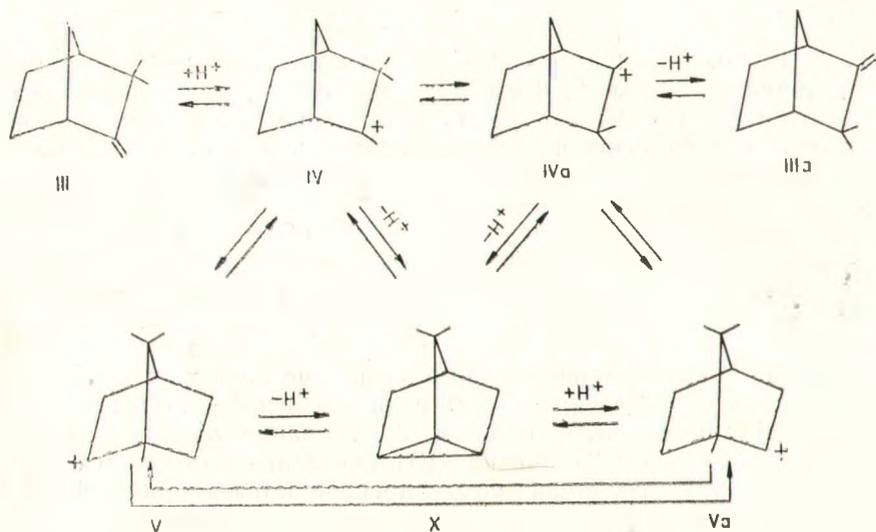


Схема рацемизации камфена [25].

Из схемы 5 видно, что при атаке борнилкарбокатиона анионом кислоты должен всегда получаться рацемат. Однако взаимодействие оптически активного α -пинена с кислотами не всегда сопровождается рацемизацией. Образующиеся борниловые эфиры обладают оптической активностью [40, с. 15], что исключает течение процесса через стадию образования борнилкарбокатиона.

Гейер и Лидер, а также Кергомард [52, 53] установили, что при действии на α -пинен слабых кислот образуются преимущественно бициклические терпены (камфен, трициклен, фенхены), сильные же кислоты направляют изомеризацию в сторону моноциклических соединений. Эти же авторы, а позднее также А. И. Ламоткин и Ю. П. Клюев [54] показали, кроме того, направляющее влияние растворителей. Полярные растворители способствуют раскрытию циклобутанового кольца α -пинена и образованию главным образом моноциклических соединений, в то время как в неполярных и слабополярных растворителях преимущественно образуются бициклические терпены.

Все эти данные не вносят ясности в карбониево-ионную теорию, а, напротив, свидетельствуют о том, что изомеризацию α -пинена нельзя рассматривать только как превращение карбониевых ионов друг в друга.

Выше отмечалось, что столь широкое распространение карбониево-ионной теории было обусловлено экспериментальными данными Меервейна с сотрудниками, указывавшими на ионный характер перегруппировки камфенгидрохлорида в изоборнилхлорид.

В 1939 г. Невел, Салас и Вильсон [55], применив дейтерированный хлор, изучили кинетику этой перегруппировки и установили, что реакция лимитируется стадией собственно перегруппировки, т. е. ионизация

ность сольволиза *экзо*-эпимера в этом случае совершенно невозможна. Превращения классического 2-норборнильного катиона обязательно должны привести к образованию некоторого количества *эндо*-изомера, тогда как, по мнению авторов, атака нуклеофилом «неклассического» иона XXXI может происходить только с *экзо*-стороны и должна приводить к возникновению только *экзо*-ацетата [60].

В случае превращений *эндо*-изомера (XXXIII) анхимерное содействие невозможно, в результате ионизации образуется классический 2-норборнильный ион (XXXIV), координированный с растворителем. Он может давать *экзо*-ацетат (XXXV), сохраняющий оптическую активность, или превращаться в «неклассический» ион XXXI. Последний, как показано выше, приводит к продукту *экзо*-конфигурации, причем наблюдается полная рацемизация.

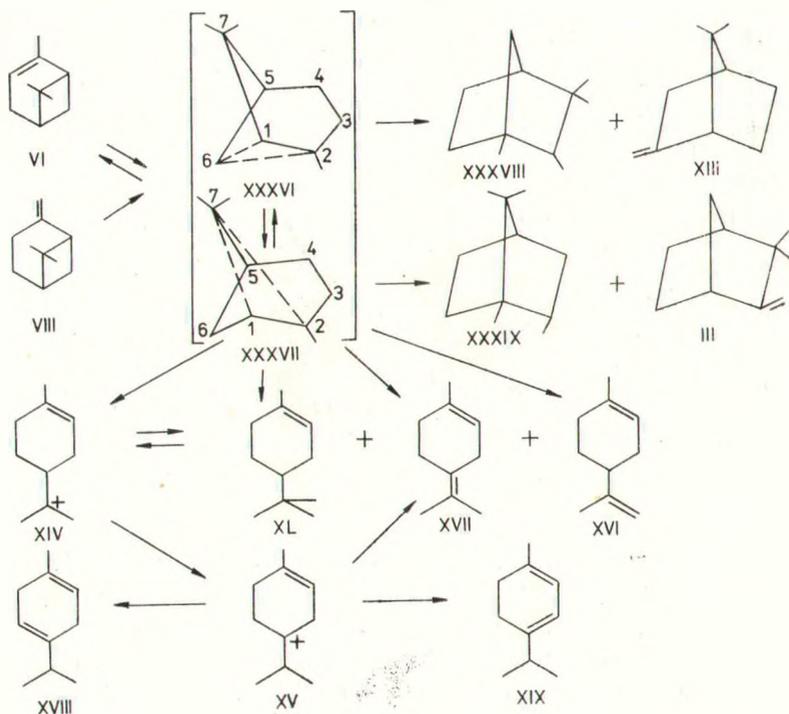
Таким образом, разницу в скоростях сольволиза *эндо*- и *экзо*-изомеров и абсолютную стереоспецифичность сольволиза *экзо*-брозилата Уинстейн с сотрудниками считали убедительным подтверждением образования промежуточного соединения — «неклассического» иона XXXI.

Позже авторами работ [61, 62] при изомеризации эпимерных норборнилацетатов было определено, что энергия активации ниже для *эндо*-изомера, из чего авторы делают вывод о большой стабильности переходного состояния и считают это дополнительным подтверждением того, что сольволиз *эндо*-норборнилацетата облегчается делокализацией связи и промежуточным в данном случае является «неклассический» ион, в то время как из *экзо*-изомера образуется классический борнилкарбокатион.

Впоследствии теория «неклассических» карбокатионов получила дальнейшее развитие и была перенесена на другие превращения, в частности на изомеризацию α -пинена в присутствии кислот [63—65].

Вильямсом и Уайттэкером [66, 67] предложена схема гидратации α -пинена раствором серной кислоты в водном ацетоне:

Схема 8

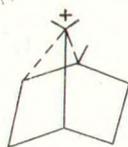


«Неклассическая» схема гидратации α -пинена в условиях кислотного катализа [66, 67].

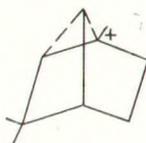
Авторы отмечают, что если протонизация пинена идет со стороны изопропилиденового мостика, то образуется ион XXXVI, если со стороны метиленового — ион XXXVII. Наряду с продуктами гидратации — α -фенхолом (XXXVIII), борнеолом (XXXIX), α -терпинеолом (XL) — обнаружены продукты изомеризации: α -фенхен (XIII), камфен (III), терпинолен (XVII), лимонен (XVI), α - и γ -терпинены (XIX и XVIII). Авторы считают, что в условиях реакции превращение борнилкарбоний-иона привело бы к появлению изоборнеола, поэтому промежуточным соединением он быть не может. По их мнению, камфен образуется непосредственно из иона XXXVII путем одновременного расщепления связей 7—1 и 3—2 и перемещения их в положения 7—2 и 3—1 соответственно. Аналогичным представляется образование α -фенхена (XIII) из иона XXXVI. Кроме того, в результате раскрытия четырехчленного кольца в ионе XXXVII образуются терпинолен (XVII), лимонен (XVI) и терпинилкарбоний-ион (XIV). Превращения последнего приводят к образованию терпиненов.

Валканас [45] также считал, что при взаимодействии α -пинена с рядом органических кислот (от уксусной до каприловой) промежуточные продукты представляют собой те же «неклассические» ионы XXXVI и XXXVII, однако он полагал, что положительный заряд в них не может быть равномерно распределен среди атомов углерода трехуглеродного электронодефицитного центра, так как плотность заряда у третичного атома углерода должна быть повышенной. Валканас подтверждал эту мысль, демонстрируя структуры XXXVIIa и XXXVIa:

Схема 9



XXXVIIa



XXXVIa

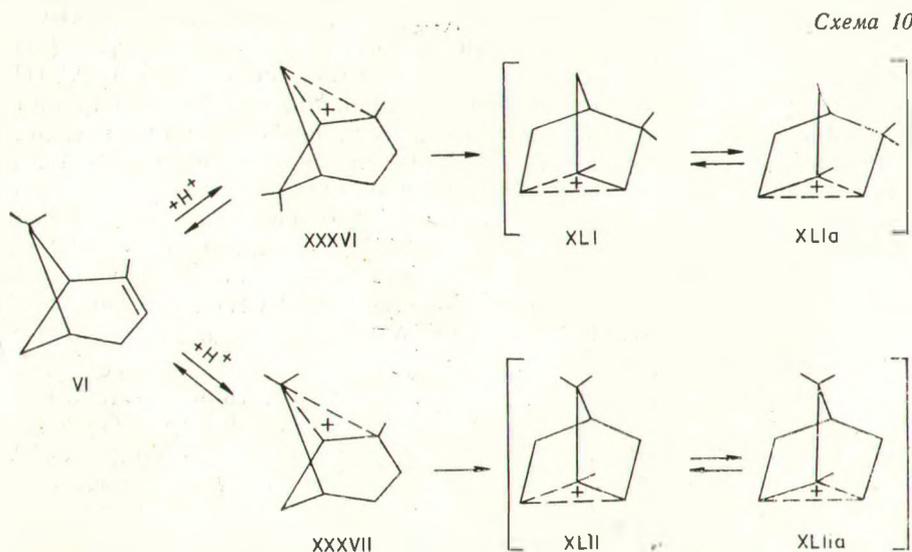
Структура «неклассических» ионов с делокализованным зарядом [18].

По его мнению, промежуточный карбкатион XXXVIIa вследствие локализации заряда у $C_{(7)}$ более восприимчив к взаимодействию с молекулами растворителя, благодаря чему происходит разрыв мостичной связи и образование моноциклических соединений.

В некоторых работах понятие о «неклассических» карбкатионах дополняется представлением об ионных парах [18, 65, 67]. Авторы получили результаты, позволяющие предположить присоединение недиссоциированной кислоты, в результате чего получается плотная ионная пара. Они считают, что сначала происходит присоединение протона, а затем захват иона карбония противоионом и что «неклассические» ионы не могут находиться в растворе в свободном состоянии. С точки зрения современных представлений о реакциях в полярных средах это представляется бесспорным [68—70].

И. И. Бардышев с сотрудниками, изучая превращения α -пинена под действием водных растворов серной кислоты [71], пришли к выводу, что при передаче протона от кислоты к α -пинену сначала образуются

карбокатионы XXXVI и XXXVII, которые перестраиваются в равновесные ионы XLI, XLIa, XLII и XLIIa:



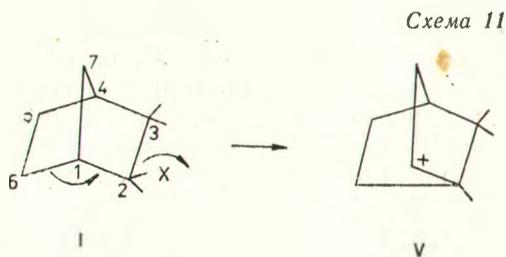
«Неклассическая» карбониево-ионная схема превращений α -пинена в условиях кислотного катализа [71].

Наличие равновесных ионов обеспечивает, по мнению авторов, образование оптически неактивных бициклических соединений. Однако следует отметить, что и борниловые эфиры из оптически активного α -пинена в этом случае получались бы оптически неактивными. Кроме того, образование равновесных катионов XLI, XLIa, XLII и XLIIa маловероятно, так как представление об осцилляции связей является анахронизмом.

Теория «неклассических» ионов получила широкое распространение для объяснения механизма превращений α -пинена в присутствии кислот. Вместе с тем каждый автор в зависимости от требований описания той или иной реакции строение этих ионов представляет по-своему, что вызывает сомнение в достоверности предлагаемых решений, а, кроме того, концепция «неклассических» карбокатионов не объясняет высокую стереоспецифичность этих превращений [46, 66, 67, 72].

Поскольку остается ряд фактов, которые не находят объяснения на основе представлений о «неклассических» ионах, в ряде работ рассматривается возможность превращений, протекающих по синхронным схемам.

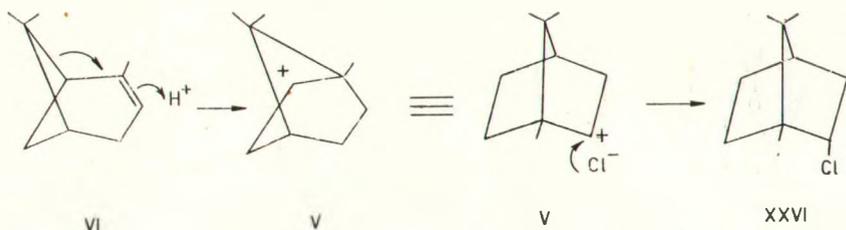
Ингольд [73, с. 415] изобразил превращение камфенгидрохлорида в изоборнилхлорид одной формулой, предположив, что при атоме углерода $C_{(2)}$ происходит реакция, аналогичная бимолекулярному замещению:



Синхронная схема превращения камфенгидрохлорид \rightarrow изоборнилхлорид [73].

Подобным же образом объясняется превращение α -пинена в борнил-хлорид в работе [74]:

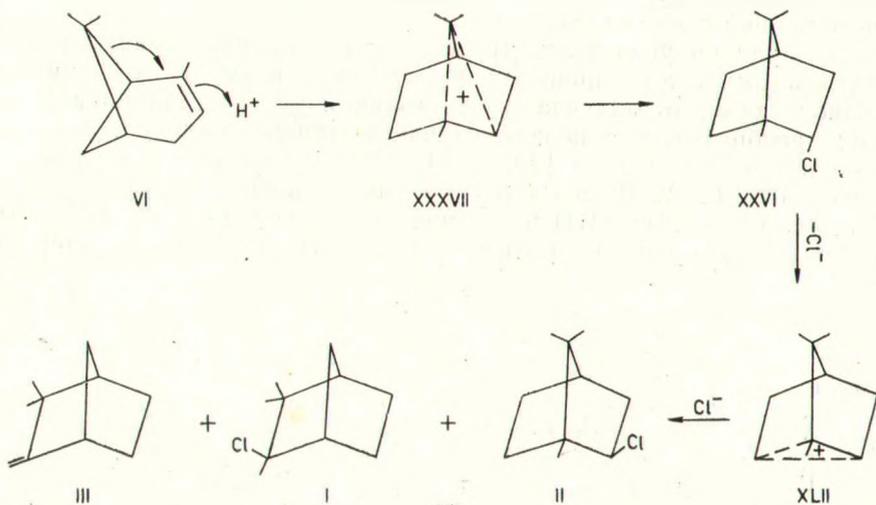
Схема 12



Синхронная схема превращения α -пинена в борнилхлорид [74].

Билло и Мак-Лин [75] считают, что в случае соединений, способных к перегруппировке Вагнера—Меервейна, возможно проявление эффекта участия соседних групп и мала вероятность образования промежуточного соединения — долгоживущего плоского карбониевого иона. В этом случае, по мнению авторов, осуществляется синхронный процесс, в переходной стадии которого должен участвовать «неклассический» ион XXXVII. Для объяснения превращения α -пинена при обработке его хлористым водородом эти авторы предложили следующую схему:

Схема 13

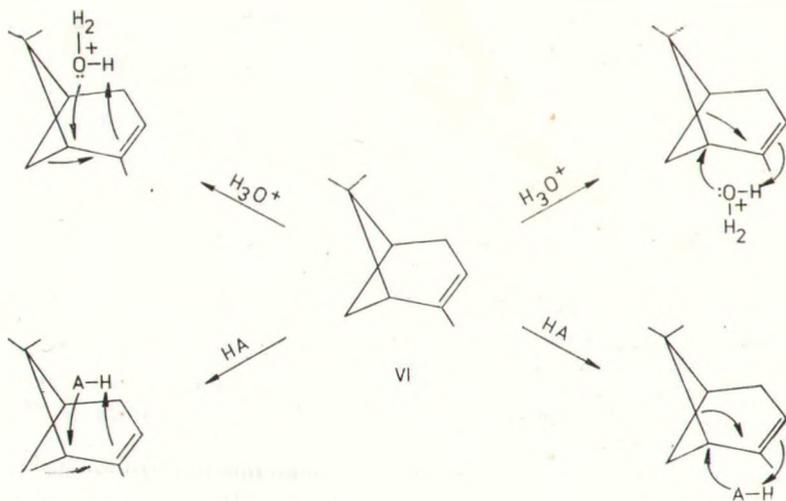


Синхронная схема образования и распада борнилхлорида [75].

Выше отмечалась высокая стереоспецифичность реакции образования бициклических эфиров при действии на оптически активный α -пинен органических кислот [14, 45]. Помимо этого, И. И. Бардышев, А. И. Седельников и О. Н. Дружков установили [76], что в среде малополярных растворителей процесс гидратации α -пинена водными растворами серной кислоты тоже стереоспецифичен. В продуктах реакции были обнаружены бициклические спирты *эндо*-строения (борнеол и фенхол) и совершенно отсутствовали *экзо*-изомеры (изоборнеол и изофенхол). Авторы обратили внимание на тот факт, что при проведении гидратации в среде метанола совершенно не образуются метиловые эфиры борнеола и α -фенхола. Такие данные нельзя объяснить с точки зрения карбониево-ионных превращений. В связи с этим И. И. Бардышев с со-

трудниками предположили, что бициклические соединения при гидратации α -пинена возникают путем синхронного перераспределения электронной плотности в α -пинене, кислоте и ионе гидроксония:

Схема 14

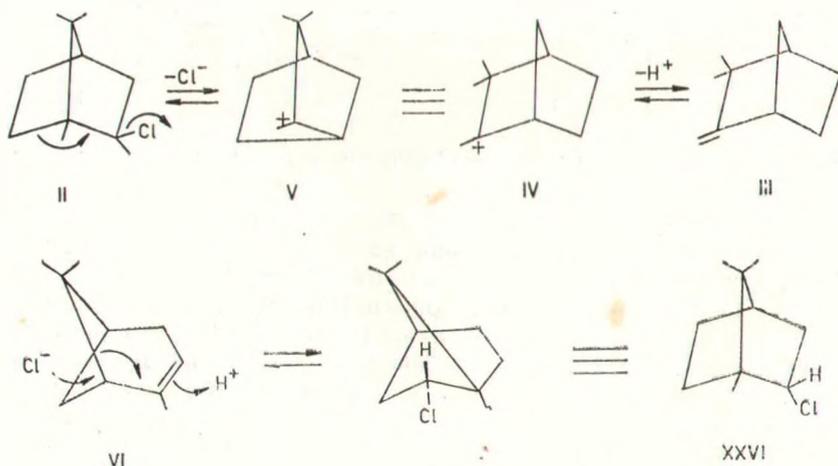


Синхронная схема гидратации α -пинена [76].

Образование моноциклических соединений авторы объясняют карбониево-ионной схемой превращений.

Г. А. Рудаков указывает, что если рассматривать взаимодействие камфена и α -пинена с хлористым водородом по классической карбониево-ионной схеме, то получается, что один и тот же борнилкарбоний-катион преобразуется в первом случае в изоборнилхлорид, а во втором — в его *эндо*-изомер [40, с. 34]. Для того чтобы устранить это противоречие, Г. А. Рудаков рассматривает превращение изоборнилхлорида (II) в камфен (III) и образование хлористого борнила (XLIII) из α -пинена (VI) как синхронные процессы, переходящие в одну стадию:

Схема 15



Синхронные схемы превращений α -пинена (VI) и камфена (III) под действием хлористого водорода [40].

В. А. Смит, рассматривая вагнеровскую перегруппировку, отмечает [77]: «Нет никаких оснований утверждать, что факт перегруппировки свидетельствует о промежуточном образовании карбоний-иона. Данные по регио- и стереоселективности перегруппировок свидетельствуют о том, что эти реакции чаще всего протекают по схеме согласованных процессов без образования дискретных ионных интермедиатов».

Представляет интерес также то обстоятельство, что еще в 1928 г. Ингольд [78, с. 612], приводя доказательства в пользу промежуточного образования классических карбониевых ионов, отмечал: «Структурные изменения, при которых увеличивается электронная плотность в положении, из которого должен уйти аннион, действительно ведут к ускорению перегруппировки». По существу эта мысль предвосхитила современные представления о синхронном течении многих химических превращений.

Несколько обособленно в ряду превращений α -пинена в условиях кислотного катализа стоит его взаимодействие с апротонными кислотами. Робертс и Дэй [79] изучали превращение под действием хлористого алюминия; Э. В. Змочинский с соавторами [80] действовали на α -пинен FeCl_3 ; Б. В. Ерофеев и П. Мерная [81] использовали в качестве катализатора AlCl_3 . Эти авторы изучали состав и строение димеров и полимеров более высокого порядка в продуктах реакции. К. Н. Коротков и Ю. П. Ключев [82] в продуктах реакции фтористого бора с α -пиненом обнаружили пинан, *n*-цимол, димеры и тримеры. Исследуя состав реакционной смеси в ходе превращения α -пинена и дипентена под действием безводного хлористого алюминия, Ю. П. Ключев с соавторами установили [83, 84], что полимеризация моно- и бициклических терпенов под действием апротонных кислот не сопровождается изомеризацией.

Большинство авторов считают, что полимеризация α -пинена под действием кислот Льюиса, как и в случае использования в качестве катализаторов протонных кислот, проходит через промежуточную стадию образования ионов карбония, хотя и признают, что эта схема не может удовлетворительно описать превращения.

На основании данных литературы и собственного экспериментального материала Ю. П. Ключев [85, 86] попытался сформулировать единую теорию, описывающую превращения моно- и бициклических терпенов в условиях кислотного катализа. Он представляет этот процесс как многостадийный, причем считает, что характер промежуточных продуктов на той или иной стадии реакции определяется конкретными условиями (природой катализатора, степенью его кислотности, полярностью реакционной среды и т. д.). Первой стадией процесса является взаимодействие электрофильного катализатора с π -электронами двойной связи терпена, в результате чего образуется π -комплекс, как и при обычном электрофильном присоединении реагента по двойной связи. Это положение в свете современных представлений является несомненным.

Далее автору представляется, что π -комплекс способен либо вызывать образование полимеров в случае использования в качестве катализаторов апротонных кислот, либо изомеризоваться в молекулярное соединение в случае использования протонных кислот. Это положение не проясняет механизм полимеризации, поскольку автор не приводит схемы превращения π -комплекса в полимеры, а, с другой стороны, образование «молекулярного соединения» вызывает сомнение, поскольку никаких признаков присутствия этого соединения либо косвенных доказательств его существования не приводится. В отличие от ранее существовавшей точки зрения Ю. П. Ключев считает, что это соединение не является борниловым эфиром соответствующей кислоты, а имеет пинановую структуру и только его изомеризация в мягких условиях (слабые кислоты и слабополярные растворители) может приводить к образованию эфиров как борнеола, так и изоборнеола. А ведь

именно в этих условиях и наблюдается [14, 35, 76] самая высокая стереоспецифичность, когда производные *экзо*-строения не образуются.

Как следует из анализа данных литературы, разными исследователями предлагались различные схемы превращения α -пинена в присутствии кислотных катализаторов. Однако, объясняя одну сторону явления, эти схемы не могут удовлетворительно описать накапливающиеся новые факты. Большинство авторов придерживаются карбониево-ионной теории, признавая, что превращения в ряду терпенов значительно сложнее, ибо нужно учитывать влияние температуры, полярность растворителя, кислотность и структуру катализатора и многие другие факторы [40, 44, 52—54, 87, 88].

На основании исследований изомеризации α -пинена в условиях гомотенного кислотного катализа [89—91] нами предложена непротиворечивая схема процесса, согласно которой реакция начинается с атаки протоном π -связи, в результате чего образуется π -комплекс. Далее (в зависимости от условий процесса) может образоваться карбоний-катион и изомеризация идет по карбониево-ионной схеме; в условиях, приведенных в работах [89—91], процесс включает две стадии: быстро текущую своеобразную S_N2 -реакцию образования борнилового эфира и медленную — его распада, приводящую к появлению шести первичных продуктов изомеризации — β -пинена, рацемата камфена, дипентена, терпинолена, трициклена и рацемата борнилена. Параллельно может идти образование фенхилового эфира и его распад, приводящий к возникновению углеводородов ряда фенхена. Одновременно было установлено, что пространственная конфигурация камфена в тех же условиях благоприятствует протеканию S_N2 -реакции с образованием изоборнилового эфира, причем последний, распадаясь, превращается только в камфен.

Полученные в работе [91] данные позволяют высказать весьма обоснованные предположения о природе уникальной способности титановых катализаторов избирательно направлять процесс изомеризации α -пинена в сторону образования камфена. По-видимому, при взаимодействии α -пинена с титановым катализатором создаются стерические условия, способствующие образованию *экзо*-эфира титановой кислоты, который, распадаясь, превращается в камфен.

В заключение, исходя из предложенной в работе [91] схемы реакции изомеризации α -пинена, можно попытаться объяснить, почему кислоты Льюиса направляют процесс избирательно в сторону полимеризации.

Реакция начинается, как показал Ю. П. Ключев, с образования π -комплекса (XLIV):

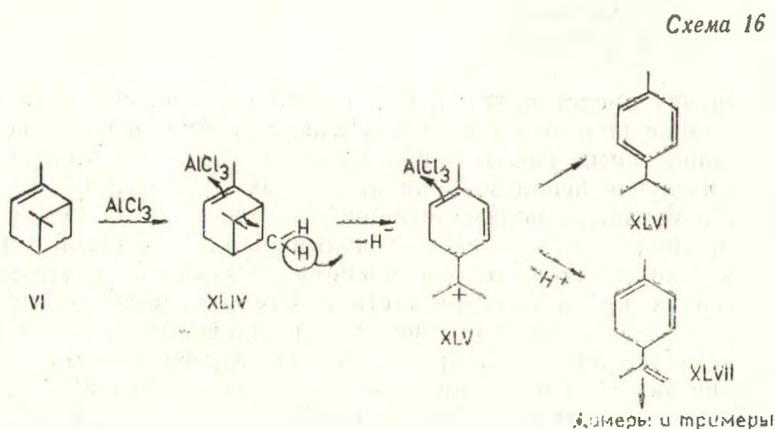


Схема превращений α -пинена в присутствии апротонных кислот.

Преобразование π -комплекса в сложный эфир или борнилкарбоний-катион в присутствии кислот Льюиса (в отличие от случаев использования протонных кислот) невозможно, так как в реакционной среде отсутствует анион (нуклеофил), а, кроме того, кислота Льюиса неспособна образовывать ковалентные связи с углеродом. Возможна только реакция раскрытия цикла с одновременным выбросом гидридного иона от атома C₍₅₎ и образованием карбкатиона XLV. Последний, выбрасывая протоны от атомов 3 и 8(9), превращается соответственно в ментатриен (XLVII) и *n*-цимол (XLVI). Высокая способность ментатриена к полимеризации очевидна. В пользу этой схемы говорит то, что при полимеризации α -пинена в присутствии апротонных кислот в продуктах реакции всегда обнаруживается *n*-цимол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич Л. Г. О действии флоридиновой земли на непредельные соединения. — Журн. Рус. физико-хим. о-ва, 1915, т. 47, с. 827—830.
2. Гурвич Л. Г. К теории гетерогенного катализа. — Журн. Рус. физико-хим. о-ва, 1916, т. 48, с. 837—836.
3. Тищенко В. Е., Марса В. Я. О действии флоридина, каолина и боксита на пинен. — Журн. Рус. физико-хим. о-ва, 1928, т. 60, с. 1009—1011.
4. Venable C. The effect of Fuller's earth on pinene and other terpenes. — J. Amer. Chem. Soc., 1923, vol. 45, p. 728—734.
5. Delepine M. Sur l'origine du fenchol dans la réaction de Bouchardat et Lafont. — Compt. rend. hebdomadaire Acad. sci., 1924, vol. 178, sec. 6, p. 2087—2089.
6. Kondakov I. L. Isomerisation des pinenes en camphene sous l'action des phenols. — Parfum. moderne, 1926, vol. 19, p. 181—185.
7. Meerwein H., Hammel O., Serni A., Vorster J. Untersuchungen über intermolekulare Atomverschiebungen in der Kampferreihe. — Justus Liebigs Ann. Chem., 1927, Bd. 55, S. 2500—2528.
8. Imoto M. Supply binding. — J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1939, vol. 42, p. 183—186.
9. Тищенко В. Е., Рудаков Г. А. Каталитический способ получения камфена из скипидара. — Журн. прикл. химии, 1933, т. 6, № 4, с. 691—703.
10. Whitmore F. C. The common basis of intramolecular rearrangements. — J. Amer. Chem. Soc., 1932, vol. 54, N 8, p. 3274—3283.
11. Thomas C. L. Chemistry of cracking catalysts. — Ind. Engng Chem., 1949, vol. 41, N 11, p. 2564—2573.
12. Meerwein H., van Emster K. Untersuchungen in der Campher-Reihe. I. Über den Reaktionsmechanismus der Isoborneol \rightleftharpoons Camphen-Umlagerung. — Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 1920, Bd. 53, S. 1815—1829.
13. Meerwein H., van Emster K. Über die Gleichgewichte-Isomerie zwischen Bornilchlorid, Isobornilchlorid und Camphen-Chlorhydrat. — Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 1922, Bd. 55, S. 2500—2528.
14. Kharasch M. S., Reynolds W. B. Rearrangements in the terpen series. I. Isomerisation and esterification of α -pinene. — J. Organ. Chem., 1944, vol. 9, p. 148—154.
15. Рудаков Г. А., Шестаева М. М., Марчевский А. Т., Хоменко З. С. О механизме гетерогенной каталитической изомеризации углеводородов на кислых катализаторах. II. Механизм образования терпинолона и терпиленов при каталитической изомеризации пинена и лимонена на титановой кислоте. — Журн. общ. химии, 1954, т. 24, с. 1452—1457.
16. Рудаков Г. А., Шестаева М. М. О каталитических превращениях терпенов. VI. Каталитическая изомеризация α -пинена в β -пинен. — Журн. общ. химии, 1955, т. 25, с. 627—631.
17. Рудаков Г. А., Шестаева М. М., Иванова Л. С. О влиянии носителей на направление кислотной каталитической изомеризации пинена. — ДАН, 1965, т. 162, № 6, с. 1320—1322.
18. Иванова Л. С., Боровская А. Г., Рудаков Г. А. О каталитических превращениях терпенов. XI. Кислотная изомеризация жидкого β -пинена в присутствии твердых катализаторов. — Журн. орган. химии, 1967, т. 3, вып. 12, с. 2162—2167.
19. Бардышев И. И., Дешиц Г. В. Изучение природы фенхенов, образующихся в результате действия органических кислот на α - и β -пинены. — Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1972, № 1, с. 112—114.
20. Рудаков Г. А., Шестаева М. М. О каталитических превращениях терпенов. VII. Получение оптически чистого α -пинена из β -пинена. — Журн. общ. химии, 1956, т. 26, с. 2357—2361.
21. Рудаков Г. А., Иванова А. С., Писарева Т. Н., Боровская А. Г. О каталитических превращениях терпенов. XII. Рацемизация при взаимных превращениях α - и β -пиненов. — Журн. орган. химии, 1975, т. 11, вып. 11, с. 2275—2279.
22. Swann G., Crippwell F. J. The catalytic isomerisation of camphene. — Industr. Chem., 1948, vol. 24, p. 573—579.

23. *Watanabe K., Pillai C. N., Pines H.* Alumina: catalyst and support. XV. Dehydration of 2-endo- and 2-exo-bornanol and of endo- and exo-norbornanol over alumina catalyst. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, N 20, p. 3934—3939.
24. *Hirsjärvi P., Heinonen K., Piriälä L.* Observation on the dehydration of bornanols and the racemization of camphene. — *Suomen kem.*, 1964, vol. 37B, N 5—6, p. 77—84.
25. *Рудаков Г. А., Писарева Т. Н., Овсякова Н. Ф., Клишин А. И.* О механизме рацемизации камфена. — *Химия древесины*, 1984, № 2, с. 88—92.
26. *Hückel W., Ströle U.* Änderungen des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen. IX. Die Umsetzung vor endo- und exo-Fenchylamin mit Salpetriger Säure. — *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 1954, Bd. 585, N 3, S. 182—200.
27. *Рудаков Г. А., Шестаева М. М.* О каталитических превращениях терпенов. VIII. Изомеризационные превращения терпинолена в присутствии титановой кислоты. — *Журн. общ. химии*, 1959, т. 29, с. 2096—2100.
28. *Бардышев И. И., Попова Л. А., Лойко Ж. Ф.* Об изомеризации дипентена и терпинолена в присутствии протонодонорных катализаторов. — *Изв. АН БССР, сер. хим. наук*, 1974, № 3, с. 60—67.
29. *Бардышев И. И., Попова Л. А., Буйнова Э. Ф., Ударов Б. Г., Лойко Ж. Ф.* Превращения изотерпинолена под действием салициловой кислоты. — *Изв. АН БССР, сер. хим. наук*, 1975, № 6, с. 85—88.
30. *Бардышев И. И., Попова Л. А., Буйнова Э. Ф.* Химические превращения α -терпинена (*n*-ментадиена-1,3) под действием салициловой кислоты. — *Изв. АН БССР, сер. хим. наук*, 1976, № 4, с. 112—114.
31. *Бардышев И. И., Попова Л. А., Буйнова Э. Ф., Ударов Б. Т.* Карбонийионные превращения α - и β -фелландренов. — *Изв. АН БССР, сер. хим. наук*, 1977, № 3, с. 58—61.
32. *Dul M., Bukala N.* Badania reaktywnosci wglowodorow monoterpenuowych skladnikow krajowych terpentyn sosnowych w obecności katalisatorow impregnowanych. — *Chemia stosowana*, 1973, Z. 17, s. 19—48.
33. *Ламоткин А. И., Клюев Ю. П.* Каталитические превращения терпинолена под действием ортофосфорной кислоты. — *Химия и хим. технология*, 1980, вып. 15, с. 72—77.
34. *Арбузов Б. А., Исаева З. Г.* Об изомеризации терпеновых углеводородов силикагелем в условиях адсорбционного анализа. — *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 1953, № 5, с. 843—849.
35. *Ламоткин Л. И., Клюев Ю. П.* Химические превращения α -терпинена в присутствии ортофосфорной кислоты, нанесенной на березовый активированный уголь. — В кн.: *Химия и химическая технология*. Минск, 1983, вып. 18, с. 97—101.
36. *Рудаков Г. А.* О каталитических превращениях дипентена над активированной глиной. — *Журн. общ. химии*, 1940, т. 10, с. 1673—1681.
37. *Рудаков Г. А., Гуляева Л. И.* О каталитических превращениях терпенов. III. Каталитические превращения камфена над активированной глиной. — *Журн. общ. химии*, 1946, т. 16, вып. 2, с. 252—259.
38. *Рудаков Г. А.* О каталитических превращениях терпенов. IV. Каталитические превращения α -пинена над активированной глиной. — *Журн. общ. химии*, 1946, т. 16, вып. 2, с. 261—276.
39. *Бетел Д., Голд В.* Карбонные ионы / Под ред. И. П. Белецкой. Пер. с англ. М., 1970. 415 с.
40. *Рудаков Г. А.* Химия и технология камфары. Изд. 2-е, испр. и доп. М., 1976. 207 с.
41. *Рудаков Г. А., Хоменко З. С., Шестаева М. М.* О механизме гетерогенной каталитической изомеризации углеводородов на кислых катализаторах. I. Механизм взаимодействия пинена, камфена и лимонена с катализаторами, вызывающими их изомеризацию — титановой кислотой и активированной глиной. — *Журн. общ. химии*, 1954, т. 24, с. 540—557.
42. *Рудаков Г. А., Иванова Л. С., Писарева Т. Н., Боровская А. Г.* Кинетика каталитической изомеризации жидкого α -пинена на титановом катализаторе. — *Гидролиз и лесохим. пром-сть*, 1975, № 4, с. 7—9.
43. *Горяев М. И., Петелина Л. П.* К механизму изомеризационных превращений α -пинена под действием сульфокатионита «Анкалит КТ-3». — *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, 1970, № 5, с. 12—14.
44. *Иванова Л. С., Рудаков Г. А.* Влияние пористой структуры катализаторов на процесс кислотной гетерогенной изомеризации α -пинена. — *ДАН*, 1965, т. 163, № 1, с. 113—115.
45. *Valkanas G. N.* Interaction of α -pinene with carboxylic acids. — *J. Organ. Chem.*, 1976, vol. 41, N 7, p. 1179—1183.
46. *Roberts J. D., Vancey J. A.* Mechanisms of racemization of camphene-8-C¹⁴. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, N 13, p. 3165—3168.
47. *Vaughan W. R., Perry R. J.* Racemization in the camphene hydrochloride — isobornil chloride rearrangement. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, N 13, p. 3165—3168.
48. *Рудаков Г. А., Шестаева М. М.* О механизме гетерогенной каталитической изомеризации углеводородов на кислых катализаторах. III. Механизм рацемизации камфена на титановой кислоте. — *Журн. общ. химии*, 1956, т. 26, вып. 9, с. 2426—2433.

49. David C. W., Everling B. W., Kilian R. J., Stothers J. B., Vaughan W. R. Camphene racemization. III. The endo-methyl migration problem. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 4, p. 1265—1269.
50. Haseltine R., Huang E., Ranganayakulu K., Sorensen T. S. The observable thirty-fold degenerate camphenohydrocation. A stereospecific *exo*-3,2-methyl shift and *endo*-6,2-hydride shift. — Canad. J. Chem., 1975, vol. 53, N 7, p. 1056—1066.
51. Бабундина А. П., Рудаков Г. А. Химические превращения при взаимодействии камфена с органическими кислотами. — Химия древесины, 1983, № 4, с. 79—83.
52. Geier S., Lieder W. Säurekatalysierte Umwandlungen in der Monoterpenreihe. — Z. Chem., 1966, Bd. 6, N 4, S. 121—160.
53. Kergomard A. La réaction des acides organiques sur le pinène. Influence des corps à forte constante diélectrique. — Bull. soc. chim. France, 1959, N 10, p. 1356—1360.
54. Ламоткин А. И., Клюев Ю. П. Влияние полярности растворителей на состав продуктов изомеризации α -пинена в присутствии метатитановой кислоты. — В кн.: Химия и химическая технология, 1982, вып. 17, с. 99—102.
55. Nevell T. P., Salas E., Wilson C. L. Use of isotopes in chemical reactions. Pt 1. The mechanism of the Wagner—Meerwein rearrangement. Exchange of radioactive chlorine and of deuterium between camphene hydrochloride and hydrogen chloride. — J. Chem. Soc., 1939, N 7, p. 1188—1202.
56. Roberts J. D., Urbanek L., Armstrong R. The chlorination of bicyclo[2,2,1]heptane (norbornilane). — J. Amer. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 3049—3051.
57. Winstein S., Trijan D. Neighboring carbon and hydrogen. X. Solvolysis of *endo*-norbornyl arylsulfonates. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, N 5, p. 1147—1154.
58. Winstein S., Trijan D. Neighboring carbon and hydrogen. XI. Solvolysis of *exo*-norbornyl *p*-bromobenzenesulfonate. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, N 5, p. 1154—1160.
59. Winstein S., Morse B. K., Grunwald E., Jones H. W., Corse J., Trijan D., Marshall H. Neighboring carbon and hydrogen. VII. Reactivity of some alicyclic and bicyclic derivatives. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, N 5, p. 1127—1132.
60. Бархаш В. А. Неклассические карбокатионы. Новосибирск, 1984. 296 с.
61. Goering H. L., Brown C. S., Schewene C. B. On the norbornyl and 1,2-dimethylnorbornyl cations. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, N 22, p. 6214—6216.
62. Brown H. C., Rei M. H. The Goering-Schewene diagram for the 1,2-dimethylnorbornyl system. A remarkable similarity in the diagrams for classical tertiary norbornyl cations and the secondary norbornyl species. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, N 22, p. 6216—6217.
63. Berson J. A. Apportionments of products from unsymmetrically substituted mesomeric carbonium ions. — Tetrahedron Letters, 1960, N 16, p. 17—20.
64. Valkanov G., Iconomov N. Umlagerungen in der Terpen-Reihe. — Pharmaz. acta helv., 1964, vol. 39, N 7, p. 441—449.
65. Williams C. M., Whittaker D. Evidence for intimate ion-pair formation in the addition of acids to olefin. — J. Chem. Soc., Sec. D, 1970, N 15, p. 960—961.
66. Williams C. M., Whittaker D. Rearrangements of pinane derivatives. Pt 1. Products of acid-catalysed hydration of α -pinene and β -pinene. — J. Chem. Soc., Sec. B, 1971, N 4, p. 668—672.
67. Williams C. M., Whittaker D. Rearrangements of pinane derivatives. Pt II. Products of acid-catalysed rearrangement of α -pinene and β -pinene in acetic acid. — J. Chem. Soc., Sec. B, 1971, N 4, p. 668—672.
68. Амис Э. Влияние растворимости на скорость и механизм химических реакций / Пер. с англ. Н. Н. Бубнова, В. М. Беднакова и Р. И. Зусман. М., 1968. 328 с.
69. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексобразование в неводных средах / Пер. с англ. С. Л. Давыдовой. М., 1984. 256 с.
70. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., 1973. 376 с.
71. Бардышев И. И., Седельников А. И., Тихонова Т. С. Превращение α -пинена под действием водных растворов серной кислоты. — Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1975, № 1, с. 66—70.
72. Roberts J. D., Lee C. C., Saunders W. H. Rearrangements in carbonium ion-type reactions of C^{14} -labeled norbornyl derivatives. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, N 18, p. 4501—4510.
73. Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений / Под ред. И. Л. Клуныяца, Я. Ф. Комиссарова. Пер. с англ. М., 1959. 674 с.
74. Майо П. де. Терпеноиды / Под ред. В. Ф. Кучерова. Пер. с англ. М., 1963. 494 с.
75. Билло Б., Мак-Лин С. Выяснение стереохимии природных соединений с помощью химических методов. — В кн.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами / Под ред. Я. М. Варшавского и И. Ф. Луценко. Пер. с англ. М., 1967. 800 с.
76. 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.
77. Смит В. А. Новое в реакциях электрофильного присоединения по двойной связи. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 3, с. 300—314.
78. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / Под ред. И. П. Белецкой. Пер. с англ. М., 1973. 1055 с.

79. Roberts W. J., Day A. R. A study of the polymerization of α - and β -pinene with Fridel—Crafts catalysts. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, N 3, p. 1226—1230.
80. Змочинский Э. В., Марон С. А., Шмуйлович С. Г. Действие безводного хлорного железа на пинен. — Журн. прикл. химии, 1937, т. 10, № 12, с. 2029—2035.
81. Ерофеев Б. В., Мерная П. Кинетика димеризации α -пинена. — Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина. Сер. хим., 1954, вып. 20, с. 43—51.
82. Коротков К. Н., Клюев Ю. П. Превращение α -пинена под действием газообразного фтористого бора. — Сб. науч. работ Ин-та химии АН БССР, 1958, № 6, с. 170—175.
83. Клюев Ю. П., Петрашень И. В. Некоторые замечания относительно каталитических превращений терпеновых углеводов. — В кн.: Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Горький, 1970, с. 182—190.
84. Клюев Ю. П., Ламоткин А. И., Станчик А. И. Каталитические превращения дипентена под действием кислотных катализаторов. — Сб. тр. ЦНИЛХИ, 1971, вып. 22, с. 29—34.
85. Клюев Ю. П. О некоторых закономерностях каталитических превращений терпеновых углеводов под действием катализаторов кислотного характера (протонных и апротонных кислот). — В кн.: Химия и химическая технология. Минск, 1975, вып. 8, с. 91—103.
86. Клюев Ю. П. Некоторые замечания относительно схемы изомерных и полимерных превращений α -пинена под действием протонных и апротонных кислот (галонидов металлов). — Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1960, № 2, с. 134—136.
87. Батгалова Ш. В., Мукитанова Т. Р., Пак Н. Д. Регулирование силы кислотных центров и селективности катализаторов в реакции изомеризации α -пинена. — ДАН, 1978, т. 242, № 1, с. 111—114.
88. Ламоткин А. И., Клюев Ю. П. Химические превращения α -терпинена в присутствии ортофосфорной кислоты, нанесенной на березовый активированный уголь. — В кн.: Химия и химическая технология. Минск, 1983, вып. 18, с. 97—101.
89. Маркевич Р. М., Ламоткин А. И., Резников В. М. Исследование процесса изомеризации α -пинена в присутствии органических кислот. 1. Зависимость состава продуктов изомеризации от условий реакции. — Химия древесины, 1985, № 2, с. 103—105.
90. 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.
91. Маркевич Р. М., Ламоткин А. И., Резников В. М. Исследование процесса изомеризации α -пинена в присутствии органических кислот. 3. О механизме изомеризации α -пинена в присутствии трифторуксусной кислоты. — Химия древесины, 1985, № 5, с. 96—101.

Поступило 4 IV 1986