

H. J. CHAVES DAS NEVES *

J. S. MARQUES VITAL

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
2825 Monte da Caparica



ISOMERIZAÇÃO HIDRATAÇÃO DO α -PINENO CATALISADA POR RESINAS CATIONICAS DE PERMUTA IÓNICA

I. INFLUÊNCIA DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DO SOLVENTE NA VELOCIDADE DE REACÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS

Quando soluções de α -pineno em acetona aquosa a 93,5 %, 96,0 %, 98,5 % e 99,7 %, são postas em contacto com a resina cationica de permuta iónica Dowex 50W-X8, o α -pineno sofre uma reacção ácido-catalisada de superfície, sendo consumido segundo uma cinética de 1.ª ordem nas condições de equilíbrio. O produto da reacção é uma mistura complexa de álcoois e hidrocarbonetos monoterpénicos, resultantes da ocorrência de duas reacções competitivas: hidratação e isomerização. Os componentes da mistura são os esperados a partir da reactividade de iões em equilíbrio, quer por expansão de anel segundo rearranjos de Wagner-Meerwein, com formação de derivados do bornano e do fenchano, ou por simples abertura do anel ciclopropano para originar derivados do p-mentano. O aumento da concentração em água conduz a uma diminuição do teor em produtos de hidratação, favorecendo a isomerização, com abaixamento da velocidade de conversão. A distribuição de produtos e a velocidade da sua formação é igualmente influenciada pelo grau de hidratação do solvente.

* Autor a quem a correspondência deve ser dirigida.

1 – INTRODUÇÃO

Na presença dos ácidos minerais, o α -pineno reage prontamente, para dar origem a dois tipos fundamentais de produtos: derivados do bornano e fenchano, por expansão de anel segundo rearranjos do tipo Wagner-Meerwein, e derivados do p-mentano por simples abertura do anel ciclobutano. Em condições não aquosas é favorecido o primeiro tipo de produtos enquanto que em presença de água, o segundo tipo de produtos é formado preferencialmente [1].

A reacção de hidratação do α -pineno em solução de acetona aquosa, catalisada por ácido sulfúrico ou ácido perclórico, foi estudada detalhadamente [2]. Como principal produto da reacção em tais condições, forma-se o α -terpineol, acompanhado de quantidades menores de borneol e β -fenchol. Paralelamente, formam-se também apreciáveis quantidades de olefinas monoterpénicas como o terpinoleno e o dipenteno, acompanhadas de quantidades menores de β -pineno, α -terpineno e γ -terpineno [2]. Quando a reacção é levada a cabo em acetona aquosa a 95 %, contendo H_2SO_4 0,073 M, a 75°C, a quantidade de α -fencheno formada é diminuta, aparecendo, porém quantidades apreciáveis de canfeno, cuja concentração chega a atingir os 7 % da mistura [3]. O borneol e o α -fenchol formam-se em quantidades equivalentes, sem que se tenham detectado reacções de desidratação, quer do borneol, quer do isoborneol, levando, assim, os autores a considerar o canfeno como produto primário da reacção, formado directamente a partir do α -pineno [3]. Como consequência da presença da acetona como solvente, o produto aparece contaminado com quantidades apreciáveis de óxido de mesitilo. Na reacção catalisada pelos ácidos minerais em acetona aquosa, a velocidade de reacção é dependente do teor em água, aumentando à medida que se diminui a sua concentração. Em acetona aquosa a 95 %, a reacção catalisada pelo $HClO_4$ 0,0507 M a 75°C, apresenta um valor para a constante de velocidade de 1.ª ordem que é cerca de duas vezes superior ao encontrado para a reacção em

acetona aquosa a 70 %. O teor em álcoois é também superior no primeiro caso [2].

O mecanismo de isomerização sobre catalisadores sólidos em fase de vapor tem sido objecto de vários estudos [5-7]. Em fase de vapor, sobre aluminas ácidas, o α -pineno dá origem a uma mistura de produtos de isomerização, que podem ser interpretados em termos de reacções de um ião carbénio adsorvido à superfície do catalisador. Os produtos de reacção parecem ser determinados pela orientação da dupla ligação à superfície do catalisador durante a protonação. Assim, quando a molécula do α -pineno se orienta à superfície do catalisador, pelo lado da dupla ligação, os produtos bicíclicos e tricíclicos seriam favorecidos, enquanto que a orientação da molécula pelo lado do anel ciclobutano, favoreceria antes a formação de produtos monocíclicos [8].

A natureza ácida do catalisador tem uma nítida influência na selectividade estereoquímica da reacção. Em meios fortemente ácidos os produtos monocíclicos são preferencialmente formados [9].

No presente trabalho, são estudadas as distribuições de produtos em função do teor em água do solvente — a acetona aquosa — e os resultados interpretados em função das relações entre produtos de hidratação e produtos de isomerização, levando em conta, as relações entre os produtos monocíclicos e policíclicos.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — INSTRUMENTOS

As análises por c. g. l. foram efectuadas com um instrumento Pye Unicam 204, equipado para cromatografia com coluna capilar, com um repartidor de fluxo e um detector de ionização de chama. Utilizou-se uma coluna capilar de vidro, 35 m \times 0,5 mm d. i., de paredes revestidas com SE-30. Como gás de arrastamento, aplicou-se hidrogénio electrolítico, $\rho = 3,2 \text{ kg/cm}^3$. Repartição de fluxo: 1:64. A temperatura foi programada como se segue: Temperatura inicial 80°C, isotérmica

por 5 min., aumento linear de temperatura de 1°/min. até 190°C. Atenuação 1:64. U = 25,4 cm/seg.

Os resultados foram obtidos com um integrador-computador do tipo SP 4.100, utilizando o n-nonano como padrão interno, adicionado em quantidade conhecida à solução de α -pineno antes de iniciada a reacção. A identificação dos picos foi conseguida através de ensaios de CG/EM [10]. As reacções foram efectuadas à temperatura constante de 60°C \pm 2°C, num banho de água termostatado. A mistura foi mantida em agitação mecânica, por acção de um motor de agitação Heildolf a 60 r.p.m.

2.2 — REAGENTES

O α -pineno foi adquirido à Firma Terpex. É um produto industrial contendo 98,6 % de α -pineno, 1,1 % de canfeno e 0,3 % de β -pineno, tal como determinado por c. g. l.

A acetona p. a. foi adquirida à Firma Merck (Darmstadt) e foi utilizada como solvente, após adição da quantidade adequada de água desionizada necessária à obtenção de soluções de concentração desejada, entrando em linha de conta com os 0,3 % de água contidos no reagente inicial.

O padrão n-nonano foi adquirido à Firma Alltech Associates (padrão para c. g. l.). A resina Dowex 50W-X8, 20-40 mesh sob a forma H⁺ foi comprada à BDH.

2.3 — PREPARAÇÃO DA RESINA

A resina é imersa em água desionizada durante 24 horas, a fim de atingir o grau máximo de hidratação. Em seguida, é lavada com porções sucessivas de água, álcool e acetona até o efluente aparecer incolor. Após lavagem, a resina é tratada com um volume três vezes superior de NaOH 1M, durante cerca de 20 min., com agitação ocasional. Recolhe-se a resina por filtração por sucção e repete-se o tratamento por mais três vezes. Lava-se com água até pH neutro. O processo é novamente repetido nos mesmos moldes

com uma solução 1 M de HCl. A resina neutra, é lavada com acetona e seca, primeiro por sucção e, depois, ao ar.

2.4 – TITULAÇÃO DA RESINA

Cerca de 2 ml de resina húmida, obtida a partir da resina seca por imersão em água durante 24 horas, são tratados com 100 ml de NaOH 0,1 M durante 20 min. A solução alcalina é filtrada para um balão volumétrico de 250 ml através de funil de vidro sinterizado. A resina é lavada com 50 ml de álcool para remover o excesso de álcali, e o líquido de lavagem adicionado ao conteúdo do balão. Completa-se com água o volume de 250 ml. Aliquotas de 50 ml são tituladas com uma solução 0,1 M de HCl, sendo o ponto de viragem determinado potenciométricamente.

3 – RESULTADOS

A reacção de isomerização do α -pineno em presença de catalisadores ácidos, é um processo bem conhecido, quer em solução homogénea na presença de soluções aquosas de

ácidos minerais [1-4], quer em fase de vapor sobre catalisadores sólidos [5-7].

No presente trabalho, foi estudada a reacção de isomerização do α -pineno em soluções de acetona aquosa, sobre uma resina de permuta iónica do tipo ácido forte. Utilizou-se a resina sulfónica Dowex 50W-X8, em contacto com soluções de α -pineno em acetona aquosa a 93,5 %, 96,0 %, 98,7 % e 99,7 % (p/p).

Quando soluções 1,4 M de α -pineno nos solventes referidos são tratadas a uma temperatura constante de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, com uma quantidade de resina correspondente a 0,9 moles de α -pineno por equivalente, obtém-se um produto complexo, fundamentalmente constituído por dois tipos de produtos: derivados do bornano e do fenchano por rearranjo do esqueleto carbonado do tipo Wagner-Meerwein com expansão de anel, e derivados do *p*-mentano por simples abertura do anel ciclobutano. Aparecem, ainda, em quantidades menores, produtos como o triciclono, o *p*-cimeno e vestígios de isopropeniltolueno (Tabela 1).

Tabela 1

Isomerização do α -pineno, em acetona aquosa de diversas concentrações, catalisada pela resina cationica Dowex 50W-X8 ($60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Composição do produto de reacção na zona de maior concentração em álcoois, depois de corrigida para a quantidade de α -pineno não consumido.

Conc. acetona aquosa (% p/p)	99,7	98,7	96,0	93,5
Conversão de α -pineno (%)	38	33	18,5	22,5
Dipenteno	18,4	17,0	14,6	17,5
Terpinoleno	16,6	15,7	14,0	16,6
Canfeno *	17,0	16,0	17,0	17,9
α -Terpineno	2,3	1,2	0,9	1,0
γ -Terpineno	2,0	1,2	0,9	1,0
β -Fenchol	4,0	4,0	3,8	3,8
Isoborneol	1,5	2,2	1,1	1,0
Borneol	2,7	2,8	2,2	2,4
<i>p</i> -Cimeno	0,4	0,3	0,3	0,3
1,4-Cineol	0,8	0,3	—	0,1
α -Fenchol				
Cânfora	1,1	1,2	0,7	0,7
β -Terpineol				
β -Pineno *	0,3	0,3	1,0	0,2
Triciclono	0,5	0,4	0,5	—
α -Terpineol	31,8	39,2	37,8	39,4
Razão álcoois/Hidrocarbonetos	0,91	1,04	0,99	0,93
Tempo de reacção (horas)	10	11	14	17

* Após correcção para o canfeno e β -Pineno presentes no α -pineno como impurezas.

Durante a reacção, as proporções relativas dos vários produtos evoluem de modo característico, dando origem a curvas de distribui-

ção de produtos como as representadas na fig. 1. Estas curvas são obtidas por representação gráfica da variação da concentração

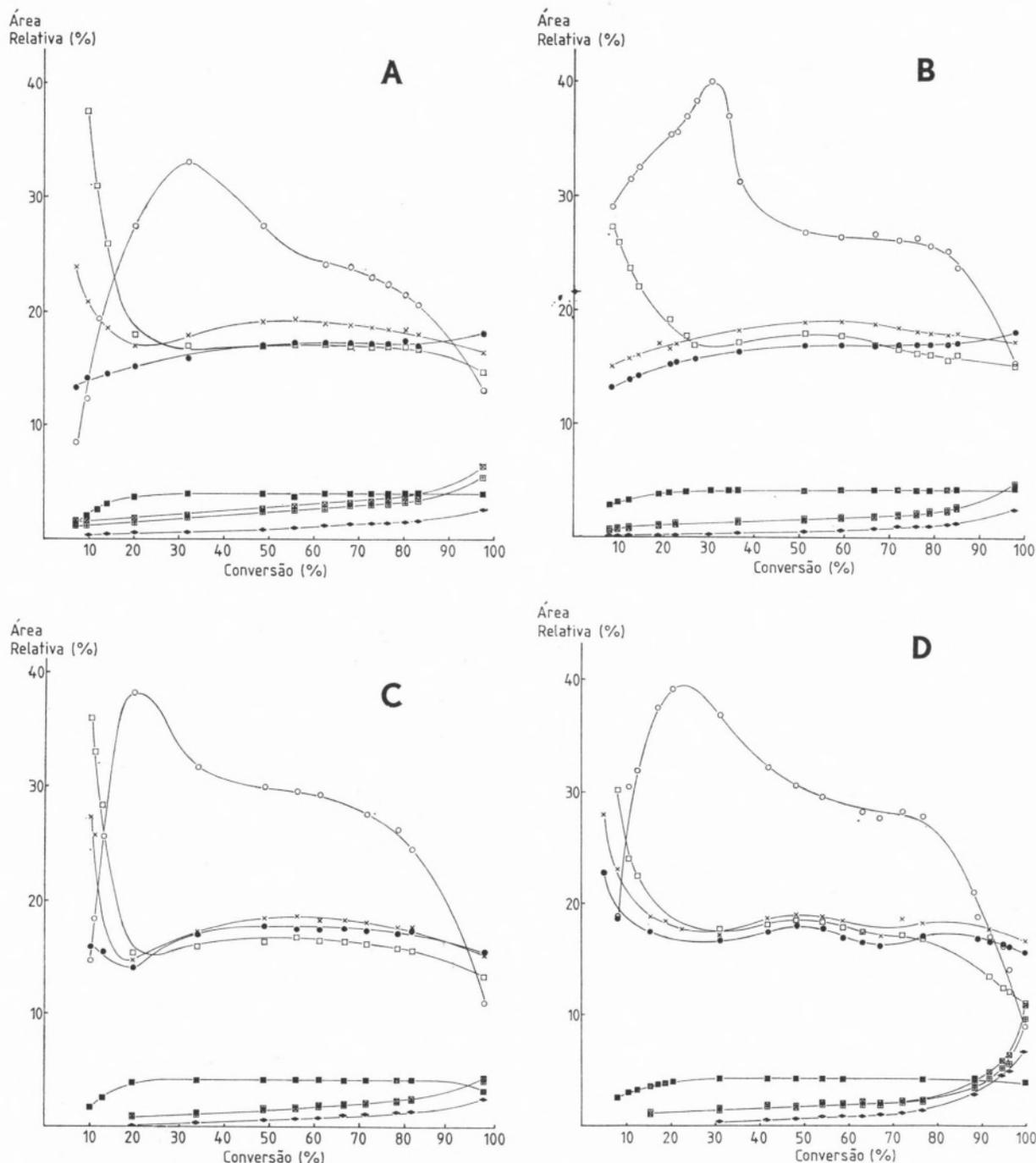


Fig. 1

Curvas de distribuição de produtos em função da percentagem de conversão de α -pineno. A — Acetona aquosa 99,7 % (p/p); B — Acetona aquosa 98,7 %; C — Acetona aquosa 96,0 %; D — Acetona aquosa 93,5 %. \circ — α -Terpineol; \square — Canfeno; \times — Dipenteno; \bullet — Terpinoleno; \blacksquare — β -Fencho; \boxtimes — α -Terpineno; \boxplus — γ -Terpineno; \blacklozenge — 1,4-Cineol.

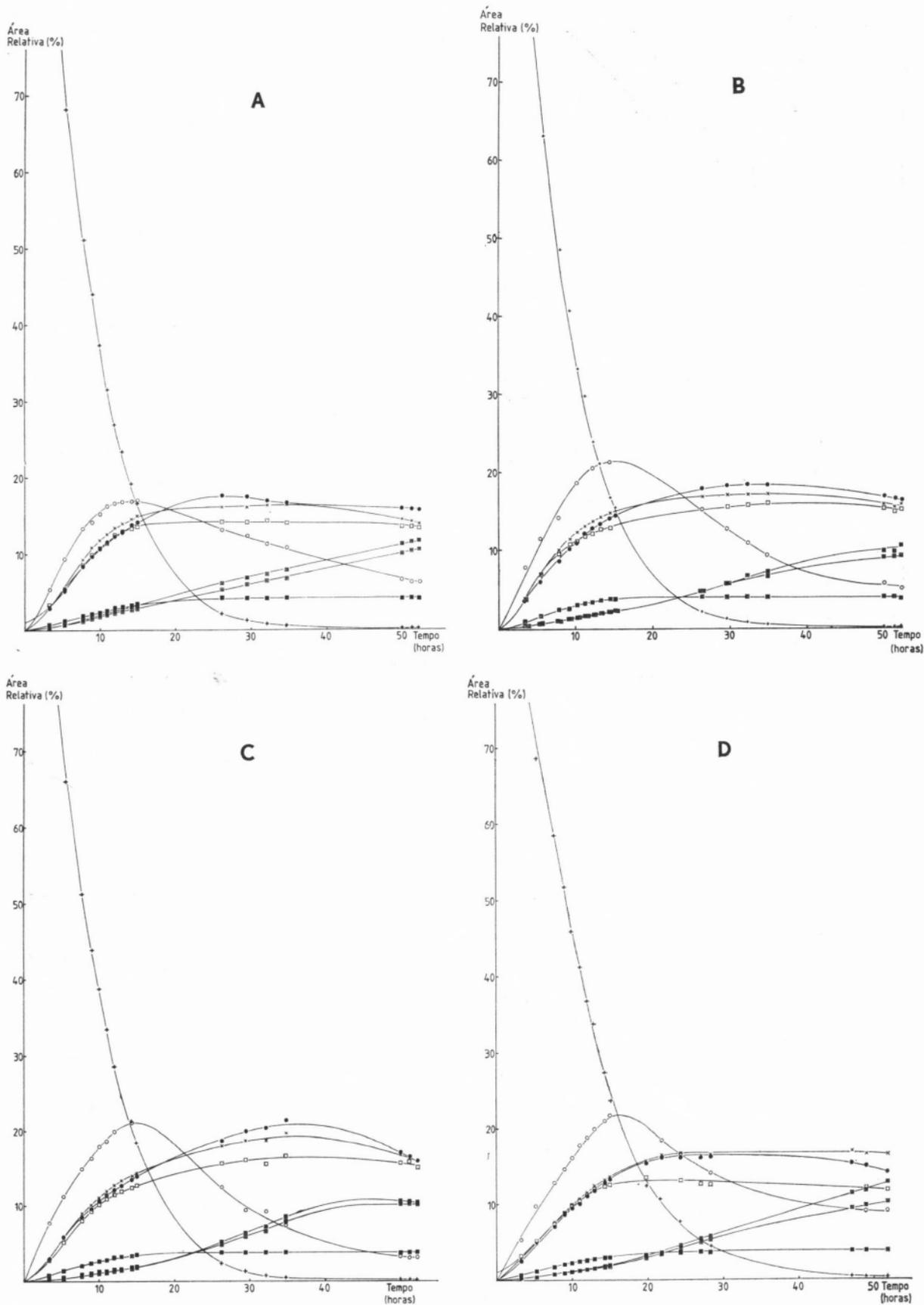


Fig. 2

Curvas cinéticas correspondentes aos produtos de maior expressão quantitativa, na isomerização do α -pineno em acetona aquosa a 60°C sobre resina Dowex 50W-X8. A — Acetona aquosa a 99,7 %; B — Acetona aquosa a 98,7 %; C — Acetona aquosa a 96,0 %; D — Acetona aquosa a 93,5 %; + — α -Pineno; ○ — α -Terpineol; × — Dipenteno; ● — Terpinoleno; □ — Canfeno; ■ — β -Fenchol; ⊠ — α -Terpineno; ⊕ — γ -Terpineno.

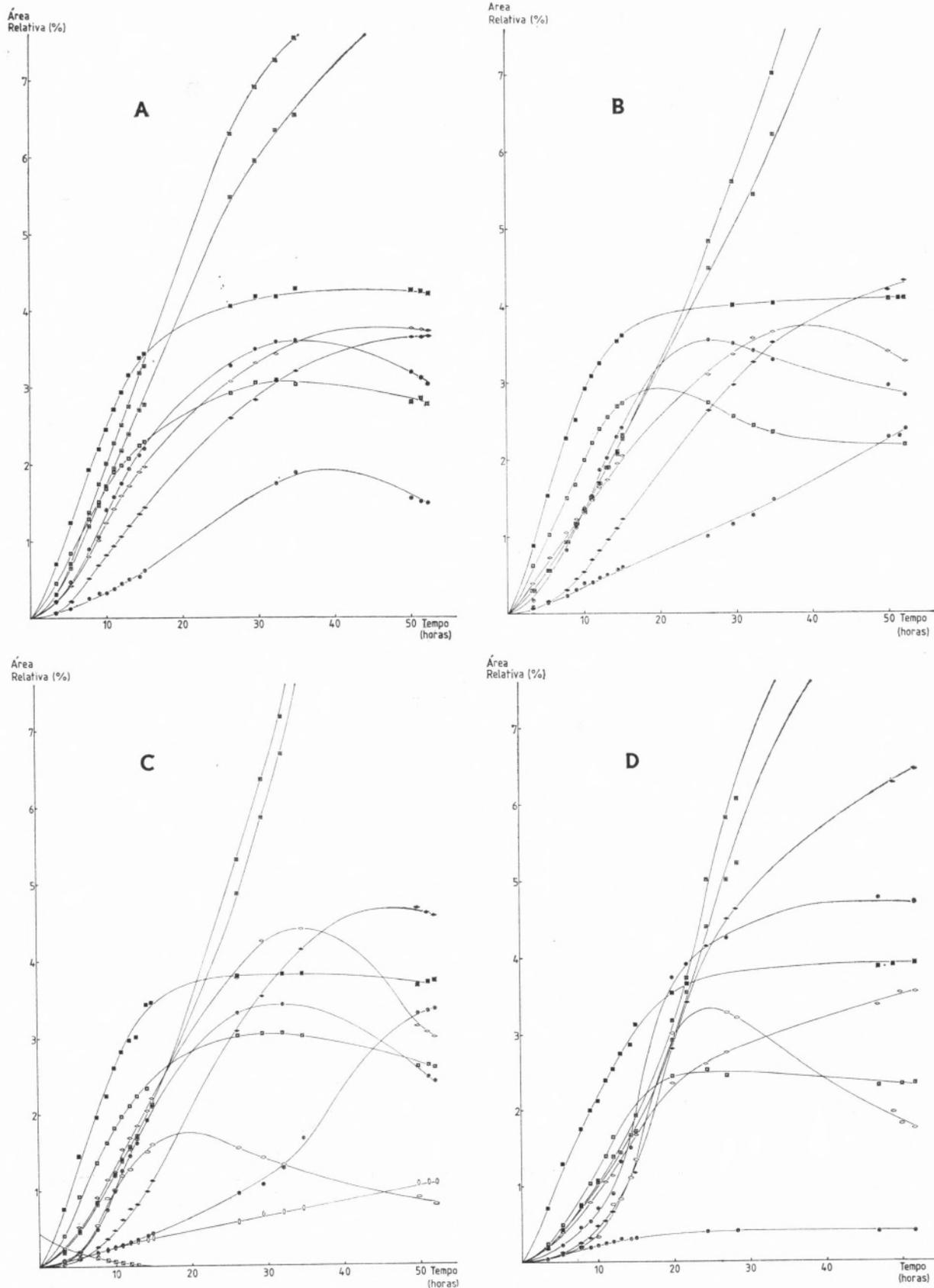


Fig. 3

Curvas cinéticas correspondentes aos produtos de menor expressão quantitativa, na isomerização do α -pineno em acetona aquosa, a 60°C, sobre resina Dowex 50W-X8. A—Acetona aquosa a 99,7 %; B—Acetona aquosa a 98,7 %; C—Acetona aquosa a 96,0 %; D—Acetona aquosa a 93,5 %; \square — α -Terpineno; \oplus — γ -Terpineno; \blacksquare — β -Fenchol; \blacklozenge —Isoborneol; \blacklozenge —1,4-Cineol; \oplus —Cânfora + α -Fenchol + β -Terpineol; \square —Borneol; \circ — γ -Terpineol; \otimes —p-Cimeno; \circ —Triciclono; \square — β -Pineno.

relativa de cada componente da mistura em função da percentagem de α -pineno convertido. O estudo da variação da concentração de cada um dos componentes da mistura reaccional em função do tempo de reacção, dá origem a curvas cinéticas típicas, como as representadas na fig. 2 para os componentes de maior expressão quantitativa. Na fig. 3 estão representadas as curvas cinéticas para os componentes menores.

A fig. 4 mostra a variação do logaritmo da concentração do α -pineno, expressa em moles/litro, em função do tempo. Entre valores de $\log C$ de -1 a -5, aquela variação é linear, indicando uma cinética de 1.^a ordem para a conversão do α -pineno dentro daquela zona

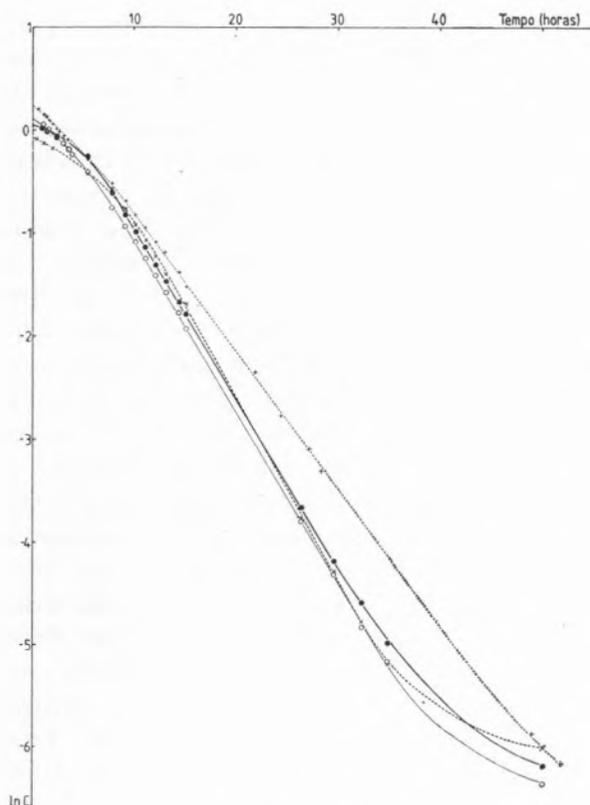


Fig. 4

Varição do logaritmo da concentração do α -pineno com o tempo de reacção, na isomerização sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. ● — Acetona aquosa 99,7 %; ○ — Acetona aquosa 98,7 %; × — Acetona aquosa 96,0 %; + — Acetona aquosa 93,5 %.

de concentrações. Com base nestes valores as constantes de velocidade de 1.^a ordem foram calculadas, para cada um dos sistemas de solventes utilizados e os valores obtidos constam da Tabela 2.

Tabela 2

Constantes de velocidade de 1.^a ordem para a conversão de α -pineno em diversas concentrações de acetona aquosa (60°C \pm 2°C) catalisada pela resina catiónica Dowex 50W-X8.

Acetona Aquosa (%, p/p)	$k \times 10^3 \cdot \text{min}^{-1}$
99,7	2,75
98,7	2,77
96,0	2,97
93,5	2,23

A análise dos valores de k obtidos mostra que o grau de hidratação do solvente influencia claramente a velocidade de reacção: o valor da constante de velocidade diminui com o aumento do teor em água. Esta influência é mais aparente quando a concentração em água no solvente ultrapassa os 1,3 %. Também a relação entre os produtos de hidratação e os produtos de isomerização expressa pelo quociente das concentrações de álcoois totais/hidrocarbonetos totais, é dependente do teor em água no solvente.

Tabela 3

Valores da relação álcoois totais/hidrocarbonetos totais (depois de corrigidos para o α -pineno não consumido) no ponto de máxima concentração em álcoois, na reacção de hidratação do α -pineno em acetona aquosa, catalisada pela resina catiónica Dowex 50W-X8.

Acetona Aquosa (%, p/p)	Relação Álcoois/Hidro- carbonetos
99,7	0,91
98,7	1,04
96,0	0,99
93,5	0,93

Pelos valores apresentados na Tabela 3 pode verificar-se que um aumento da concentração em água não conduz a um aumento do teor em produtos de hidratação, antes se verificando a relação inversa. O teor em álcoois totais aumenta à medida que se passa de acetona a 93,5 % para acetona a 98,7 % (fig. 5) para o que contribuem claramente

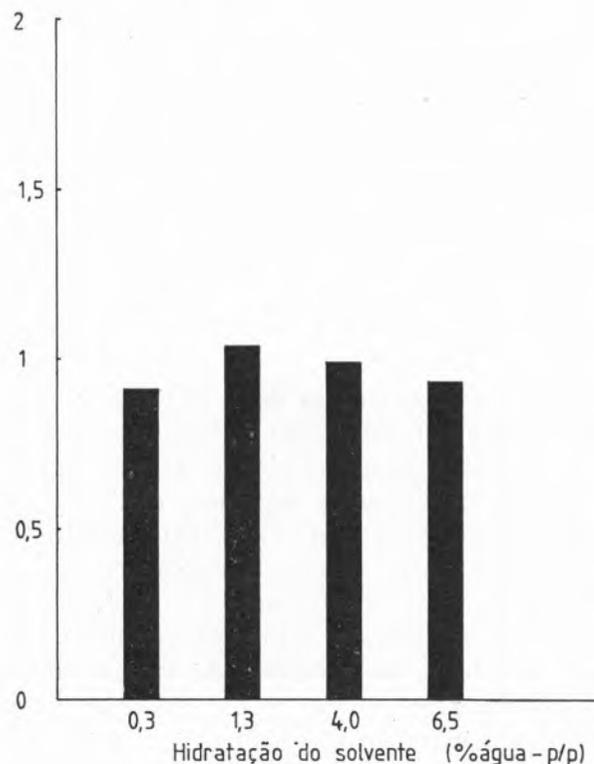


Fig. 5

Varição da relação álcoois totais/hidrocarbonetos totais com o grau de hidratação do solvente, na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C.

as maiores velocidades de formação de álcoois bicíclicos, nomeadamente do borneol, isoborneol e β -fenchol a níveis de hidratação mais baixos (fig. 6). A velocidade de formação do canfeno é igualmente influenciada pelo grau de hidratação do solvente (fig. 7).

A determinação da actividade da resina, antes da reacção e após total consumo do α -pineno, mostra que aquela não é significa-

tivamente afectada, evidenciando a sua acção catalítica (Tabela 4).

Tabela 4

Actividade da resina catiónica Dowex 50W-X8, antes e após a reacção de hidratação do α -pineno em acetona aquosa (60°C \pm 2°C).

Acetona Aquosa (%, p/p)	Actividade da Resina (meq/g)	
	Depois da Reacção	Antes da Reacção
99,7	2,5	2,9
98,7	2,8	2,9
96,0	2,4	2,9
93,5	2,6	2,9

Pelo exame das curvas cinéticas (figs. 2 e 3) verifica-se que, para todas as composições de solvente, há um padrão comum, no que se refere à variação da concentração dos produtos de reacção à medida que a transformação do α -pineno progride. O comportamento dos produtos de hidratação monocíclicos tem como característica comum, o facto de estes atingirem, ao fim de um determinado tempo, uma concentração máxima, sofrendo seguidamente uma queda progressiva de concentração. Este fenómeno é particularmente evidente no caso do α -terpineol. Num estado inicial da reacção, o α -terpineol forma-se com uma velocidade relativa elevada, aumentando paulatinamente a sua contribuição para a composição da mistura até atingir um ponto máximo cuja posição varia com a composição do solvente. Este máximo constitui um ponto de inflexão na curva cinética, a partir do qual se verifica uma queda de concentração acentuada. Produto principal da reacção na fase inicial, o α -terpineol desce bruscamente para concentrações da ordem dos 10 % a níveis elevados de conversão. Embora, como atrás referido, este padrão de comportamento seja comum a todos os tipos de solvente ensaiados, a velocidade de consumo do α -terpineol não é idêntica, sendo máxima para o caso da acetona aquosa a 96 % e mínima para o caso do sol-

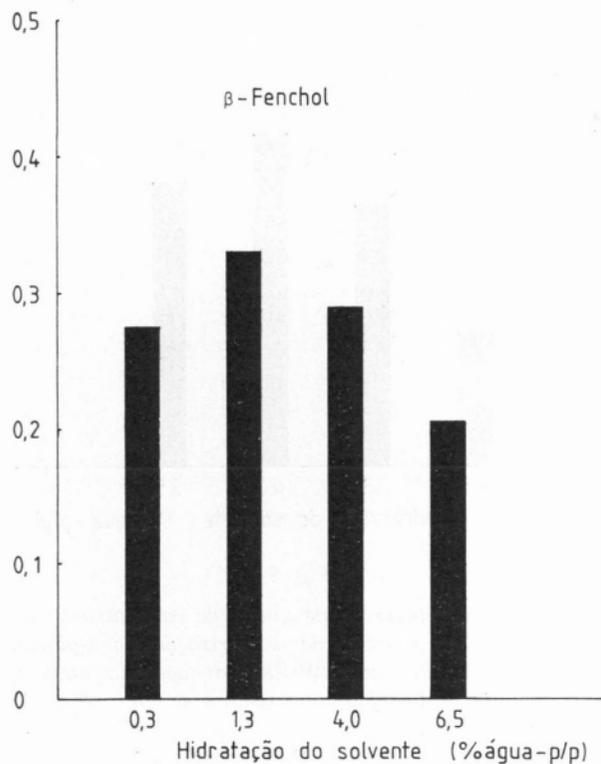
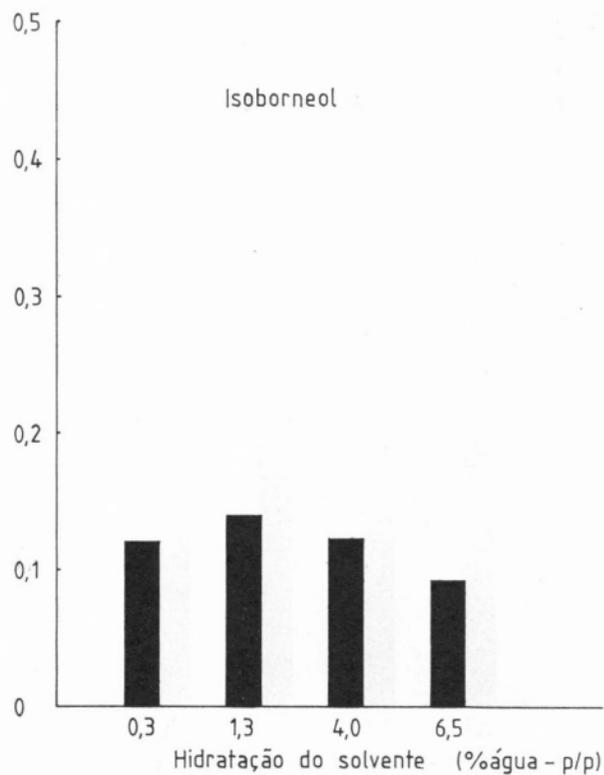
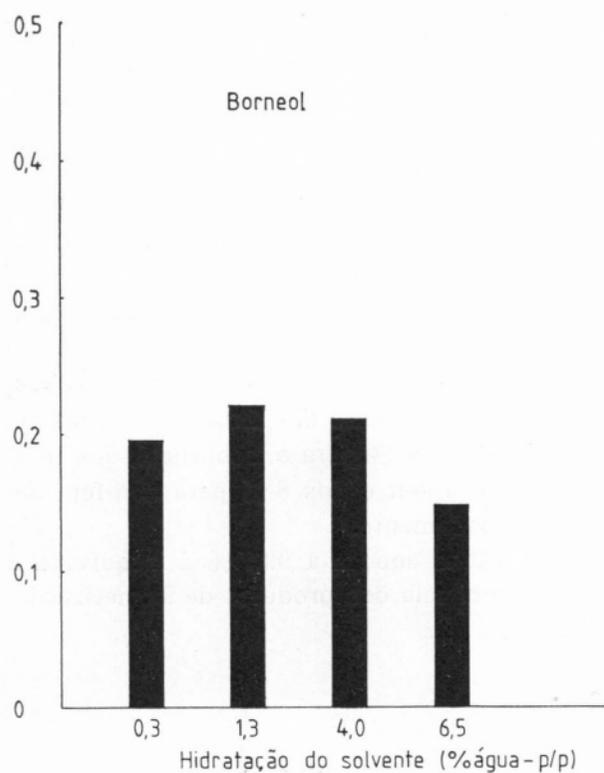


Fig. 6

Varição da velocidade de formação de álcoois bicíclicos com o grau de hidratação do solvente, na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. As ordenadas representam os coeficientes angulares das tangentes às curvas cinéticas na fase inicial da reacção (6 h).

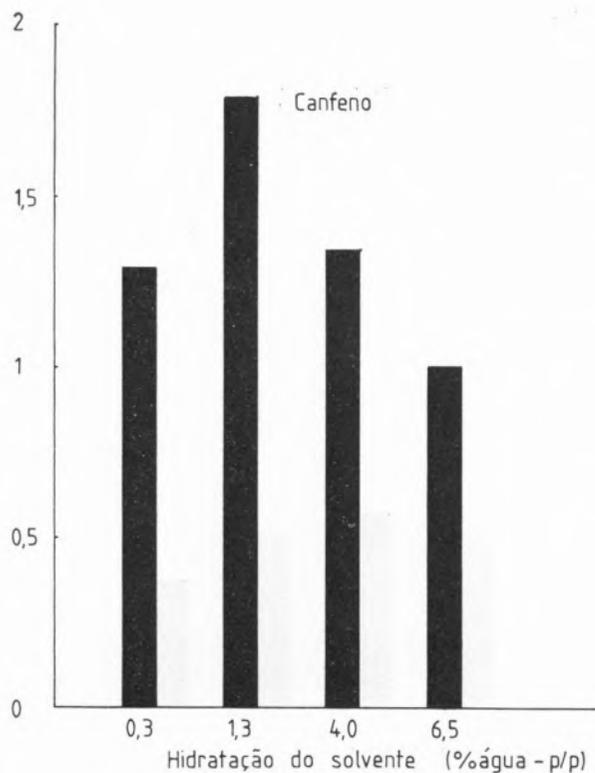


Fig. 7

Varição da velocidade de formação do canfeno, com o grau de hidratação do solvente, na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. As ordenadas representam os coeficientes angulares das tangentes às curvas cinéticas na fase inicial da reacção (6 h).

vente menos hidratado (fig. 8). Paralelamente assiste-se a um aumento das concentrações de β e γ -terpineol, *p*-cimeno e 1,4-cineol. No ponto de máxima concentração em álcoois totais, em acetona aquosa a 93,5 % apenas 22,5 % do α -pineno foi consumido. O α -terpineol constitui então, 39,4 % do produto da reacção, seguido pelo dipenteno, canfeno e terpinoleno, respectivamente com 17,5 %, 17,9 % e 16,6 % (Tabela 1).

Em acetona aquosa a 96,0 %, o valor máximo da relação álcoois/hidrocarbonetos é ligeiramente superior (0,99) ao do caso anterior (0,93), atingido porém a um nível de conversão mais baixo (18,5 %). A concentração do α -terpineol é aqui, ligeiramente inferior (37,8 %), sendo também mais baixas as percentagens de dipenteno (14,6 %) e terpinol-

leno (14 %), mantendo-se o canfeno a níveis próximos do valor anterior (17 %).

O valor mais elevado da relação álcoois/hidrocarbonetos é atingido em acetona aquosa a 98,7 % com um nível de conversão significativamente mais elevado (33 %). O α -terpineol participa na mistura com 39,2 %, conjuntamente com 16 % de canfeno, 17,0 % de dipenteno e 15,7 % de terpinoleno. O deslocamento da relação álcoois/hidrocarbonetos no sentido mais favorável aos primeiros, deve-se ao aumento dos álcoois bicíclicos, da ordem dos 100 % para o isborneol, dos 16 % para o borneol e dos 8 % para o β -fenchol, aproximadamente.

Em acetona aquosa a 99,7 % é inequívoca a predominância dos produtos de isomerização

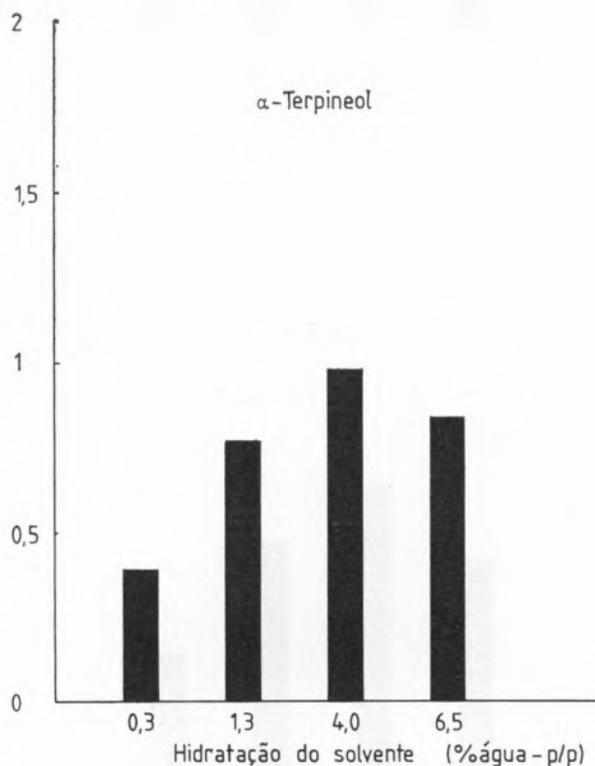


Fig. 8

Varição da velocidade de queda de concentração do α -Terpineol na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. As ordenadas representam o valor absoluto dos coeficientes angulares das tangentes às curvas cinéticas na fase descendente (27 h).

O canfeno, o dipenteno e o terpinoleno, constituem em conjunto cerca de 52 % da mistura, contribuindo o α -terpineol com apenas 31,8 %. O valor máximo de álcoois totais, porém, atinge-se a uma percentagem de conversão mais elevada que nos casos anteriores (38 %). Estes valores indicam que, embora a competição entre as reacções de hidratação e isomerização do α -pineno, nas nossas condições, seja mais favorável àquela em meios pobremente hidratados, é necessária a presença de uma concentração mínima de água, abaixo da qual as reacções de hidratação são claramente desfavorecidas por razões de natureza estequiométrica.

4 – DISCUSSÃO

Os produtos da reacção do α -pineno em acetona aquosa, sobre a resina catiónica de permuta iónica Dowex 50W-X8 a 60°C, constam das figs. 1, 2 e 3 e da Tabela 1. Com base naqueles dados, a constante de velocidade de 1.^a ordem para o consumo de α -pineno foi calculada para cada um dos sistemas de acetona aquosa ensaiados. Dos valores da Tabela 2, torna-se evidente, que o aumento da concentração em água produz um efeito negativo sobre a velocidade de reacção a qual se torna mais lenta em meios de maior teor em água, portanto de constante dieléctrica mais elevada.

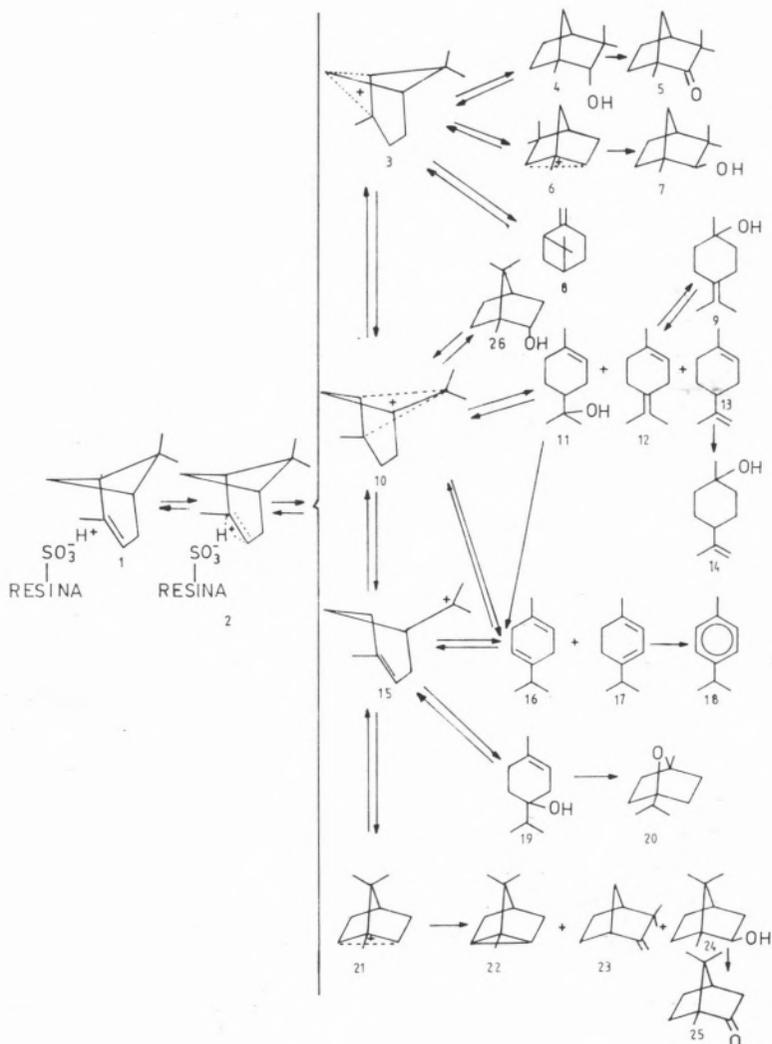
A variação do logaritmo da concentração do α -pineno em função do tempo de reacção é linear para valores de log C (moles/litro) entre -1 e -5. Acima e abaixo daqueles valores, isto é, nas fases inicial e final da reacção há um claro afastamento da linearidade, de acordo com o esperado para uma reacção de superfície. Na fase inicial da reacção assiste-se ao consumo do α -pineno determinado pela sua adsorção à superfície da resina, até serem atingidas as condições de equilíbrio. A reacção prossegue então de acordo com uma cinética de 1.^a ordem respeitando-se as condições do princípio da neutralidade. Muito provavelmente a reacção decorre através de pares iónicos formados à superfície

da resina por interacção entre os locais activos desta — grupos SO_3H — e o α -pineno. De facto, a existência de iões carbénio em solução não parece poder confirmar-se. Se tal fosse o caso, o aumento da polaridade do solvente pela presença de quantidades crescentes de água deveria conduzir a um aumento do valor de k, ao contrário do que se verifica. Por outro lado, com o aumento da concentração em água, os produtos de hidratação deveriam ser favorecidos no mesmo sentido, o que igualmente é contrariado pela evidência experimental. Estes resultados, podem ser convenientemente explicados pelo facto de, em meios de baixa concentração em água, a associação intermolecular das moléculas de água se encontrar total ou parcialmente inibida. As moléculas de água apresentariam, assim uma maior mobilidade de ataque ao produto da protonação do α -pineno pelos prótons ácidos dos grupos sulfónicos da resina. Ao contrário do que se observa nas reacções em meio aquoso em solução homogénea, onde o catalisador ácido se encontra completamente dissociado [3], os rendimentos globais das três classes principais de produtos, fenchanos, bornanos e *p*-mentanos variam em função do tempo, indicando que, pelo menos em alguns casos, a formação a partir do intermediário é reversível. Estas observações vêm em apoio da ocorrência de uma reacção de superfície por intermédio de pares iónicos envolvendo iões carbénio em equilíbrio rápido, adsorvidos sobre o catalisador, quando a natureza e distribuição de produtos é comparada com os resultados obtidos em meio homogéneo [3].

Nas nossas condições, os álcoois bicíclicos aparecem em concentrações moderadas com evidência para os isómeros exo-isoborneol **24** e β -fenchol **7** (esquema 1), este último descrito pela primeira vez como produto da hidratação do α -pineno em concentrações significativas, sendo ainda de notar a elevada percentagem de canfeno **23**. O canfeno chega a alcançar níveis muito elevados, no estágio inicial da reacção, estabilizando posteriormente para valores da ordem dos 17 %.

A protonação do α -pineno pode ter lugar pelo lado da ponte metilénica, caso em que se formará primariamente o ião **3**, ou pelo lado da ponte *gem*-dimetfílica, caso em que o ião **10** será o ião originado. Em ambos os casos, consequências desta protonação, serão a existência de iões carbénio tais como **3**, **6**, **10**, **15** e **21** em rápido equilíbrio [11]. A hidratação através de **3**, dará origem ao α -fenchol **4**.

dições apenas em concentrações mínimas. A significativa percentagem de β -fenchol **7**, parece indicar que, nas nossas condições, a formação de α -fenchol é reversível, argumentando ainda a favor da existência de **6** como uma das espécies em equilíbrio. Embora se possa admitir a formação de canfeno **23** a partir de **10** através de eliminação de um próton em C10, com simultânea migração da



Esquema 1

Embora este seja o principal produto da série dos fenchanos na hidratação do α -pineno pelos ácidos minerais em meio homogêneo de acetona aquosa [3], aparece nas nossas con-

dições apenas em concentrações mínimas. A significativa percentagem de β -fenchol **7**, parece indicar que, nas nossas condições, a formação de α -fenchol é reversível, argumentando ainda a favor da existência de **6** como uma das espécies em equilíbrio. Embora se possa admitir a formação de canfeno **23** a partir de **10** através de eliminação de um próton em C10, com simultânea migração da

leva a sugerir a formação de canfeno, pelo menos parcialmente, a partir de **21** como uma das espécies em equilíbrio. De facto, a formação de canfeno a partir de **21** por eliminação de um protão, é um processo rápido conhecido [12]. A ausência de quantidades detectáveis de α -fenchono pode ser explicada através do deslocamento da «ligação parcial» de C2 para C6, dando preferencialmente origem a β -pineno cuja percentagem na mistura é, aliás, apenas da ordem dos 0,2 %-1 %.

Ataque da água a **10** pode levar a dois tipos de produtos: ataque a C1 com migração da ligação de C1-C7 para C2-C7 conduz à formação de borneol **26** enquanto que o ataque directo a C7 com formação de uma dupla ligação entre C1 e C2 por transposição da ligação C1-C7, dará origem ao α -terpineol **11**, quer directamente, quer através do ião em equilíbrio **15**, resultante de **10** por abertura do anel [11]. Processo idêntico, mas envolvendo eliminação de um protão em C5, dará origem ao terpinoleno **12** ou, ao dipenteno **13** por eliminação em C8 ou C9. O γ -terpineol **9** e o β -terpineol **14** formam-se por hidratação de **12** e **13**, respectivamente. Sendo um álcool terciário, o α -terpineol sofre desidratação fácil nas condições de reacção para dar origem ao ião **15**, o qual, por migração de hidreto entre C5 e C7, seguida de eliminação de protão conduz a α -terpineno **16** e a γ -terpineno **17**, cuja oxidação é uma conhecida reacção de formação do *p*-cimeno **18** [9]. Concomitantemente, a reacção competitiva de substituição dá origem ao 4-terpineol **19**, produto de partida para a formação do 1,4-cineol **20**. Embora o 1,4-cineol possa igualmente ter origem a partir de **9**, o facto de não ter sido detectado 1,8-cineol esperado por reacção idêntica a partir de **14**, leva-nos, por analogia, a não encarar aquela possibilidade, nas condições presentes. O aparecimento de fenchona **5** e cânfora **25** confirmam a possibilidade de reacções colaterais de oxidação (esquema 1).

O mecanismo proposto explica as observações experimentais. O facto de, em meios pobremente hidratados, a formação dos álcoois

bicíclicos ser favorecida, pode ser racionalizado nos termos seguintes: por efeito da diluição, as pontes de hidrogénio formam-se preferencialmente entre as moléculas de água e o solvente, conferindo à água uma maior acção nucleofílica, capaz de atacar os iões carbénio com uma velocidade pelo menos comparável à do estabelecimento do equilíbrio. De facto, com o aumento da diluição da água, a relação álcoois/hidrocarbonetos aumenta.

Se, a baixos valores de conversão, os produtos principais são os produtos resultantes da eliminação directa, o canfeno, o dipenteno e o terpinoleno, à medida que a reacção progride, a concentração relativa destes produtos na mistura, baixa drasticamente, enquanto o nível do α -terpineol sobe aceleradamente até um máximo. A partir deste valor, o α -terpineol passa a competir pelos locais activos da resina, sofrendo desidratação em benefício dos α e γ -terpinenos. A observação das curvas de distribuição de produtos mostra que, o aumento de concentração destas olefinas está associada à queda de concentração do α -terpineol (fig. 1). O perfil das curvas cinéticas correspondentes (fig. 2) segue um percurso aproximadamente parabólico, sugerindo uma sequência reaccional do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$. Este fenómeno é, aliás, igualmente observado nos casos do 4-terpineol e 1,4-cineol. A curva cinética do *p*-cimeno, representa uma situação mais complexa, sugerindo a sua formação como produto de terceira geração. Como confirmação do já referido, vale ainda a pena fazer notar que, com a diminuição da concentração em água a velocidade de formação do 1,4-cineol aumenta, observando-se o inverso no *p*-cimeno.

5 – CONCLUSÕES

Têm sido sugeridos vários mecanismos para a isomerização de olefinas sobre catalisadores sólidos [5-7], todos assumindo a adição de um protão à ligação dupla, acompanhada com reacções subseqüentes ou simultâneas

de transferência de electrões de outras partes do ião carbénio formado. Um mecanismo do tipo dador-aceptor, envolvendo ácidos de Bronsted à superfície de catalisadores ácidos, foi proposto para a isomerização do buteno sobre catalisadores sólidos [13].

A reacção do α -pineno sobre a resina catiónica de permuta iónica Dowex 50W-X8 nas condições descritas, decorre segundo dois caminhos paralelos, um dando origem a produtos bicíclicos e tricíclicos, e o outro originando produtos monocíclicos. Em cada um destes caminhos, têm lugar duas reacções competitivas. Por um lado, reacções de eliminação conduzindo a hidrocarbonetos (isomerização) e, por outro, ataque pelas moléculas de água, conduzindo a álcoois (hidratação). Enquanto que o tipo de produtos, no que se refere à organização da cadeia carbonada, é determinado pela orientação do α -pineno à superfície do catalisador, originando produtos bicíclicos e tricíclicos (quando a ligação dupla está dirigida para a superfície) e produtos monocíclicos (caso do anel ciclobutano [8]), já a relação entre produtos de hidratação e produtos de isomerização é dependente da concentração em água do meio. A hidratação é mais favorável em meios de baixo teor em água, dentro dos limites do nosso estudo, devido a uma maior nucleofilia das moléculas de H_2O libertas das suas relações intermoleculares (pontes de hidrogénio) por efeito da diluição em acetona. O α -pineno, atingidas as condições de equilíbrio resina: solvente, é consumido segundo uma cinética de 1.^a ordem, diminuindo o valor da constante de velocidade com o aumento da polaridade do meio por adição de água, facto que favo-

rece a interpretação segundo a existência de pares iónicos adsorvidos nos locais activos da resina.

Recebido 10.Fevereiro.1984

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao INIC e à Petroquímica e Gás de Portugal E.P., o generoso apoio financeiro concedido para a execução deste trabalho, ao abrigo de um protocolo de colaboração com a Universidade Nova de Lisboa (F.C.T.), bem como a autorização para a publicação dos presentes resultados.

5 – BIBLIOGRAFIA

- [1] D.V. BANTHORPE, D. WHITTAKER, *Quart. Rev.*, **20**, 373 (1966).
- [2] G. VALKANAS, N. ICONOMU, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1089 (1963).
- [3] C.M. WILLIAMS, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 668.
- [4] C.W. WILLIAMS, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, 960.
- [5] F.C. WHITMORE, *Chem. Eng. News*, **26**, 668 (1948).
- [6] J. TURKEVICH, R.K. SMITH, *J. Chem. Phys.*, **16**, 466 (1948).
- [7] H. PINES, W.O. HAAG, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2488 (1960).
- [8] G.A. RUDAKOV, "Chemistry and Technology of Camphor", Moscovo, Leninegrado, 1961.
- [9] A. STANISLAUS, L.M. YEDDANAPALLI, *Can. J. Chem.*, **50**, 61 (1972).
- [10] H.J. CHAVES DAS NEVES, J.S.M. VITAL, *Rev. Por. Quim.*, **24**, 205 (1982).
- [11] H.C. BROWN, *Tetrahedron*, **32**, 179 (1976).
- [12] P. BELTRAME, C.A. BUNTON, A. DUNLOP, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc.*, 1964, 658.
- [13] A. OSAKI, K. KIMURA, *J. Catal.*, **3**, 395 (1964).