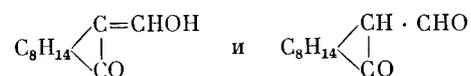


А. К. РУЖЕНЦЕВА и Н. Б. КЕДРОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ИЗОФЕНХОНА.  
ОКСИМЕТИЛЕНИЗОФЕНХОН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 13 VII 1940)

В настоящее время принимают, что оксиметиленкамфора может существовать лишь в двух из теоретически возможных трех таутомерных модификаций: кето-энольной и кето-альдегидной:



способных в подходящих условиях переходить друг в друга (<sup>1</sup>). Но в свободном состоянии была выделена только одна, именно кето-энольная модификация оксиметиленкамфоры.

Однако ближайший гомолог оксиметиленкамфоры—4,3-метил-оксиметиленкамфора, как показано С. С. Наметкиным и А. П. Стуковым (<sup>2</sup>), обладающая тотчас же после своего синтеза типичными свойствами кето-энольной модификации, уже при стоянии на воздухе медленно превращается в другую свою модификацию—кето-альдегидную.

Ввиду большой аналогии изофенхона и камфоры и одновременно большей реакционной подвижности производных первого представлялось интересным получить оксиметиленизофенхон и проследить устойчивость его по отношению к таутомерной перегруппировке. Оксиметиленизофенхон был получен нами при взаимодействии в среде абсолютного эфира при 0° изофенхона с металлическим натрием в порошок и амилформиагом (<sup>3</sup>). По разложению водой и подкислении водно-щелочного слоя 3%-ной уксусной кислотой выделялась маслянистая жидкость, которая быстро превращалась в желтые кристаллы. После перекристаллизации из бензола мы получили вещество белого цвета с температурой плавления 103—104°. Элементарный анализ его:

Навеска	Вес CO <sub>2</sub>	Вес H <sub>2</sub> O	% C	% H
3,333 мг	8,994 мг	2,594 мг	73,56	8,64
2,920 »	7,856 »	2,319 »	73,35	8,80
Вычислено для C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	—	—	73,33	8,88

Полученный оксиметиленизофенхон хорошо растворим в спирте, эфире и хлороформе, в воде не растворяется. Спиртовой раствор его с водным хлорным железом дает моментально фиолетовую окраску.

С аммиачным раствором азотнокислого серебра только через ночь наступает (и то очень слабое) желтое окрашивание. С фуксинсернистой кислотой появляется через некоторое время по прибавлении едва заметное розовое окрашивание, которое через 12—15 час. приобретает красивый красно-фиолетовый оттенок.

Бромная вода быстро обесцвечивается. С лакмусом оксиметиленизофенхон дает кислую реакцию.

Все эти реакции позволяют предположить, что оксиметиленизофенхон представляет собой кето-энольную модификацию.

С целью уточнения этого вопроса, а также выяснения возможности самопроизвольного перехода его в другую таутомерную форму оксиметиленизофенхон был подвергнут анализу по Курту Мейеру (4).

Навески 0,3—0,35 оксиметиленизофенхона (в разные сроки с момента получения) растворялись в спирту и при охлаждении до  $-5^{\circ}$  прибавлялся приблизительно  $\frac{1}{10}$  *N* спиртовой раствор брома до ясно желтого окрашивания; избыток брома удалялся прибавлением охлажденного спиртового раствора  $\beta$ -нафтола и затем, по прибавлении 5%-ного раствора иодистого калия и 10%  $H_2SO_4$ , выделившийся иод оттитровывался гипосульфитом.

#### Результаты анализов:

через 6 дней после получения: навеска 0,3456 г, пошло гипосульфита 37,9 мл ( $T = 0,02505$ ), что отвечает 99,65% энольной формы;

через 18 дней: навеска 0,3025 г, пошло гипосульфита 32,99 мл ( $T = 0,02505$ ), что отвечает 99,11% эноля;

через 6 месяцев: навеска 0,3144 г, пошло гипосульфита 34,27 мл ( $T = 0,02505$ ), что отвечает 99,07% эноля.

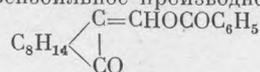
Таким образом совершенно очевидно, что оксиметиленизофенхон имеет строение эноля, который при стоянии не изменяется.

Для установления углеродного скелета оксиметиленизофенхона последний был подвергнут в ледяной уксусной кислоте действию хромового ангидрида при охлаждении. В результате окисления мы ожидали получить или изофенхон или изофенхокамфорную кислоту. Окисление прошло до изофенхокамфорной кислоты, так как получившееся вещество с температурой плавления  $154-157^{\circ}$  не давало депрессии при плавлении пробы смешения его с изофенхокамфорной кислотой, плавящейся при  $156-157^{\circ}$ .

Это с несомненностью указывает на сохранение в оксиметиленизофенхоне неизменной системы изофенхона.

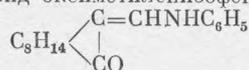
Для охарактеризовывания кето-энольной формы оксиметиленизофенхона нами был получен ряд его производных: бензоильное производное и анилид—для доказательства наличия гидроксильной группы и продукт взаимодействия с фенилгидразином—для карбонильной группы.

Бензоильное производное



получалось по Шоттен-Бауману и представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления  $81-82^{\circ}$ .

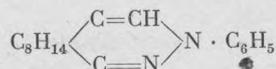
Анилид оксиметиленизофенхона



образуется при смешении его раствора в метиловом спирте со свежеперегнанным анилином, растворенным в 45%-ной уксусной кислоте, и пред-

ставляет собой белого цвета кристаллическое вещество с температурой плавления 101—102°.

Продукт взаимодействия оксиметиленизофенхона с фенилгидразином представляет собой сложный продукт конденсации и является, судя по данным анализа, фенилпиразоловым производным оксиметиленизофенхона:



Получается оно при нагревании на водяной бане смеси фенилгидразина и оксиметиленизофенхона, растворенного в ледяной уксусной кислоте. Перегнанное с водяным паром, оно кристаллизуется в виде иголочек розовато-желтого цвета, плавящихся при 60—61°.

Анализ на азот по Дюма

Навеска	Объем N	% N
3,595 мг	0,335 мл ( $P=761$ мм; $t^\circ=17^\circ$ )	10,98
3,555 »	0,332 » ( $P=761$ » $t^\circ=17^\circ$ )	11,00
Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2$	—	11,1

Все полученные производные оксиметиленизофенхона наряду с вышеупомянутыми реакциями подтверждают его кето-энольную структуру.

Поступило  
16 VII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Bawa, Kartar, Singh u. Bhuthoth Bhaduri, Zbl., I, 1752 (1931). <sup>2</sup> С. С. Наметкин и А. П. Стукнов, ЖОХ, VI, 1559 (1936). <sup>3</sup> Bishop, Claisen u. Sinclair, Ann. der Chem., 281, 314 (1894). <sup>4</sup> Kurt Meyer, Ann. der Chem., 380, 212 (1911). <sup>5</sup> Bishop, Claisen u. Sinclair, Ibid.