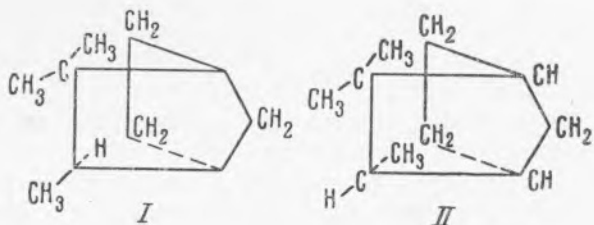


А. С. ЗАБРОДИНА

ОБ α -ДИГИДРОКАМФЕНОНЕ И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯХ

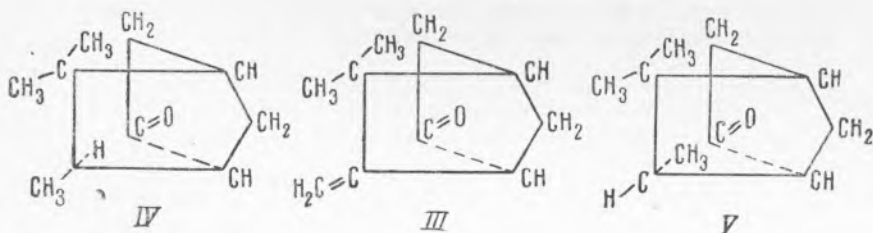
(Представлено академиком С. С. Наметкиным 17 IX 1948)

Гидрогенизация камфена в присутствии различных катализаторов и при различных температурах изучалась многими авторами. Все они, повидимому, получали смеси стереоизомеров (I, II). Разделить эту



смесь, имеющую сравнительно низкую температуру плавления, и выделить более высокоплавкий изокамфан им удавалось лишь после многократных перекристаллизаций (табл. 1).

В отличие от гидрогенизации камфена, когда получается смесь стереоизомерных изокамфанов, при гидрогенизации α -камфенона⁽⁶⁾ (III) при комнатной температуре в присутствии катализатора палладия на угле, как оказалось, получается лишь один из возможных стереоизомеров (IV, V), что, как можно предполагать, зависит от присутствия кетогруппы.



α -Дигидрокамфенон (6-оксоизокамфан). 10 г α -камфенона (т. пл. 77—78°), полученного окислением α -нитрокамфена⁽⁷⁾, гидрировались в растворе метилового спирта (12 мл) при комнатной температуре в присутствии Pd на угле. Для очистки кетон переведен через семикарбазон. Регенерированный из семикарбазона α -дигидрокамфенон, высушенный над P_2O_5 , имеет т. пл. 109—110°.

Автор	Катализатор	Т. пл. изокамфана в °С	Примечание
Н. Д. Зелинский (1)	Ni на пемзе	60—61	Очистка не указана
П. Липп (2)	То же	47—53 61,5—63	До перекристаллизации После многократных перекристаллизаций
П. Липп (2)	Pt (чернь)	61—63 63—64,5	До перекристаллизации После трех перекристаллизаций
А. Скита и В. Мейер (3)	PdCl ₂	53	Перекристаллизация из спирта
В. Ипатьев и Н. Матов (4)	Окись никеля	55,7—57	Перекристаллизация из абсолютного спирта
А. Гандии (5)	PtCl ₄	60—61	

α -Дигидрокамфенон легко летуч, хорошо растворим в обычных органических растворителях, заметно растворим также в воде; на поверхности ее он быстро движется подобно камфоре.

- 2,688 мг вещества: 7,753 мг CO₂; 2,510 мг H₂O
 - 2,870 мг вещества: 8,291 мг CO₂; 2,695 мг H₂O
- Найдено %: С 78,71, 78,84; Н 10,45, 10,51
C₁₀H₁₆O. Вычислено %: С 78,89; Н 10,59

Семикарбазон имеет т. пл. 222—223° (из метилового спирта — иглолочки).

Оксим α -дигидрокамфенона получен при нагревании кетона с солянокислым гидроксиламином и поташом в разбавленном метиловом спирте. После разбавления водой выпадает масло, застывающее при стоянии. При перегонке с паром оксим отгоняется в виде эмульсии; при стоянии выпадают игольчатые кристаллы. Перекристаллизуется из разбавленного спирта в виде блестящих чешуек. Т. пл. 68—69°.

Изокамфан из α -дигидрокамфенона. 1,9 г семикарбазона α -дигидрокамфенона были нагреты в запаянной трубке с этилатом натрия (1,5 г и 14 мл абсолютного спирта) в течение 12 час. при 170—180°. По разбавлении водой выпавший углеводород отфильтрован и перегнан с паром. Получено 0,8 г. После кипячения над натрием углеводород перегнался при 167—167,5°/754 мм. Т. пл. 69,7—70,5°. Смесь изокамфана (т. пл. 69,7—70,5°) с изокамфаном (т. пл. 55—57°) плавится при 62,5—65°.

- 2,600 мг вещества: 8,280 мг CO₂; 3,025 мг H₂O
 - 2,316 мг вещества: 7,390 мг CO₂; 2,650 мг H₂O
- Найдено %: С 86,91, 87,07; Н 13,02, 12,80
C₁₀H₁₈. Вычислено %: С 86,88; Н 13,12

Таким образом, полученный изокамфан непосредственно без перекристаллизации имеет высокую температуру плавления (69,7—70,5°), т. е. резко отличается от образцов изокамфана, полученных ранее (табл. 1). Мы полагаем поэтому, что в данном случае нам удалось получить одну из стереоизомерных модификаций изокамфана в чистом виде.

Цис-изокамфокамфорная (4, 4, 5-триметилциклопентан-1,3-дикарбоновая) кислота. 2 г α -дигидрокамфенона встряхивались при 60—70° с 2% щелочным раствором перманганата (4,1 г KMnO₄ и 2 г КОН). Отфильтрованный от перекиси марганца и упа-

ренный раствор при подкислении дает 1,3 г кислоты. После двукратной перекристаллизации из горячей воды т. пл. 225—226° (в запаянном капилляре).

1. 2,762 мг вещества: 6,110 мг CO₂; 1,955 мг H₂O
 2. 2,620 мг вещества: 5,778 мг CO₂; 1,902 мг H₂O
 Найдено %: С 60,37, 60,18; Н 7,92, 8,12
 C₁₀H₁₆O₄. Вычислено %: С 59,98; Н 8,05
 Титрование 0,1 N NaOH. Навеска 0,1478 г
 Найдено 14,80 мл
 C₁₀H₁₆O₄. Вычислено 14,76 мл

Цис-изокамфокамфорная кислота с т. пл. 211—214° была получена ранее С. С. Наметкиным и Л. Н. Абакумовской⁽⁸⁾ при окислении одного из полученных ими изокамфанов. Видимо, эта кислота представляла собой смесь возможных здесь стереоизомеров.

Ангидрид изокамфокамфорной кислоты получается при действии на кислоту хлористого ацетила, т. пл. 168,5—169,5° (из смеси бензола с петролевым эфиром).

4,324 мг вещества: 10,418 мг CO₂; 3,028 мг H₂O
 Найдено %: С 65,75; Н 7,83
 C₁₀H₁₄O₃. Вычислено %: С 65,91; Н 7,74

Транс-изокамфокамфорная (4,4,5-триметилциклопентан-1,3-дикарбоновая) кислота. 0,75 г цис-изокамфокамфорной кислоты нагревается в запаянной трубке с 2,25 г соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 2,28 г ледяной уксусной кислоты при 180—190° в течение 12 час. Продукт реакции после выпаривания и перекристаллизации из воды обработан хлористым ацетилом для перевода цис-кислоты в ангидрид. Для отделения транс-кислоты от ангидрида смесь обработана 5% раствором бикарбоната натрия на холоду. После подкисления содового раствора выпадает кислота, которая после двух перекристаллизаций из воды имела т. пл. 189—190°. Смесь цис- и транс-кислот (в равных количествах) плавится при 167—198°.

3,122 мг вещества: 6,890 мг CO₂; 2,270 мг H₂O
 Найдено %: С 60,22; Н 8,14
 C₁₀H₁₆O₄. Вычислено %: С 59,98; Н 8,05

В недавно опубликованной работе Липп⁽⁹⁾ совершенно иным путем, исходя из трицикленола, наряду с другими продуктами, через 6-бромкамфен → 6-ацетоксикамфен → 6-ацетоксиизокамфан → 6-оксиизокамфан получает 6-оксоизокамфан и далее окисляет его в 4,4,5-триметилциклопентан-1,3-дикарбоновую кислоту. Все полученные им соединения по своим физическим свойствам резко отличаются от полученных нами (табл. 2).

Таблица 2

Название вещества	Т. пл. по данным Забродинной в °С	Т. пл. по данным Липп в °С
α-Дигидрокамфенон (6-оксоизокамфан)	109—110	Жидкость
Семикарбазон α-дигидрокамфенона	222—223	201—202
Цис-изокамфокамфорная (4,4,5-триметилциклопентан-1,3-дикарбоновая) кислота	225—226	191—192
Транс-изокамфокамфорная кислота	189—190	

Липп не указывает, является ли полученная им при окислении перманганатом 6-оксоизокамфана 4,4,5-триметилциклопентан-1,3-дикарбоновая кислота цис- или транс-формой.

Таким образом, вещества, которые получил Липп, как видно из табл. 2, имеют более низкие температуры плавления, чем полученные нами, т. е., повидимому, он имел не индивидуальные вещества, а смеси стереоизомеров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, ЖРХО, **36**, 768 (1904). ² P. Lipp, Lieb. Ann., **382**, 265 (1911). ³ A. Skita u. W. Meyer, Ber., **45**, 3583 (1912). ⁴ М. Ипатьев и Н. Матов, ЖРХО, **44**, 1698 (1912). ⁵ A. Gandini, Gazz. chim. ital., **70**, 604 (1940). ⁶ С. С. Наметкин и А. С. Забродина, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1029 (1937). ⁷ С. С. Наметкин и А. С. Забродина, ЖРХО, **57**, 93 (1925). ⁸ С. С. Наметкин и Л. Н. Абакумовская, ЖРХО, **47**, 414 (1915). ⁹ P. Lipp, Ber., **80**, 165 (1947).