

О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ α -ПИНЕНА И КАМФЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

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

Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова,
г.Минск

Изучены продукты превращения α -пинена и камфена под действием ряда органических кислот: монохлор-, трихлор- и трифторуксусной. На основании анализа зависимости состава продуктов реакции от количества кислоты и температуры показано, что не все они имеют первичное происхождение. Подбором соответствующих условий впервые установлены первичные продукты превращения α -пинена в присутствии кислот: борниловый эфир соответствующей кислоты, камфен, β -пинен, дипентен и терпинолен. Камфен в аналогичных условиях в качестве единственного продукта образует изоборниловый эфир.

Изучение кинетики реакции взаимодействия α -пинена с трифторуксусной кислотой в растворе дибутилового эфира и стереохимических закономерностей процесса, а также распад борнилтрифторацетата в кислой среде позволили сделать заключение, что борниловый эфир трифторуксусной кислоты является промежуточным продуктом изомеризации α -пинена в приведенных условиях. Показано, что образование борнилтрифторацетата из α -пинена проходит в одну стадию как S_N2 реакция, сопровождаемая анхимерным ускорением. Пространственная конфигурация α -пинена обеспечивает благоприятные стерические условия для реализации этого механизма. Таким же образом идет и образование фанхилтрифторацетата из α -пинена, но процесс этот, вероятно, менее выгоден. Аналогично из камфена образуется изоборниловый эфир трифторуксусной ки-

слоты. Распад последнего протекает как E2 реакция и приводит к образованию камфена. При распаде борнилового эфира получаются камфен, α - и β -пинены, дипентен и терпинолен, т.е. те же продукты и примерно в таких же соотношениях, как и при изомеризации α -пинена. В данном случае из-за стерических затруднений невозможно синхронное течение реакции, а одновременное появление в продуктах реакции пяти соединений, в число которых входят как моно-, так и бициклические терпены, убедительно говорит о том, что реакция протекает по карбоний-ионному EI механизму. Предложены структуры возникающих ионов.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа литературного материала предложена следующая схема превращений бициклических терпенов в присутствии протонных кислот. Реакция начинается атакой протоном π -связи с образованием π -комплекса. Последний, в зависимости от условий процесса (силы и концентрации кислоты, полярности среды, температуры), может превратиться либо в карбоний-катион (типа линилкарбоний-иона в случае α -пинена), либо в протоний-ион. В первом случае реакция будет протекать по классическому карбоний-ионному механизму, во втором - по механизму S_N2 . Как отмечалось выше S_N2 механизм приводит к соответствующим интермедиатам, распад которых может осуществляться как по механизму E2, так и по EI.

Предлагаемая в настоящем исследовании и классическая схемы, вероятно, являются лишь крайним выражением реального процесса, который в зависимости от конкретных условий будет приближаться к тому или другому механизму.