

Реакционная способность терпенов и их аналогов в «организованной среде»

Н.Ф.Салахутдинов, В.А.Бархаш

Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9, факс (383–2)35–4752

В обзоре дан анализ работ по изучению реакционной способности терпенов и их аналогов в «организованной среде» в условиях адсорбции на твердых катализаторах и при комплексообразовании с циклодекстринами (фотохимические процессы). Показано, что использование «организованной среды» не только улучшает экологические характеристики уже известных процессов с участием природных терпеновых соединений, но и благодаря особенностям последних — конформационной подвижности, полифункциональности — открывает широкие возможности для обнаружения необычных превращений и использования «возобновляемого сырья» для тонкого органического синтеза.

Библиография — 92 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1
II. Внутримолекулярные реакции	1
III. Межмолекулярные реакции	11
IV. Заключение	25

I. Введение

Одним из бурно развивающихся в последнее время методов воздействия на реакционную способность химических соединений в термических или фотохимических процессах является «закрепление» субстратов за счет адсорбции на твердых катализаторах или за счет комплексообразования с циклодекстринами. Этот подход позволяет путем создания пространственных затруднений в определенных частях молекулы или придания молекуле конформационной жесткости резко изменить селективность процесса. Кроме того, адсорбция органических субстратов на твердых катализаторах часто меняет активационные барьеры многих превращений, что в случае молекул с многовариантной реакционной способностью позволяет направить реакцию по ранее неизвестному пути.

Если работы по реакциям ароматических соединений в «закрепленном» состоянии достаточно давно и интенсивно развиваются,^{1,2} то изучение реакционной способности терпеноидов в этих условиях находится в начальной стадии. Однако можно смело прогнозировать резкое увеличение

количества работ в этом направлении, учитывая, с одной стороны, стремление исследователей расширить круг вовлекаемых в эти реакции субстратов и, с другой стороны, многообещающие перспективы использования терпеноидов, которые благодаря их полифункциональности и конформационной гибкости могут подвергаться новым, необычным превращениям.

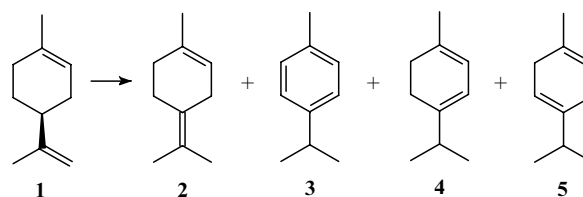
Представленный обзор являет собой, по-видимому, первую попытку обобщения накопленного экспериментального материала в этой интереснейшей области органической химии.

II. Внутримолекулярные реакции

1. Изомеризация терпеноидов на твердых катализаторах

Кислотно-катализируемые перегруппировки терпеноидов в различных гомогенных средах (от слабокислых до суперкислых) довольно хорошо изучены (см., например, работу³). В этой части обзора мы рассмотрим перегруппировки терпеноидов на твердых катализаторах, которые в последнее время все чаще стали применяться в процессах изомеризации органических соединений, вытесняя кислоты Льюиса и Бренстеда.

Авторы работы⁴ изучили превращения лимонена **1** на различных оксидах и фосфатах металлов при 60°C и нормальном давлении.



Н.Ф.Салахутдинов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории изучения катионных реакций НИОХ СО РАН. Телефон (383–2)35–5870.

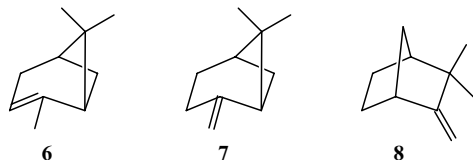
Область научных интересов: физическая органическая химия, реакционная способность органических соединений в «закрепленном» состоянии.

В.А.Бархаш. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон (383–2)35–5870. E-mail: root@orchem.nsk.su
Область научных интересов: физическая органическая химия, закономерности карбокатийных реакций, реакционная способность терпенов и их аналогов.

Дата поступления 10 июня 1996 г.

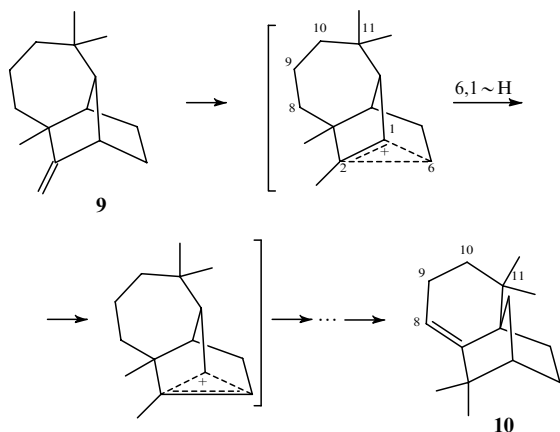
Основные (MgO), кислотно-основные (ZrO_2 , Al_2O_3 и $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$) и слабокислые (AlPO_4 , Nb_2O_5) катализаторы оказались неактивными в этой реакции. Остальные используемые авторами катализаторы (в том числе и 96%-ная H_2SO_4) приводили к смеси продуктов, содержащей терпинолен (2) (основной продукт), *n*-цимол (3), α -терпинен (4) и γ -терпинен (5) в различных соотношениях.⁴ Наиболее активными катализаторами оказались $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, причем применение последнего приводит к весьма селективному (до 84%) образованию соединения 2. Авторы полагают, что и льюисовские, и бренстедовские кислотные центры являются активными в этой реакции, но селективность по терпинолену оказывается выше в случае катализаторов, обладающих сильными льюисовскими центрами. Однако сильная твердая льюисовская кислота $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ неактивна в этой реакции, что наводит на мысль о более сложной зависимости глубины превращения соединения 1 от характеристик используемого катализатора.

Ряд патентов^{5–10} посвящен изомеризации α -пинена (6), β -пинена (7) и скипидара, содержащего эти терпены, на цеолитах типа X. В результате изомеризации образуется смесь продуктов, основным компонентом которой является соединение 1.



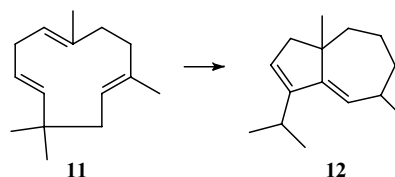
При проведении указанного превращения при температурах 150–175°C выход соединения 1 составляет 50–65%; реакционная смесь содержит также камфен (8) (15–20%) и терпинолен (2) (~10%). Авторы работы¹¹ отмечают, что использование цеолита KX приводит к лучшим результатам, чем использование цеолитов NaX, CaX и NH_4X .

В работе¹² изучена изомеризация оптически активного лонгифолена (9) на широкопористом β -цеолите в оптически активный изолонгифолен (10).

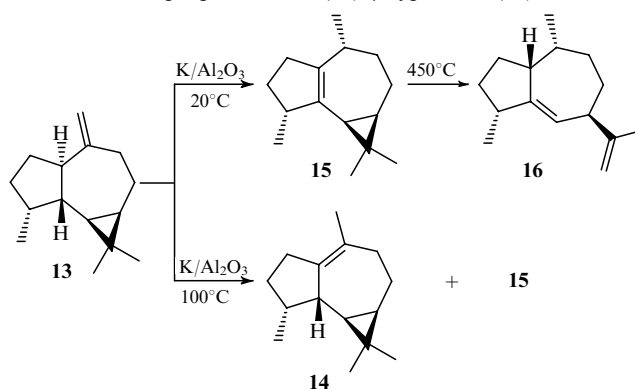


Сравнивая наблюдаемую на цеолите изомеризацию с превращениями соединения 9 в суперкислой среде, авторы работы¹³ отмечают, что в последнем случае быстрее происходит вырожденная перегруппировка с 1,2-сдвигом моста C(8)–C(11), нежели невырожденный 6,1-гидридный сдвиг, что приводит к рацемическому продукту 10. На цеолите, очевидно, наблюдается обратное соотношение скоростей процессов, что и обуславливает сохранение оптической активности.

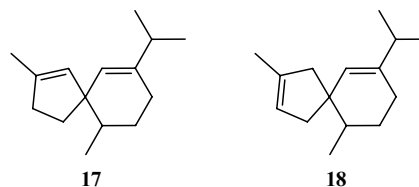
α -Гумулен (11) также претерпевает изомеризацию на цеолите β ; в течение 1.5 ч при 20°C он превращается в бициклогумулен (12) с выходом 60%.¹⁴



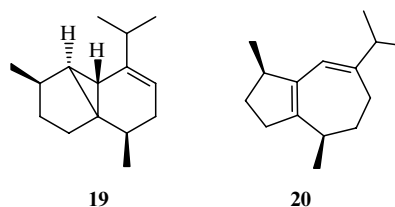
(+)-Аромадендрен (13) при выдерживании над оксидом алюминия с нанесенным на него калием при комнатной температуре количественно превращается в (–)-изоледен (15). Если реакцию проводить при 100°C, то наряду с соединением 15 образуется (+)-леден (14). Олефин 15 при нагревании до 450°C превращается в (+)- γ -гурьюнен (16).¹⁵



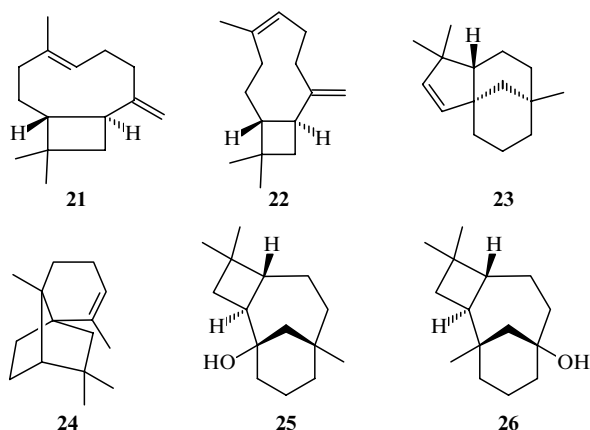
При изомеризации олефина 14 на твердой суперкислоте $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (10 мин, 20°C) образуются 7-изопропил-2,10-диметилспиро[4,5]дека-1,6-диен (17) и его изомер — 7-изопропил-2,10-диметилспиро[4,5]дека-2,6-диен (18).¹⁶ Предполагается, что эти продукты являются промежуточными при более глубокой изомеризации ледена 14 в муравьиной кислоте.



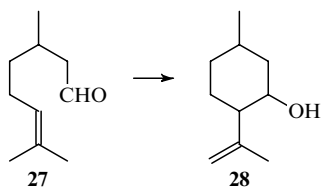
Этот же набор продуктов получен при изомеризации (1*S*,4*R*,5*R*,6*S*,10*R*)-7-изопропил-4,10-диметилтрицикло-[4.4.0.0^{1,5}]дец-7-ена (19). Показано,¹⁶ что олефин 19, нанесенный на $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, изомеризуется при комнатной температуре, образуя (6*R*,10*R*)-3-изопропил-6,10-диметилбицикло-[5.3.0]дец-1(7),2-диен (20).



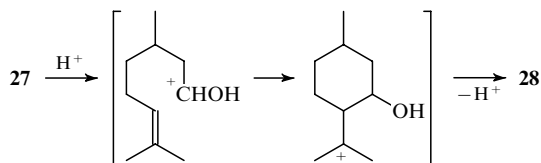
Кариофиллен (21) и изокариофиллен (22) на кислом оксиде алюминия превращаются в основном в кловен (23) и α -неокловен (24) соответственно.¹⁷ Кариофиллен (21) не только изомеризуется в кловен (23), но и гидратируется с образованием спиртов — кариолан-1-ола (25) и изокариолан-8-ола (26).



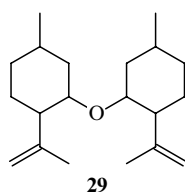
Большое внимание исследователи уделяют реакциям изомеризации терпеноидов, содержащих функциональные группы — альдегидные, кетонные, спиртовые, эпоксидный цикл. В работе¹⁸ изучена циклизация цитронеллала (27) в изопулегол (28) на кислых цеолитах типа клиноптилита, морденита и фожазита в различных растворителях при температурах 61–84°C.



Возможный механизм включает протонирование карбонильной группы, взаимодействие карбокатионного центра с 6,7-двойной связью и отрыв протона с образованием спирта 28.

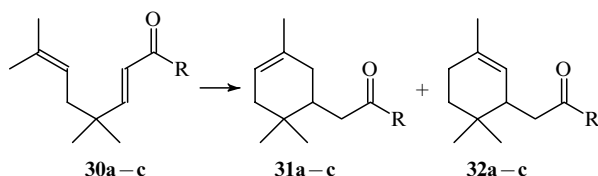


В реакционной смеси содержится также небольшое количество эфира 29, который образуется в результате дегидратации двух молекул спирта 28.



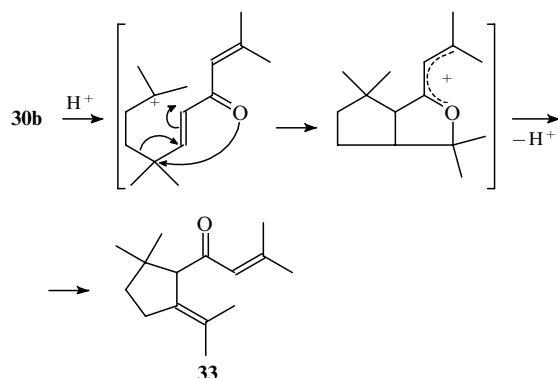
Авторы работы¹⁹ исследовали поведение некоторых диенонов — аналогов терпеновых соединений — на цеолитах NH₄Y и β с целью выяснения влияния на ход превращений структуры исходного кетона и условий реакции.

Кетоны 30а–с на цеолите NH₄Y (60–80°C) дают смесь соединений 31а–с и 32а–с соответственно.



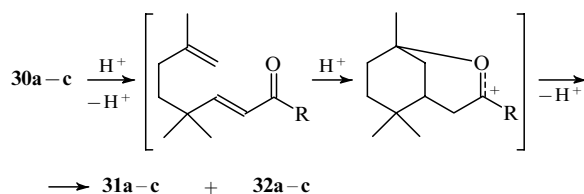
R = Me (a), CH=C(Me)₂ (b), Buⁱ (c).

В случае (*E*)-2,7,7,10-тетрамethyl-2,5,9-ундекатриен-4-она (30b), наряду с соединениями 31b и 32b, образуется 1,1-димethyl-2-(1-оксо-3-methyl-2-бутил)-3-изопропилиденциклопентан (33).

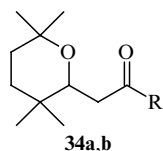


Возможный механизм превращений кетонов 30а–с приведен на схеме 1.

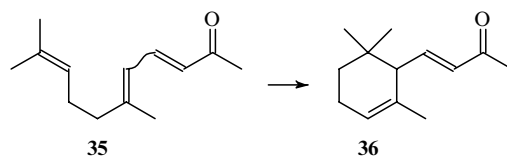
Схема 1



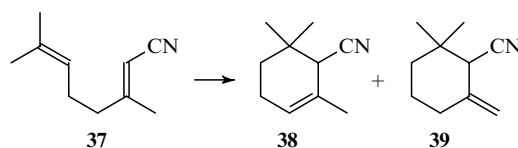
При использовании в качестве катализатора широкопористого цеолита β и иного способа нанесения субстрата на катализатор из кетонов 30а и 30b получаются соединения 34а и 34b соответственно.



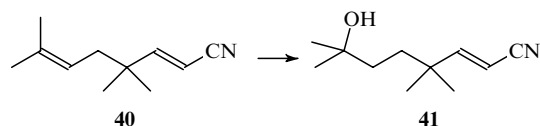
Применение цеолита CaY позволило авторам работы²⁰ решить важную прикладную задачу — провести селективную циклизацию псевдоионона (35) в α-ионон (36).



В работе²¹ описана циклизация 2,6-димethyl-1,5-гептадиенкарбонитрила (37), который при нанесении на цеолит β практически мгновенно при комнатной температуре превращается в циклические нитрилы 38 и 39.

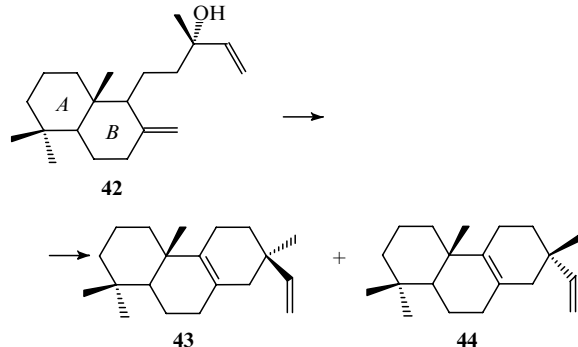


Длительное выдерживание в тех же условиях нитрила 40 не приводит к циклическим продуктам, а возникающий карбокатион реагирует с нуклеофилом среды, образуя спирт 41.

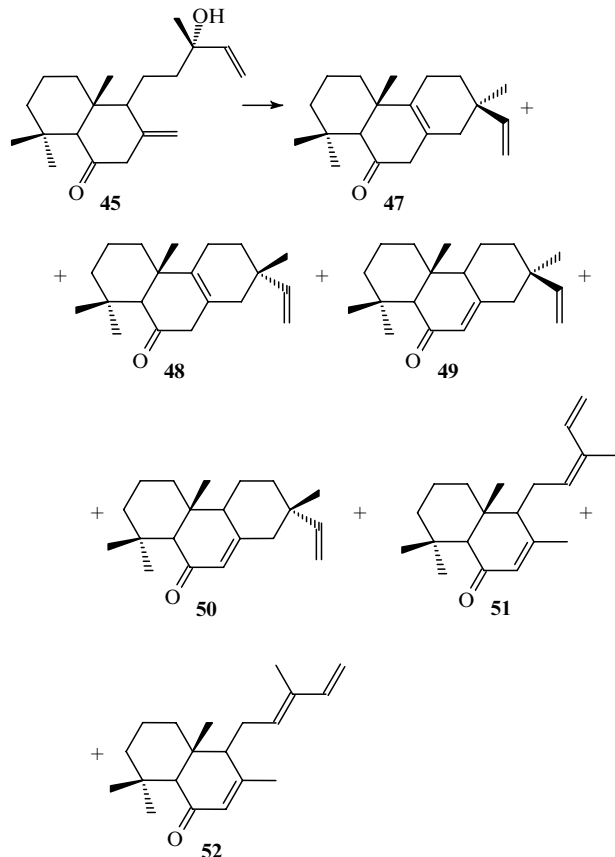


Превращениям лабдановых спиртов на цеолите НУ посвящена работа²².

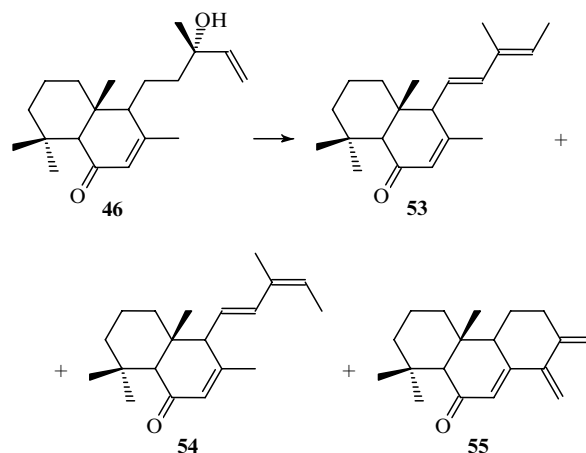
При выдерживании эпиманола (42) на цеолите (40°C, 4.5 ч) из реакционной массы были выделены $\Delta^{8,9}$ -пимарадиен (43) и $\Delta^{8,9}$ -изопимарадиен (44).



В результате превращения 6-оксолариксола (45) на цеолите наряду с трициклическими соединениями 47–50, были обнаружены бициклические продукты 51 и 52, образование которых можно объяснить миграцией 8,17-двойной связи в сопряженное с кетогруппой положение, в результате чего циклизация становится невозможной.



Соединение 46 — $\Delta^{7,8}$ -изомер кетоспирта 45 — после выдерживания на цеолите превращается в смесь продуктов, содержащую изомерные бициклические кетоны 53 и 54, а также трициклический кетон 55 в соотношении 2 : 1 : 2.



Анализ экспериментальных данных позволил авторам работы²² сделать вывод, что превращение спиртов 42, 45 и 46 на цеолите НУ протекает по-разному в зависимости от положения двойной связи в цикле В. В случае соединений 42 и 45 с *экзо*-метиленовой двойной связью преимущественно идет кислотно-катализируемая циклизация с образованием изомерных трициклических дитерпеноидов, а в случае соединения 46, когда наиболее реакционноспособная *экзо*циклическая связь отсутствует, преимущественно протекают процессы дегидратации и полимеризации.

Большое количество работ посвящено гетерофазной изомеризации эпосидов терпенового ряда — весьма реакционноспособных соединений, способных функционировать в спирты, альдегиды и кетоны.

Анализ данных табл. 1 приводит к следующим выводам. Во-первых, на твердых катализаторах кроме реакции раскрытия эпосидного цикла и функционализации субстрата (например, превращения 60→61; 62→63+64; 87→88) происходят процессы изомеризации углеродного остова (например, 62→66; 67→68+72; 84→85). Во-вторых, используя различные типы твердых катализаторов, можно из одного и того же эпосида получать с высокой селективностью продукты, относящиеся к разным классам соединений. Например, из эпосида лимонена 62 можно получить либо кетон 61, либо альдегид 66, а из эпосида α -пинена 67 образуется либо камфоленовый альдегид 68, либо спирт 70, либо кетон 63. Таким образом, меняя характер используемого катализатора, можно управлять течением процесса. В-третьих, из сравнения продуктов превращений эпосидов в гетерогенных условиях (табл. 1) и в гомогенных кислых средах следует, что изомеризация в гомогенных и гетерогенных условиях может идти разными путями. Например, 6,7-эпосид гумулена 87 в гомогенной кислой среде претерпевает превращение по согласованному механизму с последовательным участием 9,10- и 2,3-двойных связей с фиксацией наиболее стабильной *цис*-*транс*-конформации,⁴⁵ в то время как на твердых катализаторах изомеризация, по-видимому, идет по несогласованному механизму с фиксацией не самой стабильной конформации. После раскрытия эпосидного кольца в зависимости от природы катализатора происходит либо 1,2-гидридный сдвиг с образованием кетона 89 (глина асканит-бентонит), либо отщепление протона с образованием спирта 88 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$).¹⁴

Таблица 1. Изомеризация эпоксидов на твердых катализаторах.

Исходный эпоксид	Используемый катализатор	Основной продукт	Ссылки
Эпоксид 2-карена (56)	Цеолиты 5A, 1010 АН, 2020 АН	1,2-Дигидроперилловый спирт (57)	23
Эпоксид 3-карена (58)	Цеолит 2020 АН	2-Метил-5-изопропил-2,5-циклогексадиен-1-ол (59)	23
Эпоксид изолимонена (60)	Цеолит HSZ-360HUA	Карвенон (61)	23
Эпоксид лимонена (62)	Расплав солей $ZnCl_2/KCl/NaCl$	Карвон (63)	24
		Изогидрокарвон (64)	
	Цеолиты 5A, CaA	Карвенон (61)	25, 26
	Цеолиты 3A, 4A, 13X, TSZ-645-PSHI + $HCOOH$	Дигидрокарвон (65)	27
	Цеолиты 3A, 4A	1-Метил-3-изопропенил-циклопентан-1-карбальдегид (66)	28
Эпоксид α -пинена (67a)	Цеолиты HSZ-850, Na-морденит, H- β , 3A, 4A, 13X, глина монтмориллонит K-10	Камфоленовый альдегид (68)	25, 29–32
Эпоксид α -пинена (67b)	Цеолит Na-A, $NaOH/Al_2O_3$	<i>транс</i> -Пинокарвеол (69)	31, 33

Таблица 1 (продолжение).

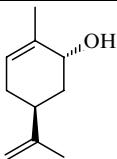
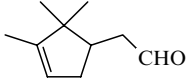
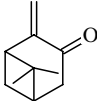
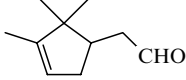
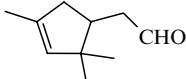
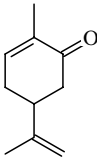
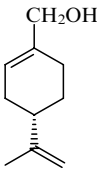
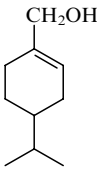
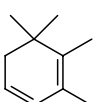
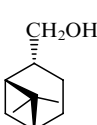
Исходный эпоксид	Используемый катализатор	Основной продукт	Ссылки
Эпоксид α -пинена (67b) 	Цеолит F-9 + ClCCOOH, цеолит A4	<i>транс</i> -Карвеол (70) 	28, 34
	Расплавы солей ZnCl ₂ /KCl/NaCl	Камфоленовый альдегид (68) 	24
		Пинокарвон (71) 	
	Глина Tonsil LF-80	Камфоленовый альдегид (68) 	31
		Изокамфоленовый альдегид (72) 	
	H ₂ Cr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	Карвон (63) 	34
Эпоксид β -пинена (74a) 	Al ₂ O ₃ /LiCl, Al ₂ O ₃	Пинокамфон (73) 	32, 33
	Цеолиты HSZ-850NAA, расплавы солей ZnX ₂ /KX/NaX (X = Cl, Br)	<i>цис</i> -Миртаналь (75) 	24, 35
	Цеолиты 3A, 4A, 13X, TSZ-645-PSH1 + HCOOH	Перилловый спирт (76) 	27, 34
	Цеолиты 3A, 4A	Фелландрол (77) 	26
		β -Пиронен (78) 	
Эпоксид β -пинена (74b) 	NaOH/Al ₂ O ₃	<i>транс</i> -Миртанол (79) 	33

Таблица 1 (продолжение).

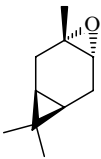
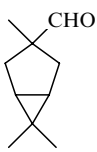
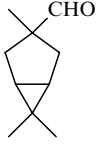
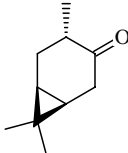
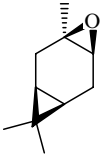
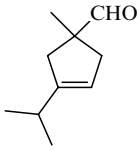
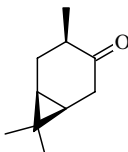
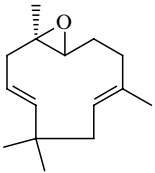
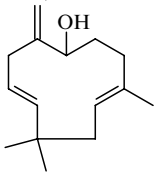
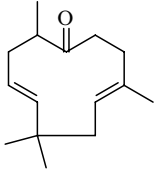
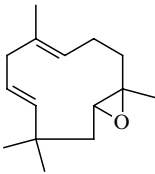
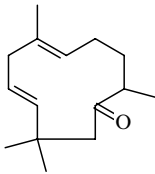
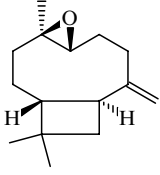
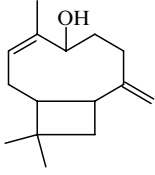
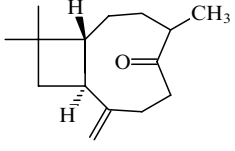
Исходный эпоксид	Используемый катализатор	Основной продукт	Ссылки
<i>транс</i> -Эпокси- каран (81) 	Глина асканит- бентонит, β -цеолит, SiO_2	3,6,6-Триметил- бицикло[3.1.0]гексан- 3-карбальдегид (82) 	36, 37
	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	3,6,6-Триметил- бицикло[3.1.0]гексан- 3-карбальдегид (82) 	37
		<i>транс</i> -Каранон (83) 	
<i>цис</i> -Эпокси- каран (84) 	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	1-Метил-3-изопропил- циклопент-3-ен-1-карбальде- гид (85) 	37
	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	<i>цис</i> -Каранон (86) 	
6,7-Эпоксид гумулена (87) 	Al_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Гумуленол (88) 	14, 38
	Глина асканит- бентонит	Гумулен-6-он (89) 	14
2,3-Эпоксид гумулена (90) 	Глина асканит- бентонит, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	Гумулен-2-он (91) 	14
4,5-Эпоксид кариофиллена (92) 	Al_2O_3	Кариофиллен-5-ол (93) 	38, 39
	Цеолит TSZ-320HUA	Дигидрокариофиллен- 5-он (94) 	40

Таблица 1 (продолжение).

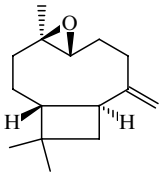
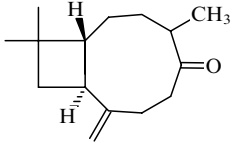
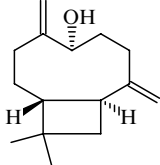
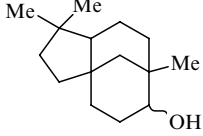
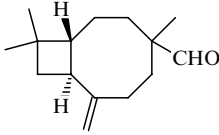
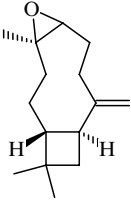
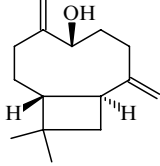
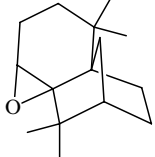
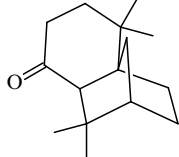
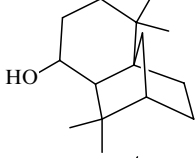
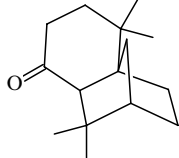
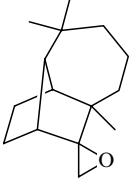
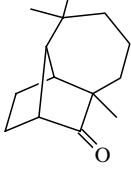
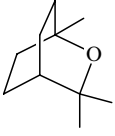
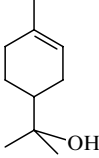
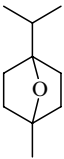
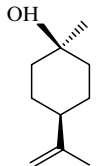
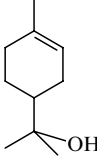
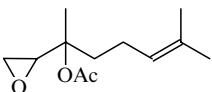
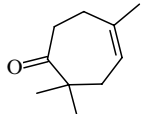
Исходный эпексид	Используемый катализатор	Основной продукт	Ссылки
4,5-Эпексид кариофиллена (92) 	Цеолит TSZ-320HUA	Дигидроизокариофиллен-5-он (95) 	40
	Al ₂ O ₃	α-Бетуленол (96) 	39
	Цеолиты 3A, 4A, 13X, TSZ-320-HUA	Дигидрокловен-9-ол (97) 	41
	Хромосорб W	4,10,10-Триметил-7-метилен-бицикло[6.2.0]декан-4-карбальдегид (98) 	42
Изокариофиллен-α-оксид (99) 	Al ₂ O ₃	β-Бетуленол (100) 	39
Эпексид изолонгифолена (101) 	Цеолиты 3A, 4A, 13X	Изолонгифолан-4-он (102) 	40
	Цеолиты 3A, 4A, 13X	Изолонгифолан-4-ол (103) 	41
		Изолонгифолан-4-он (102) 	
Эпексид лонгифолена (104) 	Цеолит A-4	Лонгикамфенилон (105) 	41
1,8-Цинеол (106) 	Цеолиты A-4, A-5 + HCOOH	α-Терпинеол (107) 	43

Таблица 1 (окончание).

Исходный эпоксид	Используемый катализатор	Основной продукт	Ссылки
1,4-Цинеол (108) 	Цеолит А-4 + $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	β -Терпинеол (109) 	43
	Цеолит А-4 + HCOOH	α -Терпинеол (107) 	43
Ацетат эпоксида линалоола (110) 	Цеолит 3А	Караханоепон (111) 	44

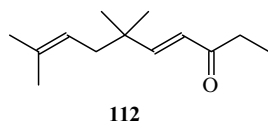
2. Фотохимическая изомеризация терпеноидов и их комплексов с циклодекстринами

Наряду с термической изомеризацией терпеноидов на твердых катализаторах, большой интерес вызывают фотохимические превращения этих соединений, что связано с их природным происхождением и важной ролью солнечного света для биогенетических процессов.

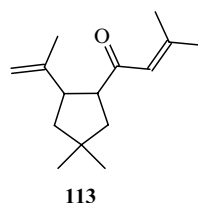
Вследствие полифункциональности и конформационной гибкости терпеноидов, а также большой энергии УФ-излучения фотохимические реакции в растворах терпеноидов обычно проходят неселективно с образованием множества продуктов. Чтобы повысить селективность процесса применяют комплексообразование. Комплексообразование терпеноидов с циклодекстринами (ЦД) придает субстратам конформационную жесткость, располагая реакционноспособные части молекулы в пространстве определенным образом. При этом фотохимические процессы могут протекать либо более селективно, либо по новому пути.

Циклодекстрины — природные циклические олигосахариды, состоящие из 6 (α -ЦД), 7 (β -ЦД) или 8 (γ -ЦД) D-(+)-глюкопиранозных звеньев, связанных между собой α -1,4-гликозидной связью, — способны выступать в роли «хозяина» в комплексах типа «гость–хозяин». ² Циклодекстрины связывают молекулу «гостя» путем гидрофобных взаимодействий, комплексуя малополярные молекулы или части молекул. Подобное комплексообразование весьма похоже на ферментативное связывание субстратов, что особенно ценно для исследования природных терпеновых соединений. Авторы работ ^{2, 46} применили комплексообразование с ЦД для изменения фотохимической реакционной способности органических молекул. Однако эти исследования касались только ароматических субстратов.

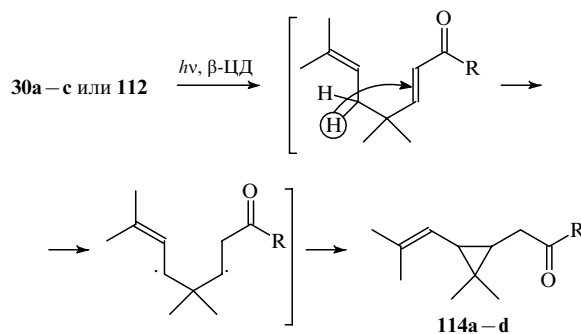
При исследовании фотохимических реакций соединений **30a–c** и **112** (**112** — гомолог диенона **30a**)



было найдено, ⁴⁷ что соединения **30a**, **30c** и **112** при облучении подвергаются *цис–транс*-изомеризации, а кетон **30b** превращается в производное циклопентана **113**.



Иная ситуация наблюдается при облучении комплексов кетонов **30a–c** и **112** с β -ЦД. Во всех случаях имеет место 1,4-сдвиг аллильного водорода к атому углерода, находящемуся в α -положении по отношению к карбонильному углероду, и замыкание связи в 1,3-бирадикале с образованием замещенных циклопропанов **114a–d**.



R = Me (**a**), Buⁱ (**b**), CH₂CMe=CH₂ (**c**), Et (**d**) (**114**).

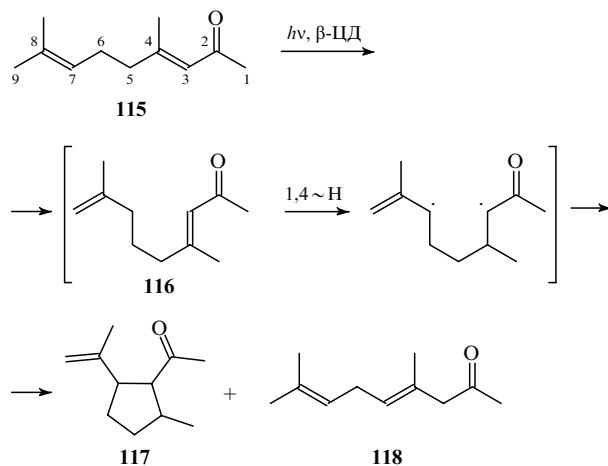
Результаты фотолиза кетонов **30a**, **30c** и **112** показывают, что объем алкильного радикала R у карбонильного атома углерода не влияет на направление процесса, но влияет на выход продуктов **114**: с увеличением объема алкильной группы выход продуктов падает. Это связано, по-видимому, с затруднением комплексообразования субстратов с β -ЦД.

Сопоставление фотохимических реакций комплексов β -ЦД с кетонами **30b** и **30c** показывает, что наличие жесткой сопряженной диеновой системы препятствует циклизации с 1,4-сдвигом водорода с образованием циклопропанов (соединение **30c**). Частичное разрушение диеновой системы путем аллильной перегруппировки облегчает переход в конформацию, благоприятную для циклизации с образованием циклопропанового кольца.

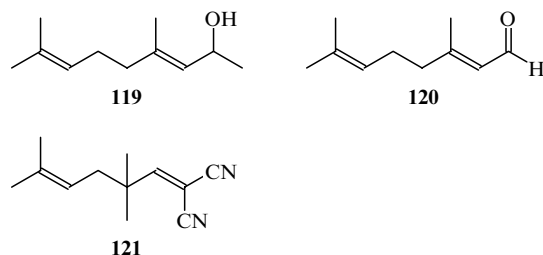
Анализ продуктов фотохимических превращений кетона **30b** как такового и в виде комплекса с β -ЦД позволил авторам работы⁴⁷ предположить, что в полость β -ЦД попадает изопропилиденная группа кетона. Это предположение согласуется с тем фактом, что происходящая при облучении кетона **30b** аллильная перегруппировка затрагивает изолированную связь, в то время как при облучении комплекса происходит существенно менее энергетически выгодный процесс нарушения сопряженной системы π -связей. Предположение об экранировании несопряженной двойной связи согласуется и с тем обстоятельством, что фотохимические реакции комплексов кетонов **30a–c** и **112** с β -ЦД во всех случаях сопровождаются *транс*–*цис*-изомеризацией двойной связи.

В работе²¹ в этих же условиях исследовали ряд соединений, содержащих 2,6-диметилгепта-1,5-диенильный структурный фрагмент.

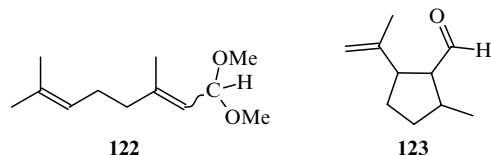
Незначительная, на первый взгляд, модификация строения структурного блока приводит к серьезным изменениям в фотохимической реакционной способности. Так, при облучении 4,8-диметилнона-3,7-диен-2-она **115** наблюдается *транс*–*цис*-изомеризация двойной связи. Облучение комплекса **115** с β -ЦД приводит к образованию циклопентанона **117** и диенона **118** (ср.^{48,49}).



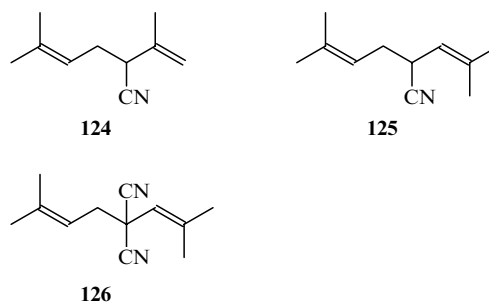
Влияние функциональной группы на протекание фотохимических процессов было изучено авторами²¹ на примере спирта **119**, цитраля **120** и нитрилов **37**, **40** и **121**.



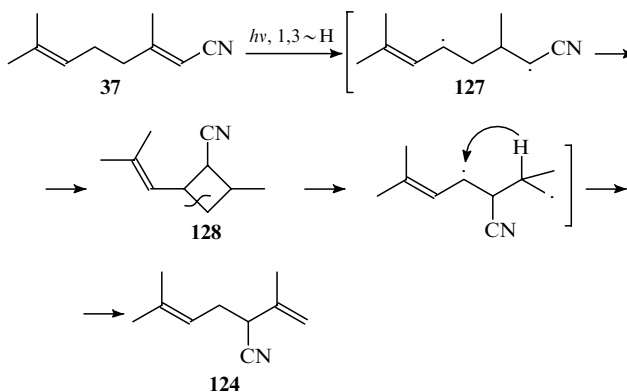
Спирт **119** не проявляет фотохимической активности ни как таковой, ни в комплексе с β -ЦД, что свидетельствует о значительной роли в этом процессе сопряженной карбонильной группы. При облучении ацеталь **120** в метаноле в отсутствие β -ЦД образуется ацеталь **122**, а в комплексе с β -ЦД — циклопентановое производное **123** (ср.⁴⁹).



При облучении нитрилов **37**, **40** и **121** циклодекстрин играет роль сенситизатора. Продуктами реакции являются нитрилы **124–126** соответственно.

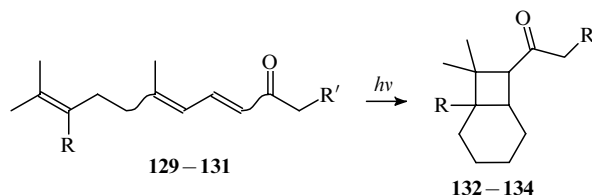


Рассмотрим возможный механизм образования последних на примере нитрила **37**.



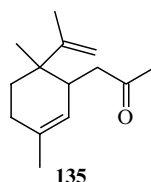
После 1,3-гидридного сдвига образуется бирадикал **127**, замыкание связи в котором приводит к нитрилу **128** с цикlobутановым кольцом. Последующий разрыв σ -связи C–C в четырехчленном цикле нитрила **128**, гидридный сдвиг и образование двойной связи приводят к соединению **124**.

Облучение метанольных растворов кетонов псевдоиона (**129**), ф-ирона (**130**) и ф-метилюнона (**131**), близких по строению к кетону **115**, в которых карбонильная группа сопряжена с двумя двойными связями, приводит к *транс*–*цис*-изомеризациям по обоим двойным связям. Облучение растворов комплексов кетонов **129** и **131** с β -ЦД приводит к образованию практически единственных продуктов — бициклических кетонов **132** и **134** соответственно.

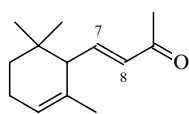


R = R' = H (**129**, **132**); R = Me, R' = H (**130**, **133**);
R = H, R' = Me (**131**, **134**).

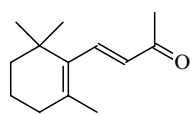
Иначе проходит фотолиз раствора комплекса кетона **130** с β -ЦД: в качестве основных соединений образуются бициклический кетон **133** и кетон **135** (~1 : 1, по ГЖХ).



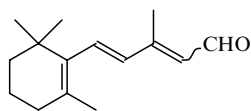
Изучен фотолиз циклических ионов — α -иона (136),²¹ β -иона (137) и его производных 138–140.⁵⁰



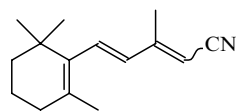
136



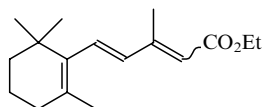
137



138

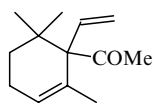


139

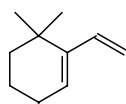


140

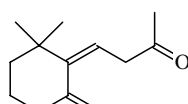
Облучение метанольного раствора кетона 136 и бензольных растворов кетона 137 и альдегида 138 приводит к *транс*–*цис*-изомеризации двойной связи. При облучении комплекса кетона 136 с β -ЦД образуются продукты перегруппировки 141 и 142 (~2 : 1 соответственно, по ГЖХ), а при облучении комплексов соединений 137 и 138 основными продуктами являются ретро- γ -ион (143) и ретро- γ -ионилденацетальдегид (144) соответственно.



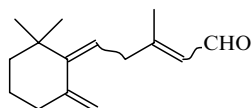
141



142

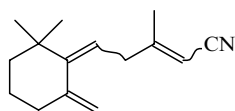


143

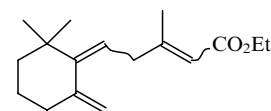


144

Комплексообразование β -ионилденацетонитрила (139) и этил- β -ионилденацетата (140) с β -ЦД не вызывает изменения реакционной способности последних. Как без β -ЦД, так и в комплексе с ним основными продуктами реакции являются соединения 145 и 146.

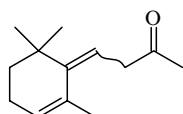


145



146

При комплексообразовании кетона 136 с α -ЦД вместо соединений 141 и 142 в качестве продуктов реакции образуются ретро- α -ионы (147).²¹



147

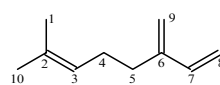
III. Межмолекулярные реакции

Межмолекулярные реакции терпеноидов в «организованной среде» представляют интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной органической химии. Многоцент-

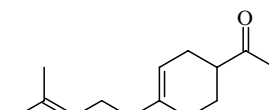
ровая адсорбция реагентов и субстратов на твердых катализаторах резко снижает активационные барьеры ряда превращений, что позволяет проводить важные в прикладном аспекте процессы при низких температурах и атмосферном давлении. Возможность сближения адсорбированных молекул субстрата и реагента, наличие каналов и пор в катализаторе позволяет не только снизить энергии активации возможных процессов, но и селективно направить реакцию по одному пути. Часто этот путь оказывается необычным, неизвестным ранее в химии гомогенных реакций. Применение твердых катализаторов (в основном алюмосиликатных) в химии терпеноидов приводит иногда к результатам, которые способны поменять наши представления о роли гомологии, изомерии и подобия молекул.

1. Реакции циклоприсоединения

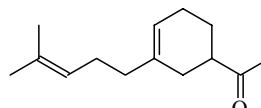
Среди реакций циклоприсоединения с участием терпеноидов особое место занимает реакция Дильса–Альдера, так как получающиеся при этом аддукты используются в промышленности как душистые вещества или полупродукты для их производства. Проведение реакций подобного типа без катализаторов требует применения высоких температур и повышенного давления, в результате чего реакционная смесь может содержать значительное количество смол.⁵¹ Использование цеолитных катализаторов⁵² или хроматографических сорбентов⁵³ в реакции природного терпена — мирцена (148) с метилвинилкетонам и акролеином — приводит к получению аддуктов диенового синтеза (149–151) в мягких условиях и с хорошими выходами.



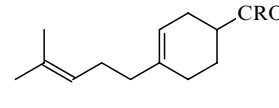
148



149



150

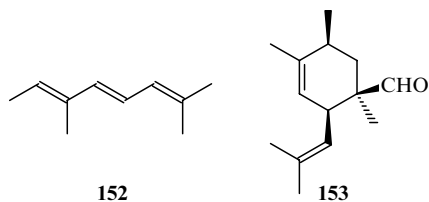


151

R = H, Me.

Авторы работы⁵² применяли в качестве катализаторов цеолиты Cu^{2+}NaY , NiNaX , деалюминированный NiNaY' , а также природный клиноптилолит. Оптимальным оказалось проведение реакции без растворителя при 50°C с использованием 1.5 моля метилвинилкетона на 1 моль триена 148 и 100% (массовых) цеолита NiNaX относительно суммарной загрузки органических компонентов. В этих условиях конверсия соединения 148 за 5 ч составила 80%, а общий выход продуктов 149 и 150 — 45% (соотношение 149:150 равно 9:1). При применении цеолита CuNaY выход аддуктов 149 и 150 при этом же соотношении не превышал 40%. Природный клиноптилолит в этой реакции проявил такую же эффективность как цеолит NiNaX . Взаимодействие триена 148 с метилвинилкетонам и акролеином на поверхности хроматографических адсорбентов без участия растворителя позволяет на 50–100° снизить температуру реакции и получить аддукты 149 и 151 с хорошими выходами (73 и 66% соответственно).⁵³ Наибольший эффект наблюдается при использовании в качестве «сухой среды» различных марок силикагеля для хроматографирования. Менее активным является силикат магния, а оксид алюминия оказался в данной реакции неэффективен. Каталитический эффект сорбентов был объяснен тем, что реагенты, адсорбируясь на них, теряют сольватную оболочку, что существенно облегчает возможность возникновения предреакционных комплексов за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий субстратов.

Возможность стереоселективного проведения диеновой конденсации аллооцимена (**152**) и α -метилакролеина на широкопористом цеолите β продемонстрирована в работе ⁵⁴.



Из четырех возможных диастереомеров преимущественно образуется один — альдегид **153**, причем установлено, что в условиях реакции изомеризация других диастереомеров в соединение **153** не происходит.

Результаты взаимодействия триенов **148** и **152** с акролеином, метилвинилкетонем, α -метилакролеином и кротоновым альдегидом на цеолите β приведены в табл. 2.

При взаимодействии метилового эфира абиетиновой кислоты (**164**) с α -метилакролеином на широкопористом цеолите β и глине асканит-бентонит (кипящий бензол, 7 ч) были выделены эимерные продукты диеновой конденсации (**165a,b**).⁵⁵

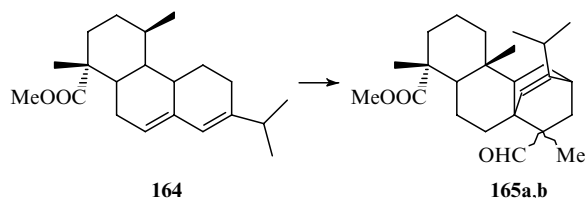
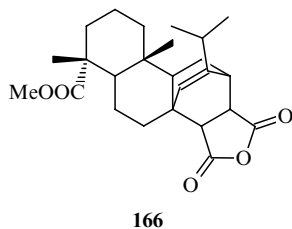


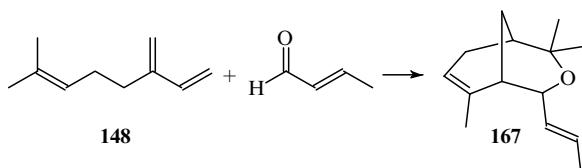
Таблица 2. Аддукты диенового синтеза триенов **148** и **152** на цеолите типа β .⁵⁴

Диен	Диенофил	Аддукты	Диен	Диенофил	Аддукты
152	Акролеин	4,5 β -Диметил-2 β -(2-метилпроп-1-енил)-циклогекс-3-ен-1 β -карбальдегид (154)	148	Метилвинилкетон	Изолон (160)
		4,5 β -Диметил-2 β -(2-метилпроп-1-енил)-циклогекс-3-ен-1 α -карбальдегид (155)		Кротоновый альдегид	2 α -Метил-4-(4-метилпент-3-енил)-циклогекс-1-ен-1 β -карбальдегид (161)
	Метилвинилкетон	1 β -Ацетил-4,5 β -диметил-2 β -(2-метилпроп-1-енил)-циклогекс-3-ен (156)			2 β -Метил-4-(4-метилпент-3-енил)-циклогекс-1-ен-1 β -карбальдегид (162)
		1 α -Ацетил-4,5 β -диметил-2 β -(2-метилпроп-1-енил)-циклогекс-3-ен (157)			2 α -Метил-5-(4-метилпент-3-енил)-циклогекс-1-ен-1 β -карбальдегид (163)
148	Акролеин	Циклональ (158)			
	α -Метил-акролеин	Мирценаль (159)			

С малеиновым ангидридом эфир **164** на этих же катализаторах образует аддукт **166**. В отсутствие катализаторов выход продукта **166** уменьшается в 5 раз, а соединения **165a,b** не образуются вовсе.

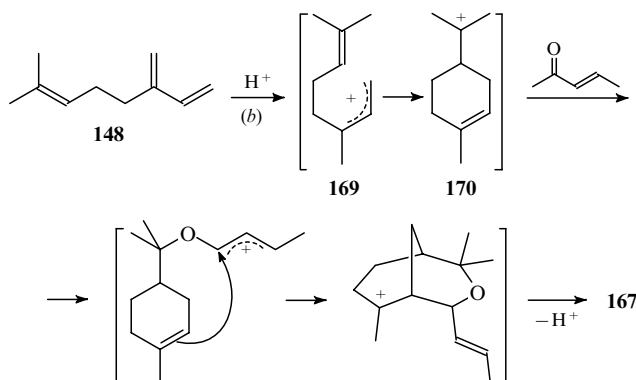
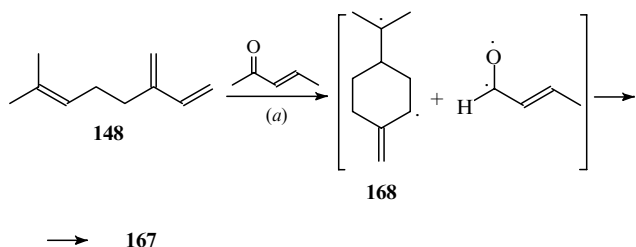


При использовании в реакции триена **148** с кротоновым альдегидом глины асканит-бентонит основным продуктом неожиданно оказался 2,2,6-триметил-4-(проп-1-енил)-3-окса-бицикло[3.3.1]нон-6-ен (**170**).⁵⁴



Образование эфира **167** сопровождается превращением трех π -связей в три σ -связи и появлением двух новых циклов, т.е. формально реакция подходит под определение «гомореакции Дильса–Альдера». Необычность этого превращения заключается в том, что несмотря на наличие в молекуле триена **148** сопряженных двойных связей, в гомореакции Дильса–Альдера участвуют две не сопряженные между собой двойные связи, а α,β -ненасыщенный альдегид реагирует не по двойной связи, как обычно, а по карбонильной группе.

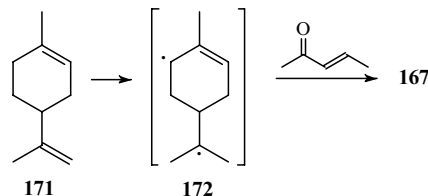
Остановимся на возможных механизмах этого необычного превращения. Авторы работы⁵⁴ предложили два механизма — гомолитический (а) и гетеролитический (b).



Оба предложенных механизма включают образование интермедиатов **168** и **170** с *n*-ментановым остовом.

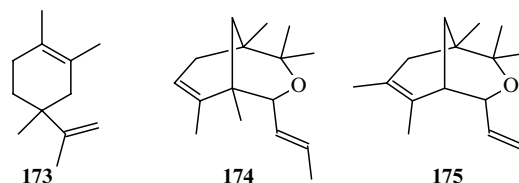
Тот же бициклический эфир **167** образуется при взаимодействии диена **171** с кротоновым альдегидом. Однако эта реакция уже не подходит ни под определение диенового синтеза, так как в диене **171** нет сопряженных двойных связей, ни под определение гомореакции Дильса–Альдера, так как в этом случае исчезают только две двойные связи.

Поскольку образование бициклических эфиров представляет самостоятельный интерес, механизм этой реакции был изучен на примере взаимодействия диена **171** с различными альдегидами. При реализации гомолитического механизма в реакции дипентена **171** с кротоновым альдегидом необходимо предположить разрыв двойной связи C(7)=C(8) с последующими гидридными сдвигами, приводящими к образованию промежуточной частицы **172**.

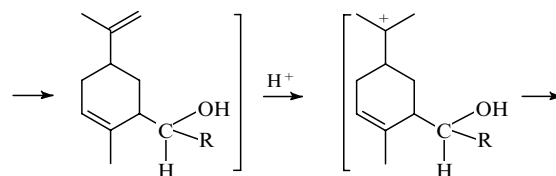
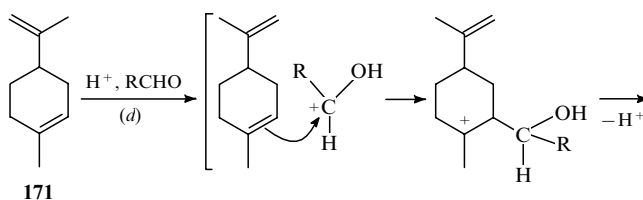
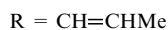
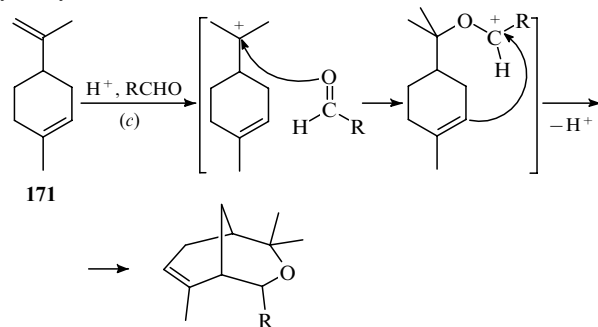


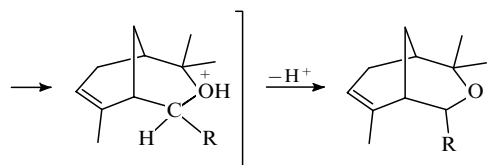
При реализации гетеролитического механизма необходимость в гидридных сдвигах отпадает.

Для проверки возможности реализации того или иного механизма в реакцию с кротоновым альдегидом было введено модельное соединение — 1,2,4-триметил-4-изопропенилциклогекс-1-ен (**173**), в котором из-за наличия метильной группы в положении 4 не могут происходить 1,2-гидридные сдвиги, приводящие к промежуточной структуре типа **172**. При проведении реакции диена **173** с кротоновым альдегидом на глине асканит-бентонит был получен эфир **174**, положение метильных групп в котором отличается от такового в соединении **175**, которое должно было образовываться по гомолитическому варианту реакции.



Эти обстоятельства свидетельствуют в пользу гетеролитического механизма. Последний может реализоваться двумя путями.

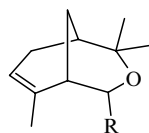




R = CH=CHMe.

В первом случае (путь *c*) атакующей частицей является протонированный диен, а альдегид является нуклеофилом, во втором (путь *d*) — электрофильной частицей является протонированный альдегид, а диен выступает в роли нуклеофила. В пользу первого варианта механизма свидетельствует, на наш взгляд, отсутствие взаимодействия 1-метилциклогексена с кротоновым альдегидом, моделирующее первую стадию пути *d*.

Эта реакция имеет общий характер. Акролеин, α -метил-акролеин, масляный альдегид, бензальдегид, перфторбензальдегид, *n*-гидроксibenзальдегид вступают в реакцию с диеном **1** с образованием бициклических эфиров **176–181** соответственно.

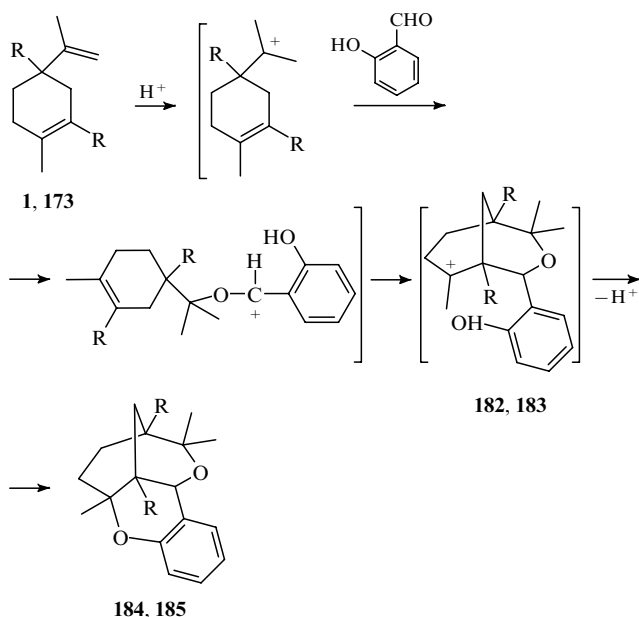


176–181

R = CH=CH₂ (**176**), MeC=CH₂ (**177**), Prⁿ (**178**), Ph (**179**),

C₆F₅ (**180**), *p*-HO-C₆H₄ (**181**).

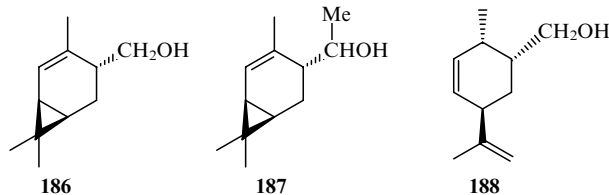
В пользу гетеролитического механизма говорит также факт образования оптически активного эфира **181** ($[\alpha]_{580}^{20} = +171.4^\circ$ (*c* 5.49, CHCl₃)) при взаимодействии диена **1** с *n*-гидроксibenзальдегидом.⁵⁶ В то же время реакция диенов **1** и **173** с салициловым альдегидом — изомером *n*-гидроксibenзальдегида — на глине асканит-бентонит при комнатной температуре не останавливается на стадии образования бициклического эфира, а идет дальше до образования соединений с ксантеновым остовом. Так, взаимодействие катионного центра в интермедиях **182** и **183** с *o*-ОН-группой приводит к 2,2,8-триметил-3,7-диокса-5,6-бензотрицикло[6.2.2.0^{4,12}]додекану (**184**) и 1,2,2,8,12-пентаметил-3,7-диокса-5,6-бензотрицикло[6.2.2.0^{4,12}]додекану (**185**) соответственно.⁵⁶



184, 185

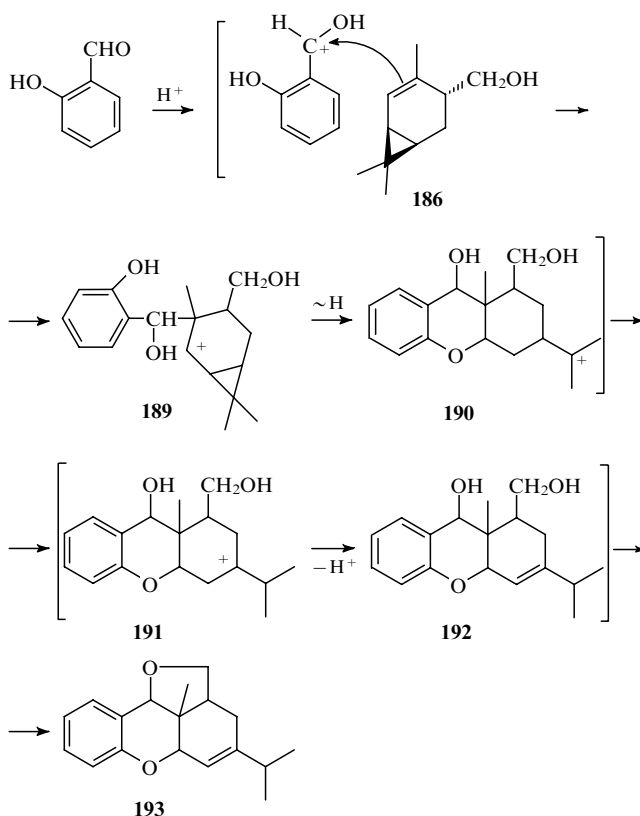
R = H (**1**, **182**, **184**); Me (**173**, **183**, **185**).

При взаимодействии салицилового альдегида с гидроксиолефинами каранового и ментанового рядов — вальтеролом (**186**), *trans*-4-(1-гидроксиэтил)-2-кареном (**187**) и (1*S*,4*R*,6*R*)-6-гидроксиметил-*n*-мента-2,8(9)-диеном (**188**) —



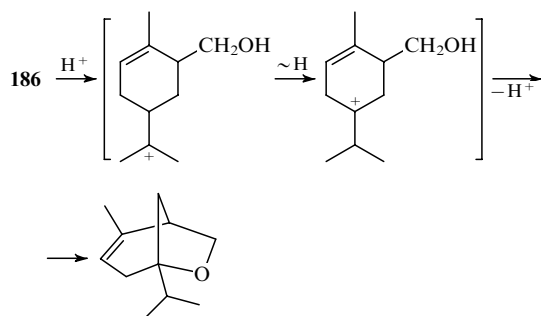
на глине асканит-бентонит были также получены продукты с ксантеновым остовом, но сочлененным не с тетрагидропирановым кольцом, как в соединениях **184** и **185**, а с тетрагидрофурановым кольцом, к тому же эти продукты характеризуются иным расположением алкильных заместителей.

Очевидно, что в этом случае процесс идет по другому пути.⁵⁷ Ниже, на примере вальтерола представлен возможный механизм этой реакции.

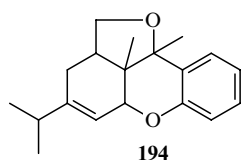


На первой стадии происходит атака протонированного салицилового альдегида на двойную связь вальтерола с образованием катиона **189**, в котором происходит внутримолекулярная гетероциклизация, сопровождающаяся разрывом трехуглеродного цикла с образованием катиона **190**. Далее возможен 1,2-гидридный сдвиг и депротонирование с образованием интермедиатов **191** и **192** и гетероциклизация, приводящая к конечному продукту — 12-метил-10-изопропил-2,6-диокса-3,4-бензотрицикло[6.3.1.0^{5,12}]додец-10-ену (**193**). Взаимодействие непредельных спиртов **187** и **188** с салициловым альдегидом происходит, по-видимому, аналогично.

Изучение поведения непредельных спиртов **186–188** в суперкислых средах показало,⁵⁸ что в этих условиях они подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием простых эфиров с оксацикло[3.2.1]октановым остовом.

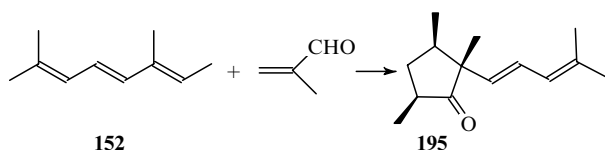


Авторы работы⁵⁸ предполагают, что внутримолекулярная циклизация происходит в результате взаимодействия карбокатионного центра с внутренним нуклеофилом — гидроксильной группой. При проведении процесса на глине асканит-бентонит, несмотря на благоприятные энтропийные факторы этой реакции, продукт внутримолекулярной циклизации такого типа образуется лишь в случае соединения **187**; при этом из реакционной смеси, наряду с соединением **194**, был выделен 4,6-диметил-1-изопропил-7-оксабицикло-[3.2.1]окт-3-ен.⁵⁷ В остальных случаях на глине асканит-бентонит более предпочтительными оказываются бимолекулярные реакции.

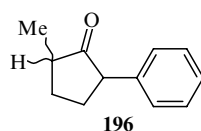


Сравнивая реакции салицилового альдегида с диенами **1**, **173** и непредельными спиртами **186–188**, можно отметить, что хотя оба процесса ведут к образованию производных ксантена, но в первом случае протонированный диен выступает в роли электрофила, а альдегид в роли нуклеофила, а во втором — в роли электрофила выступает протонированный альдегид, а в роли нуклеофила — непредельный спирт.

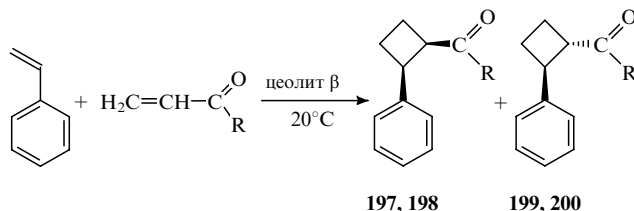
Интересные результаты были получены при взаимодействии олефинов с соединениями, содержащими винильную или винилиденную группу. Авторами работы⁵⁴ описано необычное взаимодействие триена **152** с α -метилакролеином на широкопористом цеолите β со стереоселективным образованием замещенного циклопентанона **195**.



Обращает на себя внимание тот факт, что в этой реакции, которую формально можно рассматривать как [3+2]-карбоциклизацию с 1,2-сдвигом альдегидного протона, из трех двойных связей триена **152** в реакции участвует лишь одна, две же другие входят в структуру кетона **195** в неизменном виде. Это обстоятельство стимулировало авторов работы⁵⁹ на поиски моноолефинов, которые вступали бы в такую же необычную реакцию с α -метилакролеином. Оказалось, что из широкого набора олефинов, включающих как терпеновые, так и модельные соединения, лишь стирол взаимодействует с α -метилакролеином (цеолит β , 20°C). При этом образуется смесь изомеров 2-фенил-5-метилциклопентанона (**196**).



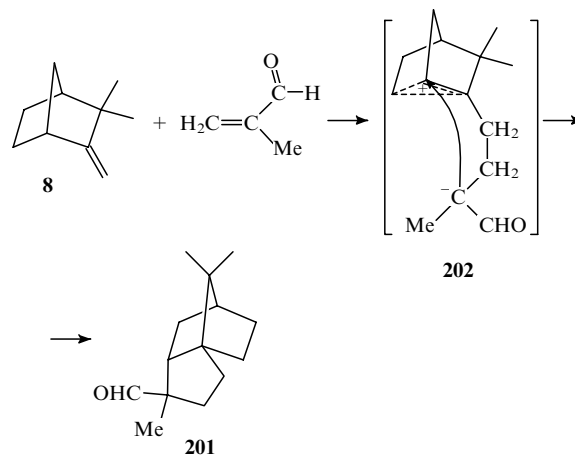
В этом случае, как и в реакции α -метилакролеина с триеном **152**, имеет место [3+2]-карбоциклизация, сопровождающаяся 1,2-сдвигом альдегидного водорода. Взаимодействие стирола с метилвинилкетонам и акролеином на широкопористом цеолите β неожиданно приводит к образованию циклобутановых производных **197–200**.⁵⁹



R = Me (**197**, **199**), H (**198**, **200**).

Подобного типа реакции являются одними из наиболее изученных в фотохимических превращениях ненасыщенных соединений и получили название «циклобутановых реакций». Следует отметить, что образование продуктов [2+2]-циклоприсоединения при комнатной температуре для неактивированных (или малоактивированных) олефинов весьма необычно. Случаи термического [2+2]-циклоприсоединения также сравнительно редки и наблюдаются, как правило, при длительном нагревании ацетиленовых соединений⁶⁰ или пергалогенидных производных этилена.⁶¹

При взаимодействии α -метилакролеина с камфеном (**8**), который, как и стирол, содержит терминальную двойную связь, но присоединенную к бициклическому остову, происходит образование циклопентанового фрагмента, однако реакция идет по иному пути, чем в случае триена **152**.⁵⁹ Она сопровождается перегруппировкой бициклического скелета с образованием 4,10,10-триметилтрицикло[5.2.1.0^{1,5}]декан-4-карбальдегида (**201**).

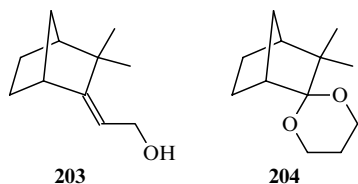


В этом случае первоначально образуется интермедиат **202**. Внутримолекулярная стабилизация катионного центра приводит к новому карбоциклу с альдегидной группой в боковой цепи.

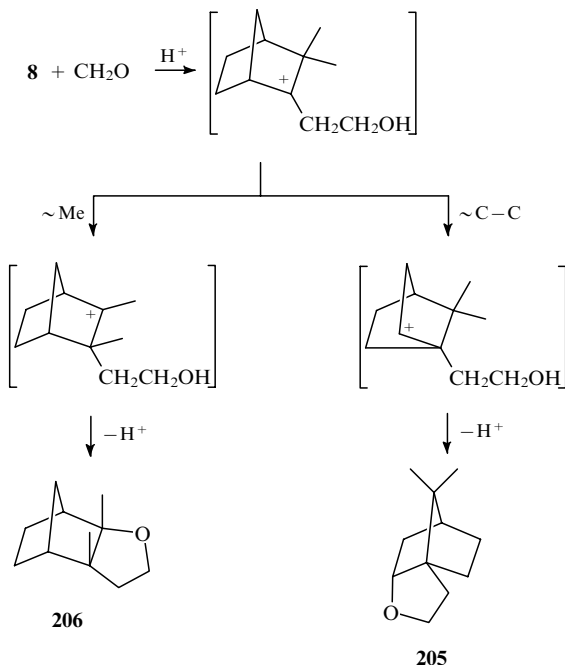
Общность реакций α -метилакролеина с соединениями **152** и **8** состоит в том, что в обоих случаях имеет место [3+2]-карбоциклизация, только в первом случае это результат переноса атома водорода, а во втором — переноса заряда; в первом случае олефин выступает в роли диенофила, а альдегид — в роли «1,3-диполя», а во втором — альдегид является диенофилом, а олефин оказывается предшественником «1,3-диполя».

Рассмотрим далее взаимодействие камфена **8** с формальдегидом на широкопористом цеолите β . Конденсация этих веществ в присутствии кислых катализаторов (реакция Принса)⁶² или в присутствии катионита КУ-2⁶³ приводит в

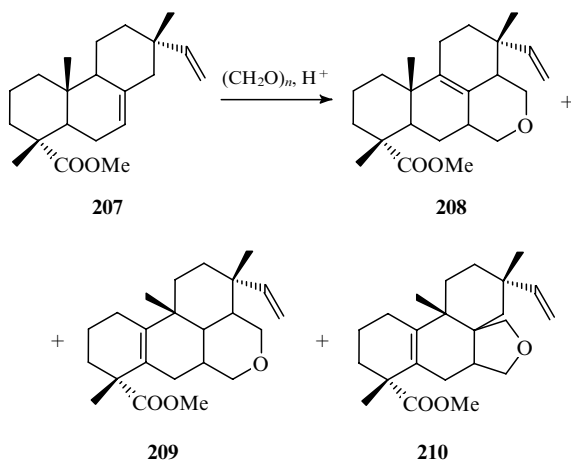
основном к продуктам с неперегруппированным камфеновым остовом — 8-оксиметилкамфену (**203**) (или его эфирам) и 1,3-диоксану **204**.



При проведении этой же реакции на цеолите β основным направлением становится образование необычных продуктов скелетных перегруппировок — трициклических простых эфиров **205** и **206**.⁵⁹ На первой стадии протонированная молекула формальдегида атакует олефиновую двойную связь соединения **8**, далее реакция идет по двум путям: 1) с перегруппировкой Вагнера–Меервейна и стабилизацией положительного заряда за счет образования связи с атомом кислорода (эфир **205**); 2) с 1,2-сдвигом *экзо*-метильной группы и стабилизацией возникающего катиона (эфир **206**).



Иной, но тоже необычный, вариант реакции Принса реализуется при взаимодействии метилизопимарата (**207**) с параформом на глине асканит-бентонит.⁶⁴

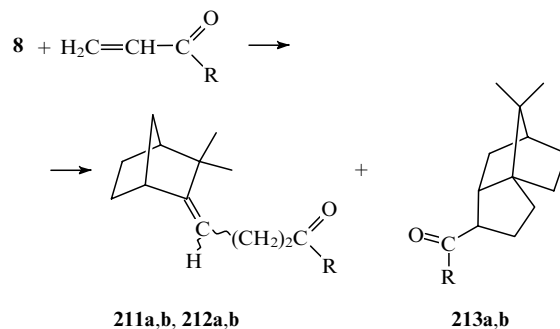


Предполагаемый путь образования продуктов **208–210** заключается в последовательном присоединении двух эквивалентов протонированного формальдегида к исходному эфиру **207**. Авторы отмечают, что взаимодействие второй молекулы формальдегида с образующимся интермедиатом приводит не к 1,3-диоксанам, как в классическом варианте реакции Принса или при использовании иных алюмосиликатных катализаторов,¹ а вновь протекает по «еновому» механизму, что приводит к тетрациклическим соединениям с тетрагидропирановым или тетрагидрофурановым кольцом. В процессе реакции происходит 1,2-сдвиг метильной группы, сопровождающийся превращением соединений пимаранового ряда в соединения розанового типа.

2. Реакции присоединения

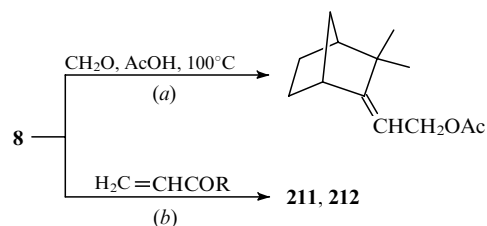
В этом разделе мы рассмотрим те процессы присоединения, в которых по крайней мере основной путь превращений не связан с циклоприсоединением.

Использование в реакции с олефином **8** вместо формальдегида иных карбонильных соединений — акролеина или метилвинилкетона — приводит к образованию продуктов карбоциклизации **213a,b** в минорных количествах. Основными продуктами в этих случаях являются соединения **211** и **212**, представляющие собой смеси геометрических изомеров. Последние формально можно рассматривать как продукты замещения винильного водорода в соединении **8**.

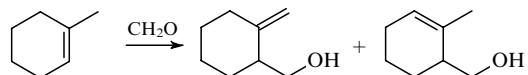


R = H (a), Me (b).

Судя по строению основных продуктов, обсуждаемая реакция наиболее близка к двум хорошо известным процессам — «еновой» реакции и реакции Принса, однако имеется ряд существенных отличий. По определению Снайтера⁶⁵ «еновой» реакцией является взаимодействие алкена, имеющего аллильный водород («ен»), с соединением, содержащим двойную или тройную связь («енофил»), с образованием новой связи и миграцией в «ене» двойной связи, сопровождающейся 1,5-водородным сдвигом. В обсуждаемой реакции в качестве «ена», имеющего аллильный водород, выступает олефин **8**, а в качестве «енофила» — акролеин или метилвинилкетон. В процессе взаимодействия образуются две σ -связи (C—C и C—H); миграции двойной связи и 1,5-сдвига аллильного водорода не происходит. Следовательно, данная реакция не отвечает определению «еновой реакции». Далее сравним превращение олефина **8** с реакцией Принса.

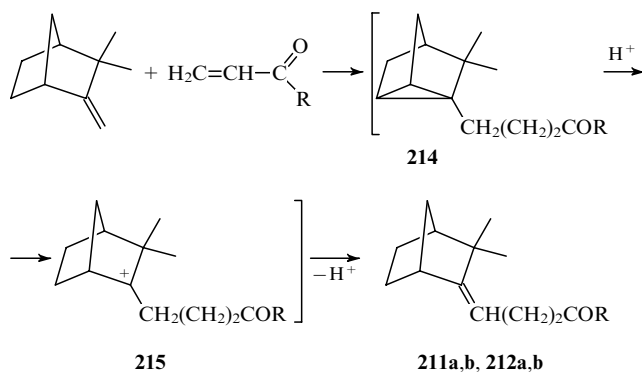


Реакция Принса (путь *a*) — это взаимодействие протонированного альдегида (практически всегда $\text{H}_2\text{C}^+\text{OH}$) с двойной связью, в результате которого карбонильная группа превращается в спиртовую или соответствующий простой эфир. Если реакцию олефинов с формальдегидом проводить термическим путем, без катализатора, то образуются продукты «енового» синтеза, например



При взаимодействии карбонильных соединений с олефином **8** на цеолите первоначально осуществляется атака β -олефиновым атомом поляризованной двойной связи, при этом карбонильная группа сохраняется в неизменном виде. Таким образом, данный процесс не может быть классифицирован как реакция Принса. Взаимодействие подобного рода можно было бы назвать «псевдоеновым синтезом».

Остановимся далее на возможном механизме «псевдоеновой» реакции. Одним из механизмов может служить последовательность превращений с промежуточным образованием трициклического производного **214**.

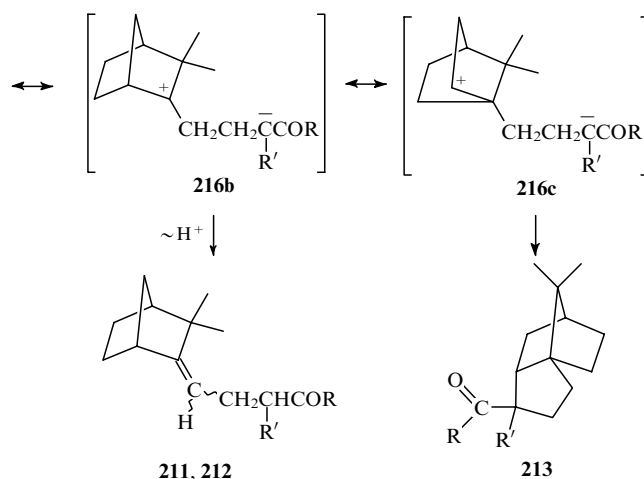
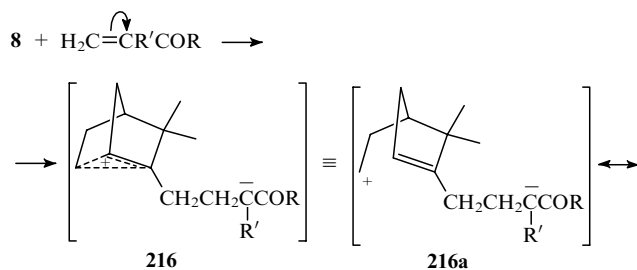


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$.

Такого типа реакции были описаны в работе⁶⁶, однако полученный в ней трициклический продукт превращается в бициклическое соединение только при кипячении в AcOH .

Таким образом, если принять, что реакция является «псевдоеновой» и образуется интермедиат **214**, то в качестве продуктов должны получаться трициклические соединения, что не наблюдается в действительности.

По-видимому, реакция идет через образование неклассического иона **216**

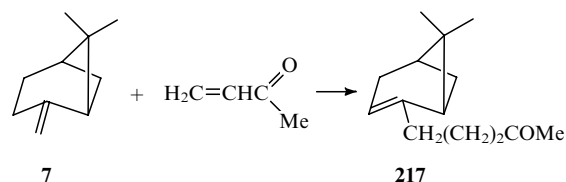


$\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ (a), $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{H}$ (b).

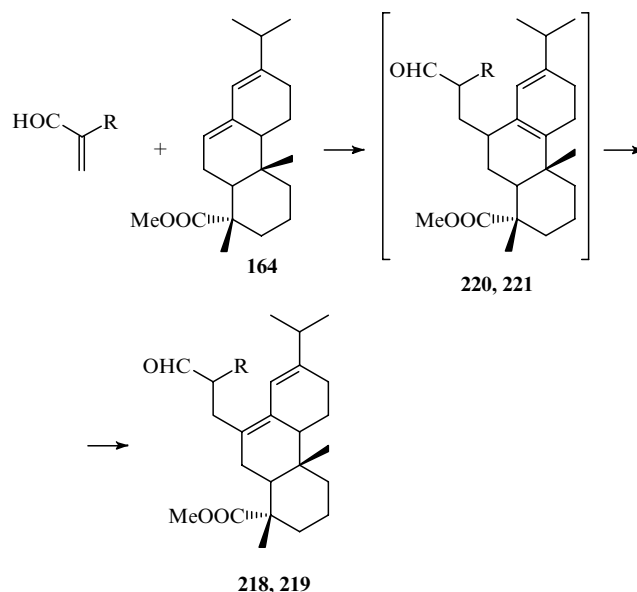
$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$.

Он может быть представлен набором резонансных структур **216a–216c**, в которых происходит либо карбоциклизация (**216c**→**213**), либо образование двойной связи (**216b**→**211**, **212**). Соотношение этих путей определяется природой заместителя R' .

При использовании алюмосиликатных катализаторов в реакциях олефинов, имеющих более подвижный, чем в соединении **8**, аллильный водород, с енофилами образуются типичные продукты еновой реакции. Так, в работе⁵⁹ обнаружено, что взаимодействие олефина **7** с метилвинилкетонам на цеолите β приводит к 2-(4-оксопентил)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ену (**217**).

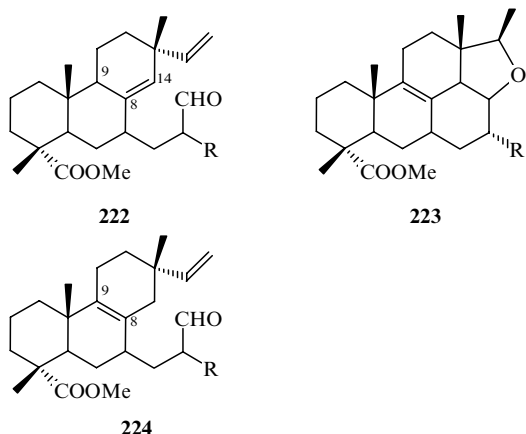


Взаимодействие соединения **164** с акролеином или α -метилакролеином на цеолите β приводит к веществам **218**, **219**, которые образуются в результате изомеризации продуктов енового синтеза **220** и **221**.⁵⁵



$\text{R} = \text{H}$ (**218**, **220**), Me (**219**, **221**).

Метилловый эфир изопимаровой кислоты **207**, содержащий одну эндоциклическую связь C=C и аллильные водороды в положениях 9 и 14, при взаимодействии с акролеином и α -метилакролеином на цеолите β и глине асканит-бентонит реагирует по двум параллельным направлениям — $\Delta^{8,9}$ - и $\Delta^{8,14}$ -еновой конденсации.⁶⁷ Преобладающим направлением является $\Delta^{8,14}$ -конденсация, продукт которой **222** в выбранных условиях претерпевает дальнейшие превращения — внутримолекулярное взаимодействие альдегидной группы с двойной связью и циклизацию образующегося спирта в диэфир **223** с новым типом остова. Продукты $\Delta^{8,9}$ -еновой конденсации **224** более стабильны в условиях реакции и не претерпевают вторичных превращений, хотя образуются в гораздо меньших количествах.

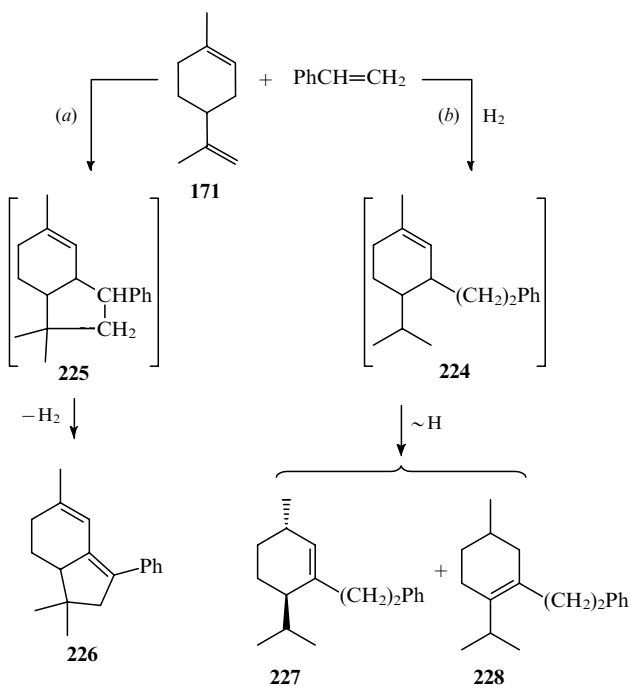


R = H, Me.

Интересные результаты были получены при изучении реакции стирола с терпенами **171** и **5**, не содержащими карбонильной группы, на глине асканит-бентонит.

Взаимодействие диена **171** со стиролом при комнатной температуре приводит к смеси продуктов **226**, **227**, **228** в соотношении 1.5 : 1 : 3 (схема 2а).

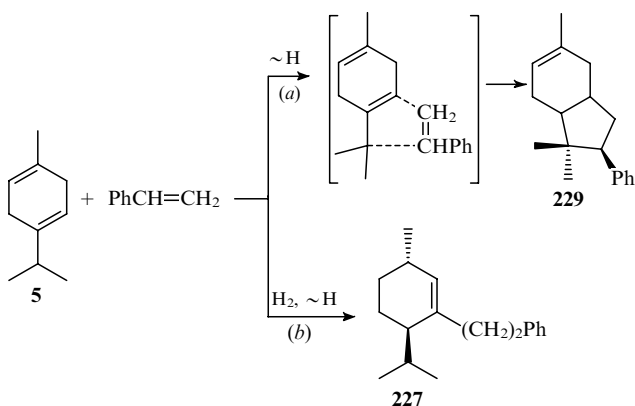
Схема 2а



Бициклическое соединение **226** образуется, по-видимому, при дегидрировании интермедиата **225**, который формально можно рассматривать как результат [3C + 2C]-циклоприсоединения. Соединения **227** и **228** можно рассматривать как продукты алкилирования и гидрирования соединения **171** с образованием интермедиата **224**, в котором далее происходит аллильные перегруппировки. Авторы⁵⁹ отмечают, что диен **171** не взаимодействует в присутствии глины с производными стирола, имеющими акцепторные (*n*-нитростирол, *n*-бромстирол, 2,3,4,5,6-пентафторстирол), или донорные (*n*-метилстирол) заместители. По-видимому, при введении заместителей в бензольное кольцо основную роль играют не электронные эффекты заместителей, а пространственные затруднения, создаваемые ими при адсорбции субстрата на катализаторе.

Взаимодействие стирола с диеном **5** также приводит к смеси продуктов: олефину **227**, бициклическому соединению **229** и *n*-цимолу (схема 2б). Обращает на себя внимание иной, нежели при образовании соединения **226**, способ сочленения молекул стирола и диена **5**, приводящий к соединению **229**.

Схема 2б



Следует отметить такой важный факт, как протекание процессов гидрирования и дегидрирования олефинов **171** и **5** при комнатной температуре. Обычно реакции гидрирования олефинов проводят на цеолитных катализаторах, допированных металлами типа Pt, Pd, Ru, при температурах 100–200°C, а дегидрирование проводят на этих же катализаторах, но при температурах 400–600°C.¹

Большое внимание в литературе уделяется исследованию реакции гидратации терпеноидов на алюмосиликатных катализаторах с помощью различных гидроксилсодержащих реагентов. В табл. 3 приведены используемые для этой реакции катализаторы и получающиеся продукты. Анализ результатов этих реакций свидетельствует о том, что наряду с реакцией гидратации терпеноидов происходят перегруппировки, окисление первоначально образующихся спиртов и этерификация последних.

Замена алкоголята алюминия на цеолиты в реакции Меервейна–Пондорфа–Верлея приводит, в зависимости от используемого катализатора, к восстановлению альдегида **27** или до циклического спирта **28**, или до ациклического цитронеллола (**255**).⁷⁷

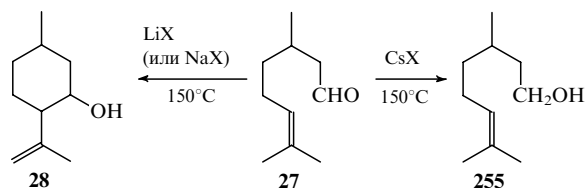


Таблица 3. Гидратация терпеноидов на твердых катализаторах.

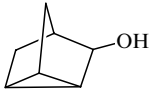
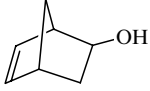
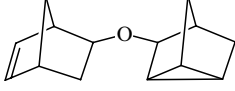
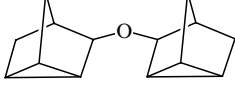
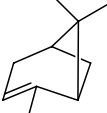
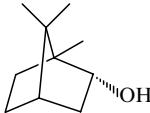
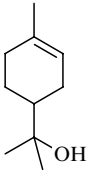
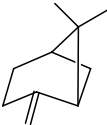
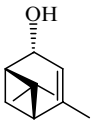
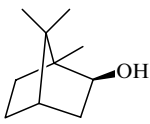
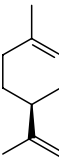
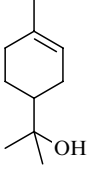
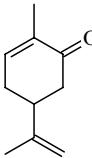
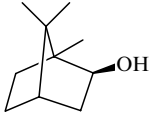
Терпеноид	Используемый катализатор	Продукты реакции	Ссылки
Норборнадиен (230) 	Н-Ультрасил	Нортрициклен-3-ол (231) 	68
		5-экзо-Оксиноборн-2-ен (232) 	
	Цеолит NdNaY	Эфир (233) 	68
		Эфир (234) 	
α -Пинен (6) 	Цеолит GO-82	Борнеол (235a) 	69
	Цеолиты 3A, 4A, 13X + Al(OH) ₃ , HSZ-710HOA	α -Терпинеол (107) 	70, 75
β -Пинен (7) 	Цеолит 2020 AM	<i>транс</i> -Вербенол (236) 	70
Камфен (8) 	Цеолит HSZ-600HOA + CuCl ₂	Изоборнеол (235b) 	70
Лимонен (1) 	Цеолиты 3A, 4A	α -Терпинеол (107) 	70
	Цеолит HSZ-710HOA	Карвон (63) 	70
Трициклен (237) 	Цеолит HSZ-640HOA + Cu(OH) ₂	Изоборнеол (235b) 	70

Таблица 3 (продолжение).

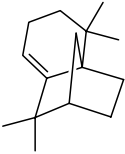
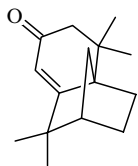
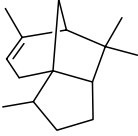
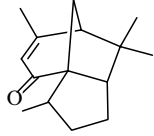
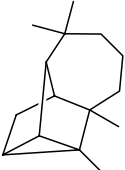
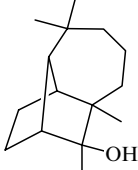
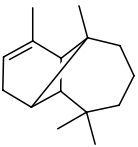
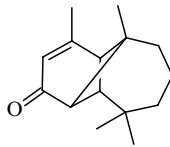
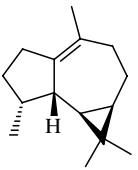
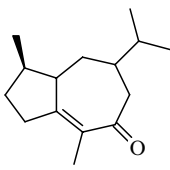
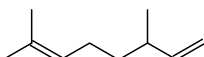
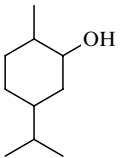
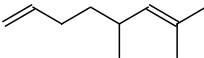
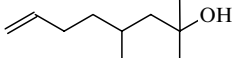
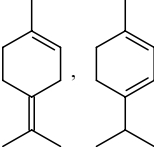
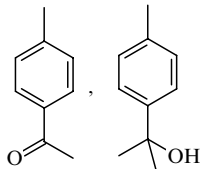
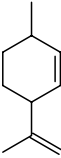
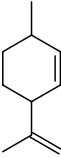
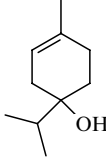
Терпеноид	Используемый катализатор	Продукты реакции	Ссылки
Изолонгифолен (10) 	Цеолит HSZ-600HOA	9-Оксоизолонгифолен (238) 	71
α -Цедрен (239) 	Цеолит HSZ-600HOA	α -Цедранон (240) 	72
Лонгициклен (241) 	Цеолит 2020АН	Лонгикамфенгидрат (242) 	73
Лонгипинен (243) 	Цеолит HSZ-600HOA	Лонгивербенон (244) 	73
(+)-Леден (14) 	Различные цеолиты + Ni(OH) ₂	3-Изопропил-6,10-диметил-бицикло[5.3.0]дец-6-ен-5-он (245) 	73
Дигидромирцен (246) 	Цеолит HSZ-620HOA + Al(OH) ₃	Карвоментол (247) 	74
5,7-Диметил-1,6-октадиен (248) 	Цеолит HSZ-640HOA + CHCl ₂ COOH	2,4-Диметилокт-7-ен-2-ол (249) 	74
Терпинолен (2), α -Терпинен (4), 	Цеолит HSZ-320HOA, HSZ-600HOA	<i>n</i> -Метилацетофенон (251), 2-(<i>n</i> -Толил)пропан-2-ол (252) 	75
Изолимонен (250) 			
Изолимонен (250) 	Цеолит HSZ-640NAA	Терпинен-4-ол (253) 	75

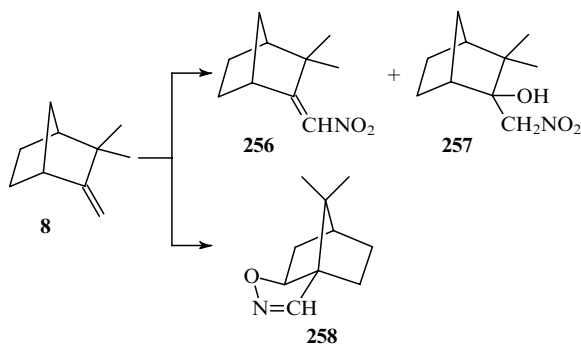
Таблица 3 (окончание).

Терпеноид	Используемый катализатор	Продукты реакции	Ссылки
Кариофиллен (21)	Цеолиты 3А, 4А	Кариофиллен-5-ол (93)	
α -Гумулен (11)	Цеолиты-Н	2,6,10,10-Тетраметилбицикло[6.3.0]ундека-3,5-диен-2-ол (254)	76

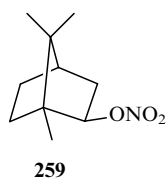
Однако на цеолитных катализаторах происходит циклизация **27** в **28** (см. работу¹⁸) и, вероятнее всего, в условиях, используемых авторами,⁷⁷ эту реакцию правильнее рассматривать не как восстановительный процесс по Меервейну – Пондорфу – Верлею, а как карбокатионную циклизацию.

Авторы работы⁷⁸ изучили нитрование камфена **8** с помощью N_2O_4 или 69%-ной HNO_3 на различных цеолитных катализаторах.

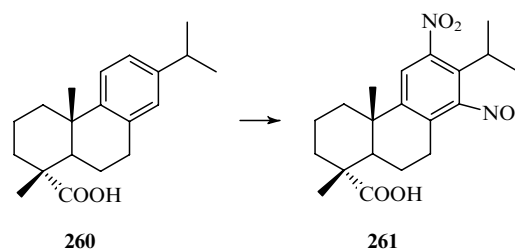
В работе⁷⁸ показано, что при использовании N_2O_4 в зависимости от наличия или отсутствия катализатора и типа растворителя процесс идет либо по пути нитрования с образованием ω -нитрокамфена (**256**) и 2-гидрокси-2-нитрометил-3,3-диметилнорборнана (**257**), либо по пути первоначального нитрозирования, перегруппировки камфенового остова и внутримолекулярной циклизации с образованием 10,10-диметил-3-аза-4-оксатрицикло[5.2.1.0^{1,5}]дец-2-ена (**258**).



Изменение природы цеолита принципиально не меняет результата реакции. При взаимодействии олефина **8** с 69%-ной HNO_3 основным соединением является изоборнилнитрат (**259**); добавление цеолита практически не сказывается на составе реакционной смеси.

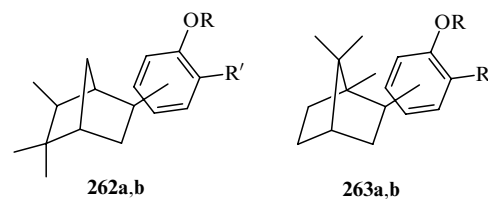


Нитрование дегидроабиетиновой кислоты (**260**) на кислом монтмориллоните, импрегнированном нитратом меди, приводит к 12,14-динитродегидроабиетиновой кислоте (**261**) с хорошим выходом.⁷⁹

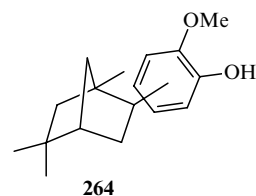


Остановимся далее на реакциях арилирования и алкоксилирования терпеноидов на алюмосиликатных катализаторах. Эта группа реакций является очень важной, так как многие получающиеся при этом продукты используются далее как интермедиаты для синтеза душистых веществ.⁸⁰

При арилировании камфена **8** фенолами с использованием в качестве катализатора глины асканит состав реакционной смеси зависит от температуры проведения реакции.⁸¹ При температуре 160–180°C смесь состоит только из терпенофенолов **262**–**264**.



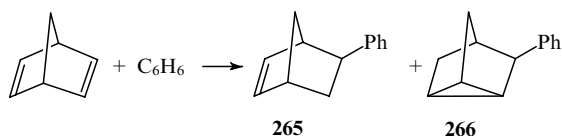
R = R' = H (a); R = Me, R' = OH (b).



При снижении температуры до 100°C реакционная смесь содержит до 60% терпенофенольных эфиров. Терпенофенольная фракция состоит в основном из *o*-терпенофенолов, причем терпеновый остаток имеет изокамфильное (**262a**, 74%) или изоборнильное строение (**263a**, 26%). В серии работ^{81–84} при арилировании различных терпенов наряду с традиционными кислотными катализаторами (кислоты Льюиса и Бренстеда) применялась и глина асканит. Во всех случаях получен широкий спектр соединений, что авторы

объясняют вторичными перегруппировками лабильных терпеновых остовов, реакциями деарилирования, возможностью атаки различных положений ароматического кольца образующимися бициклическими карбокатионами. Так, при конденсации олефина **8** с гваяколом реакционная смесь наряду с соединениями **262b** и **263b** содержала продукты **264** с изофенильным остовом.

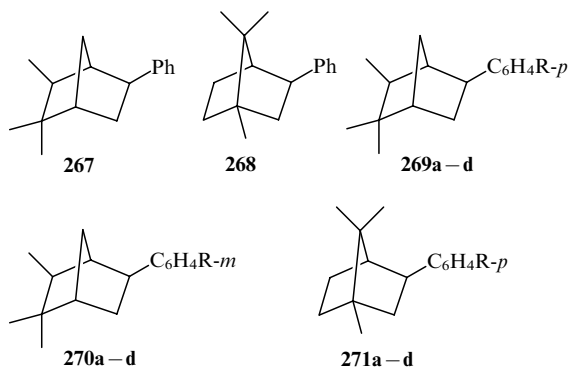
При арилировании терпенов и модельных соединений использовали цеолитные катализаторы. Так, в работе⁸⁵ описана реакция фенилирования норборнадиена **230** с использованием широкопористых и среднепористых цеолитов.



На широкопористых цеолитах были получены 5-фенилнорборнен-2 (**265**) и 3-фенилнортрициклен (**266**); среднепористые цеолиты оказались неактивными в этой реакции. В работе⁸⁶ сообщается об арилировании ароматическими углеводородами 1- и 2-метилнорборненов в присутствии цеолитсодержащего катализатора ЦЕОКАР-2. В результате реакции была получена сложная смесь углеводородов неустойчивого строения.

В работе⁸⁷ изучена реакция арилирования камфена **8** бензолом и его моно- и диалкилзамещенными производными на широкопористом цеолите β .

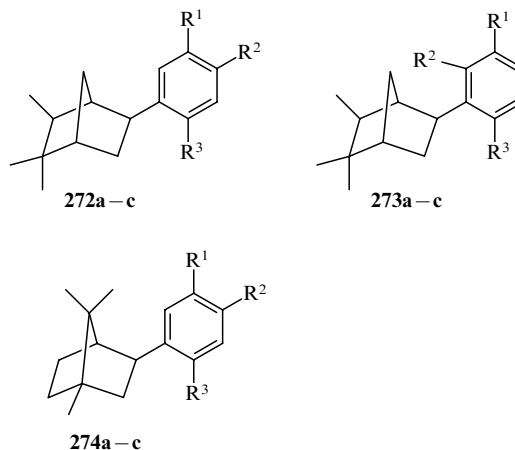
При взаимодействии бензола с оптически активным камфеном образуются рацемические продукты **267** и **268** с преобладанием первого. Обращает на себя внимание необычное строение терпенового остова соединения **268** с 1,4,7-расположением метильных групп. Для получения такого остова необходимо осуществление по крайней мере пятистадийной перегруппировки катиона первоначально возникающего из камфена, что позволило авторам⁸⁷ выдвинуть предположение об относительно «долгой жизни» карбокатионов, генерируемых из камфена на цеолите.



R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c), Bu^t (d).

Анализ реакционных смесей, полученных при взаимодействии олефина **8** с моноалкилзамещенными бензолами показывает, что с увеличением объема алкильного заместителя суммарный выход продуктов падает от 60% (**269a–271a**) до 20% (**269d–271d**). Относительное содержание мета-изомера **270a–d** в смеси увеличивается с увеличением объема алкильного остатка. Монозамещенные бензолы, содержащие отличные от метильных электронодонорные группы (фенол, анизол) или электроноакцепторные группы (нитробензол, бензальдегид, хлорбензол) не удалось ввести в реакцию с камфеном **8** на цеолите β .

Изомерные ксилолы образуют продукты **272–274**, причем при переходе от *n*-ксилола к *m*-ксилолу и далее к *o*-ксилолу наблюдается увеличение общего выхода продуктов реакции.

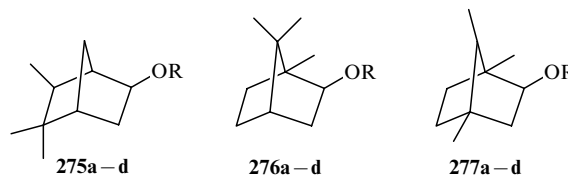


R¹ = R³ = Me, R² = H (a), R¹ = H, R² = R³ = Me (b),

R¹ = R² = Me, R³ = H (c).

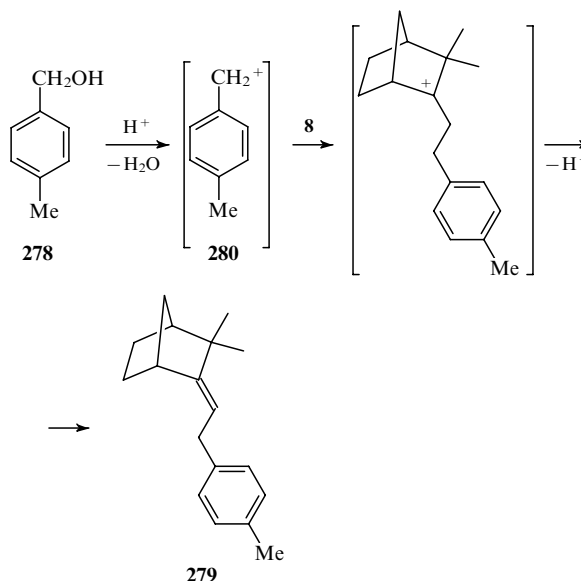
Мезитилен не реагирует с камфеном. Также не вступают в реакцию с камфеном нафталин и бифенил, хотя их успешному алкилированию низшими олефинами на цеолитах посвящено достаточно много работ (см., например,⁸⁸).

При взаимодействии бензилового спирта с олефином **8** на цеолите β вместо реакции арилирования происходит реакция алкоксилирования с образованием простых эфиров **275a–277a**.



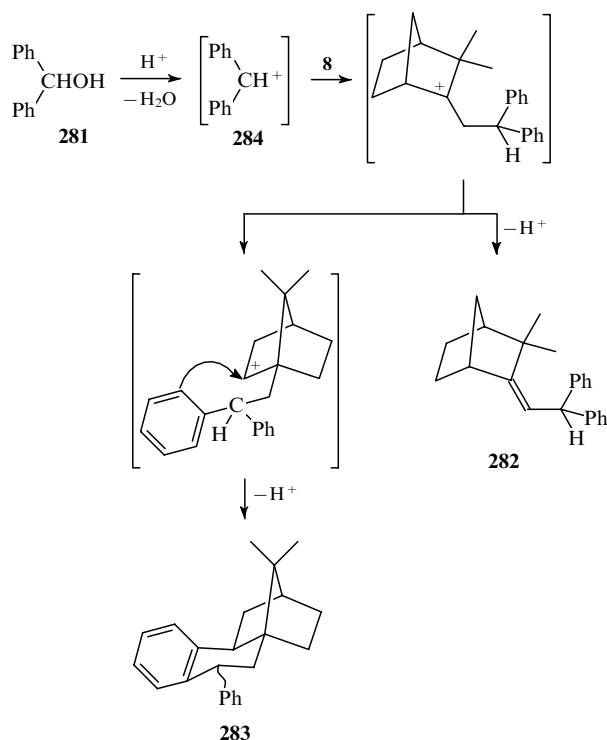
R = CH₂Ph (a), CH₂CH₂Ph (b), CH₂C₆H₄Me-*m* (c), Me (d).

Фенетиловый спирт вступает в реакцию с олефином **8** на цеолите β , давая эфиры **275b–277b**. Введение сильных донорных (*n*-метокси) и сильных акцепторных (*n*-нитро) заместителей в ароматическое ядро бензилового спирта тормозит реакцию алкоксилирования. В то же время *m*-метилбензиловый спирт легко образует эфиры **275c–277c**. *n*-Метилбензиловый спирт (**278**) требует для проведения реакции гораздо более жестких условий, причем процесс идет по иному пути с образованием углеводорода **279**.



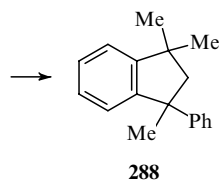
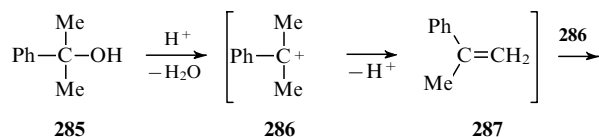
Изучение реакций камфена с *n*- и *m*-метилбензиловыми спиртами показало, что минимальные изменения в структуре реагента приводят к совершенно иному течению процесса. Данный факт не может быть объяснен только тепловыми эффектами образования *n*- и *m*-метилбензильных катионов из соответствующих спиртов и камфенильного катиона из олефина **8**, так как различия в энергиях образования метилбензильных катионов невелики.

Можно ожидать, что переход от бензильного спирта к бензгидролу приведет к замене *O*-алкилирования на *C*-алкилирование. Действительно, при взаимодействии бензгидрола **281** с олефином **8** образуются углеводороды **282** и **283**.⁸⁹



В реакции олефина **8** со спиртом **281**, по всей видимости, электрофильной частицей является не камфенильный катион, как в случае взаимодействия олефина **8** с бензильным спиртом или ароматическими углеводородами, а бензильный катион **284**, возникающий из спирта **281** при его протонировании и дегидратации. Очевидно, катион **284** стабильнее катиона **280**, в результате чего реакция олефина **8** со спиртом **281** проходит в существенно более мягких условиях, чем со спиртом **278**. Разные пути взаимодействия олефина **8** с бензильным спиртом и бензгидролом могут быть обусловлены различием в тепловых эффектах образования из соответствующих предшественников камфенильного катиона, иона **284** и бензильного катиона, что подтверждено в работе⁸⁹ расчетами методами AM1 и PM3.

α,α -Диметилбензиловый спирт **285**, который также способен образовывать стабильный бензильный катион, видимо, действительно образует его. Катион (**286**) затем переходит в α -метилстирол (**287**), который, являясь более нуклеофильным, чем олефин **8**, находящийся в реакционной смеси, взаимодействует с катионом **286**, давая индановое производное **288**.

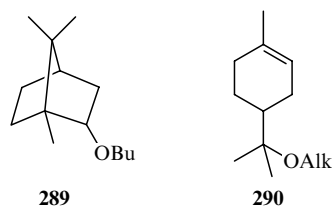


288

Таким образом, жирноароматические спирты, в зависимости от их строения, могут реагировать с камфеном на цеолите по двум направлениям: 1) с образованием простых эфиров — реакция *O*-алкилирования; 2) с образованием углеводородов с возникновением нового цикла или построением линейной цепочки — реакция *C*-алкилирования. Взаимодействие, приводящее к индановым производным, происходит без участия олефина **8**.

Олефин **8** образует простые эфиры на цеолите β и с алифатическими спиртами, например, с метанолом (**275d**–**277d**). В работе⁹⁰ сообщается также о получении эфира **276d** из олефина **8** и метанола на цеолите HSZ-330HUA.

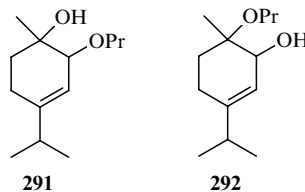
На этом же цеолите были получены простые эфиры: **289** и **290** из трициклена **237** и бутанола, и из 2- и 3-каренов и алканолов соответственно.⁹⁰



289

290

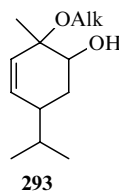
Реакция α -терпинена **4** с пропанолом на цеолите HSZ-600HUA приводит к смеси соединений **291** и **292**.



291

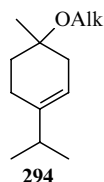
292

При взаимодействии α -феландрена с C_1 – C_4 -спиртами в этих же условиях образуются соединения типа **293**.⁹¹



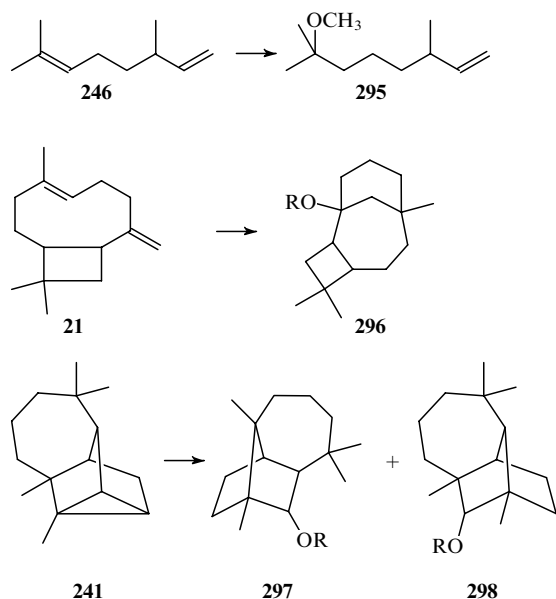
293

В то же время алкоксилрование γ -терпинена **5** на цеолитах серии 300 приводит к простым эфирам типа **294**.⁹²



294

Многие терпеноиды при алкоксилровании C_1 – C_4 -спиртами претерпевают скелетные перегруппировки. Так, дигидромирцен **246** превращается в эфир с терминальной двойной связью **295**, кариофиллен **21** — в трициклический продукт **296**, а лонгициклен **241** — в продукты **297** и **298**.⁹²



IV. Заключение

Анализ приведенных в обзоре данных позволяет сделать интересные выводы, главный из которых заключается в том, что невозможен прямой перенос на реакции полифункциональных соединений на поверхности гетерогенных катализаторов (в основном алюмосиликатных) многих привычных для химиков-органиков понятий и закономерностей из области химии гомогенных реакций, таких как гомология, изомерия, виниллогия и др. Действительно, даже ближайшие гомологи (акролеин и α -метилакролеин), виниллоги (формальдегид и акролеин), изомеры (α -метилакролеин и кротоновый альдегид) реагируют в этом случае по-разному. Функциональная группа реагента также не играет определяющей роли — акролеин и α -метилакролеин с камфеном дают совершенно различные продукты, в то же время акролеин и метилвинилкетон образуют весьма сходные соединения. Направление реакции определяет не только строение реагента, но и строение субстрата. Например, несмотря на то что бициклический и фенильный фрагменты камфена и стирола формально не принимают участия в реакции с акролеином и субстраты реагируют лишь своими двойными связями, результаты реакций совершенно различны.

Эти рассуждения наводят на мысль, что роль гетерогенного катализатора не всегда сводится к чисто кислотному катализу, хотя в некоторых случаях именно эти свойства катализатора позволяют смягчить условия и повысить селективность и выход многих процессов. Основная же роль гетерогенного катализатора — придание молекуле определенной ориентации и одновременное снижение энергетических барьеров многих превращений, что часто направляет реакцию по необычному пути.

Недостаточное понимание закономерностей адсорбции даже сравнительно простых органических субстратов на поверхности катализатора затрудняет априорное прогнозирование реакционной способности в этих условиях таких сложных полифункциональных веществ как терпеноиды. Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал позволяет сделать лишь частные эмпирические заключения. Однако не вызывает сомнения, что с накоплением знаний в этой интереснейшей области органической химии появится возможность обобщения и классификации полученного материала, а следовательно, и уверенного прогнозирования реакционной способности различных субстратов. Наконец, нельзя не отметить, что хотя поиск в

области реакций терпеноидов на гетерогенных катализаторах пока ведется методом «проб и ошибок», тем не менее благодаря полифункциональности и конформационной гибкости субстратов, а также аномальной, по сравнению с химией гомогенных реакций, ориентации реагирующих молекул на поверхности катализатора, уже получены важные и интересные результаты.

Литература

- W.Holderich, M.Hesse, F.Nauman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 226 (1988)
- V.Ramamurty. *Tetrahedron*, **42**, 5753 (1986)
- S.Dev. *Pure Appl. Chem.*, **51**, 837 (1979)
- T.Tanaka, A.Itagaki, G.Zhang, H.Hattori, K.Tanabe. *J. Catal.*, **122**, 384 (1990)
- Пат. 3642928 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 99868t (1972)
- Пат. 3696164 США; *Chem. Abstr.*, **78**, 30030n (1973)
- Пат. 2213055 Германия; *Chem. Abstr.*, **80**, 37328r (1974)
- Пат. 3780124 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 83323h (1974)
- Пат. 3780125 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 83324j (1974)
- Пат. 1353119 Британия; *Chem. Abstr.*, **81**, 37677z (1975)
- А.И.Сидельников, Т.С.Тихонова, Н.П.Полякова. *Теория и практика производства и переработки канифоли и скипидара*. ЦНИЛХИ, Горький, 1982
- В.В.Фоменко, Т.Ф.Титова, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, К.Г.Ионе, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **31**, 300 (1995)
- М.П.Половинка, С.А.Осадчий, Д.В.Корчагина, Ж.В.Дубовенко, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **17**, 1629 (1981)
- Т.М.Хоменко, Д.В.Корчагина, Г.А.Зенковец, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **33**, (1997) (в печати)
- R.von Rienäcker, J.Graef. *Angew. Chem.*, **97**, 348 (1985)
- А.А.Шалько, М.П.Половинка, Д.В.Корчагина, Г.А.Зенковец, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **33**, (1997) (в печати)
- А.В.Ткачев, В.И.Маматюк, Ж.В.Дубовенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 1698 (1990)
- M.Fuentes, J.Magraner, C. de las Poras, R. Rogue-Malherbe, J.P.Pariante, A.Corma. *Appl. Catal.*, **47**, 367 (1989)
- Н.Ф.Салахутдинов, Е.А.Кобзарь, Д.В.Корчагина, Л.Е.Татарова, К.Г.Ионе, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **29**, 316 (1993)
- Пат. 17431416 РФ; *Бюл. изобрет.*, (9), 252 (1995)
- О.А.Лузина, Л.Е.Татарова, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **33**, (1997) (в печати)
- Г.Ф.Черненко, Е.А.Кобзарь, Н.Ф.Салахутдинов, Э.Н.Шмидт, И.Ю.Багрянская, Ю.В.Гатилов. *Химия природ. соединений*, **5**, 657 (1991)
- M.Nomura, Y.Fujihara, H.Takata. *Chem. Express*, **8**, 693 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 30950v (1994)
- M.Nomura, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 321 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 173477d (1989)
- Пат. 62114926 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 129373x (1988)
- M.Nomura, Y.Fujihara. *Yukagaku*, **35**, 454 (1986); *Chem. Abstr.*, **107**, 1762372 (1987)
- M.Nomura, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 883 (1987); *Chem. Abstr.*, **108**, 112748n (1988)
- Z.-X. Tan, S.-D. Xiao. *Youji Huaxue*, **13**, 1 (1993); *Chem. Abstr.*, **118**, 255126t (1993)
- T.Kurata, M.Kobayashi, A.Masuda. *Yukagaku*, **39**, 414 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 191660z (1990)
- Пат. 6219549 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 129371v (1988)
- J.Kaminska, M.A.Schwegler, A.J.Hoefnagel, H. van Bekkum. *Rece. Trav. Chim. Pays-Bas*, **111**, 432 (1992)
- T.Kurata, T.Koshiyama. *Jpn. Oil Chem. Soc.*, **37**, 130 (1988)
- V.S.Joshi, S.Dev. *Tetrahedron*, **33**, 2955 (1977)
- M.Nomura, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 990 (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 109965k (1986)
- M.Nomura, Y.Fujihara. *Chem. Express*, **7**, 121 (1992); *Chem. Abstr.*, **116**, 194599j (1992)
- V.S.Joshi, N.P.Damodara, S.Dev. *Tetrahedron*, **27**, 475 (1971)
- М.П.Половинка, Д.В.Корчагина, Ю.В.Гатилов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **33**, (1997) (в печати)

38. A.S.Gupta, S.Dev. *Tetrahedron*, **27**, 635 (1971)
39. А.В.Ткачев, Ю.В.Гатилов, И.Ю.Багрянская, М.М.Шакиров, В.И.Маматюк, Ж.В.Дубовенко, В.А.Пентегова. *Журн. орг. химии*, **21**, 541 (1985)
40. M.Nomura, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1166 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 77588m (1990)
41. M.Nomura, Y.Fujihara. *Yukagaku*, **37**, 97 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 154594y (1989)
42. I.C.Nicam, L.Levi. *J. Org. Chem.*, **30**, 653 (1965)
43. M.Nomura, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 217 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 33329z (1987)
44. M.Nomura, T.Inone, Y.Fujihara. *Nippon Nokei Kagaku Kaishi*, **66**, 999 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 21234b (1992)
45. M.Namikawa, T.Murae, T.Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3616 (1978)
46. P.Bortolus, G.Grabner, G.Kohler, S.Monti. *Coord. Chem. Rev.*, **125**, 261 (1993)
47. О.А.Лузина, Л.Е.Татарова, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **29**, 94 (1993)
48. M.Yoshioka, K.Ishii, H.R.Wolf. *Helv. Chim. Acta*, **63**, 571 (1980)
49. S.Wolf, F.Barany, W.C.Agosta. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2378 (1980)
50. P.Arjunan, V.Ramamurtu. *Photochem. Photobiol.*, **33**, 123 (1986)
51. Н.И.Скворцова, Г.В.Мелешкина-Костюк, А.В.Гуревич. *Тр. ВНИИСНДВ*, (7), 23 (1965)
52. Х.М.Миначев, А.В.Лозанова, Я.И.Исаков, В.В.Веселовский, М.Ю.Боевский, В.Я.Чирва, В.А.Смит, А.М.Моисеенков. *Докл. АН СССР*, **302**, 1388 (1988)
53. В.В.Веселовский, А.С.Гыбин, А.В.Лозанова, А.М.Моисеенков, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 107 (1990)
54. К.П.Волчо, Л.Е.Татарова, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, И.С.Аульченко, К.Г.Ионе, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **30**, 641 (1994)
55. Е.В.Кузаков, Э.Н.Шмидт, Д.В.Корчагина, И.Ю.Багрянская, Ю.В.Гатилов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **29**, 2198 (1993)
56. К.П.Волчо, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **32**, 470 (1996)
57. К.П.Волчо, Д.В.Корчагина, Ю.В.Гатилов, Н.Ф.Салахутдинов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **33**, (1997) (в печати)
58. М.П.Половинка, О.Г.Выглазов, Д.В.Корчагина, Э.Н.Мануков, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **28**, 2253 (1992)
59. Л.Е.Татарова, О.И.Ярочная, К.П.Волчо, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, К.Г.Ионе, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **31**, 982 (1995)
60. T.Mitsudo, H.Naruse, T.Kondo, Y.Oraki, Y.Watanabe. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 580 (1994)
61. D.S.Pasto, K.D.Sugi. *J. Org. Chem.*, **57**, 12 (1992)
62. A.Blomquist, R.S.Himic, S.D.Meedor. *J. Org. Chem.*, **33**, 2462 (1968)
63. В.И.Исагулянц, И.Е.Покровская, С.В.Хомко, А.Е.Шильринова, Н.А.Захарова. *Докл. АН Арм. ССР*, **48** (2), 89 (1969)
64. Е.В.Кузаков, Э.Н.Шмидт, Д.В.Корчагина, И.Ю.Багрянская, Ю.В.Гатилов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **32**, 136 (1996)
65. B.B.Snider, B.E.Golman. *Tetrahedron*, **42**, 2951 (1986)
66. S.A.Berson, P.Swidler. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1721 (1953)
67. Е.В.Кузаков, Э.Н.Шмидт, И.Ю.Багрянская, Т.В.Рыбалова, Ю.В.Гатилов, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **31**, 196 (1995)
68. Я.И.Исаков, Т.А.Исакова, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 608 (1989)
69. W.F.Hoelderich. *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Eds P.A.Jacobs, R.A.von Santen). Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 69
70. M.Nomura, Y.Fujihara, H.Takate, T.Hirokawa, A.Yamada. *Nippon Kagaku Kaishi*, 63 (1992); *Chem. Abstr.*, **116**, 129268r (1992)
71. M.Nomura, T.Tada, T.Inone, Y.Fujihara. *Chem. Express*, **8**, 689 (1993)
72. M.Nomura, Y.Fujihara, E.Otubo, T.Inone, A.Yamada, K.Hotta. *Yukagaku*, **41**, 237 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 8220b (1992)
73. M.Nomura, Y.Fujihara, E.Ohtsubo, T.Inone. *Yukagaku*, **41**, 1210 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 117562b (1993)
74. M.Nomura, T.Inone, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 388 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 90513f (1992)
75. M.Nomura, T.Hamada, T.Inone, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 657 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 90515h (1992)
76. M.Nomura, R.Hotta, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 475 (1989); *Chem. Abstr.*, **111**, 195145s (1989)
77. J.Shabtai, R.Larar, E.Biron. *J. Mol. Catal.*, **27**, 35 (1984)
78. О.В.Бахвалов, Д.В.Корчагина, К.Г.Ионе, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **32**, 1358 (1996)
79. V.Gigante, A.O.Prazeres, V.J.Varcelo-Curto. *J. Org. Chem.*, **60**, 3445 (1995)
80. Л.А.Хейфиц. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ им. Зелинского, АН СССР, Москва, 1968
81. Л.А.Хейфиц, Г.И.Молдованская, Р.И.Шарапова, Г.П.Ильина. В кн. *Проблемы органического синтеза. (Спец. вып. Журн. общ. химии)*. Наука, Ленинград, 1965. С.101
82. Л.А.Хейфиц, А.Е.Гольдманский. *Журн. общ. химии*, **33**, 2048 (1963)
83. Л.А.Хейфиц, Г.И.Молдованская, Л.М.Шулов. *Журн. орг. химии*, **1**, 1057 (1965)
84. Л.А.Хейфиц, И.С.Аульченко, Г.М.Щеголева. *Журн. орг. химии*, **2**, 2059 (1966)
85. Б.И.Азбель, Н.Ф.Гольдшлегер, Я.И.Исаков, Е.Т.Эпельбаум, Ю.Ю.Ямпольский, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1238 (1986)
86. М.А.Марданов, С.А.Султанов, Г.Х.Магарамов. *Сб. тр. Ин-та нефтехимических процессов АН АзССР*, (14), 122 (1984)
87. Т.Ф.Титова, В.В.Фоменко, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, К.Г.Ионе, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **33**, (1997) (в печати)
88. J.Wietkamp, H.G.Karge, H.Pfeifer, W.Holderich. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1845 (1994)
89. В.В.Фоменко, Д.В.Корчагина, Н.Ф.Салахутдинов, Ю.В.Гатилов, К.Г.Ионе, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **31**, 1095 (1995)
90. M.Nomura, T.Inone, T.Hamada, Y.Fujihara. *Nippon Kagaku Kaishi*, 68 (1992); *Chem. Abstr.*, **116**, 129269n (1992)
91. M.Nomura, M.Kyouda, T.Inone, Y.Fujihara. *Yukagaku*, **42**, 513 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 218196m (1994)
92. M.Nomura, T.Tade, T.Hamada, Y.Fujihara, K.Taijama, T.Otani. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1175 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 270843j (1994)

REACTIVITY OF TERPENES AND THEIR ANALOGUES IN AN «ORGANISED MEDIUM»

N.F.Salakhutdinov, V.A.Barkhash

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
9, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383-2)35-4752

Published studies on the reactivity of terpenes and their analogues in an «organised medium», viz. upon adsorption on solid catalysts and upon complex formation with cyclodextrins (photochemical processes), are analysed. It is shown that the use of an «organised medium» not only makes it possible to improve the environmental characteristics of the known processes involving natural terpene compounds. In addition, due to the specific features of the latter (conformational mobility, polyfunctionality), it opens broad opportunities for discovering unusual transformations, and this extends the prospects of using the «renewable raw materials» for fine organic synthesis.

Bibliography — 92 references.

Received 10th June 1996