

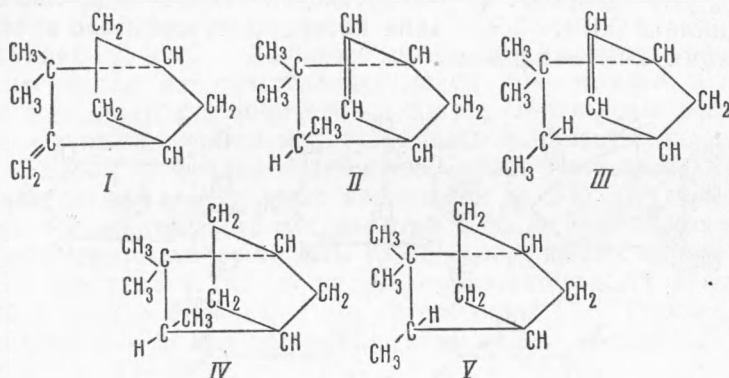
А. С. ЗАБРОДИНА

ОБ ИЗОКАМФЕНЕ, НОВОМ СИНТЕТИЧЕСКОМ ТЕРПЕНЕ
СОСТАВА $C_{10}H_{16}$

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 24 XI 1949)

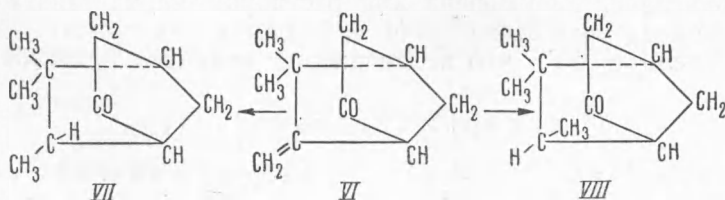
Из двух теоретически возможных непредельных углеводородов ряда изокамфана известен лишь один с семициклической двойной связью, камфен (I); второй возможный углеводород, с двойной связью в цикле, который может быть назван изокамфеном, до сих пор получен не был.

Изокамфен (II и III), так же как изокамфан (IV и V), может существовать в двух стереоизомерных формах:

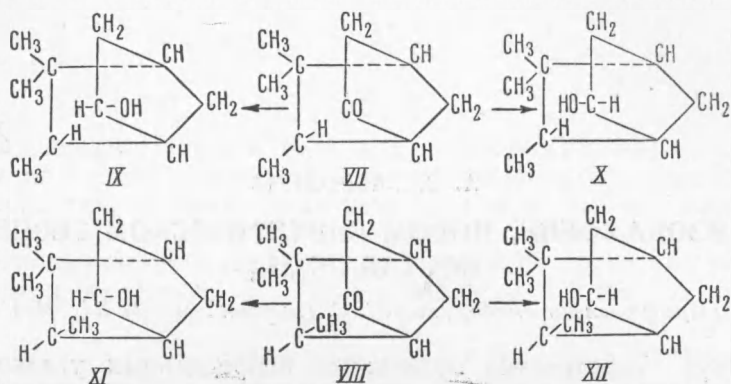


Синтез изокамфена был осуществлен нами через ряд следующих превращений: α -дигидрокамфенон (6-оксоизокамфан) (VII, VIII) \rightarrow α -изокамфанол (6-оксиизокамфан) (IX, X или XI, XII) \rightarrow изокамфен (II и III).

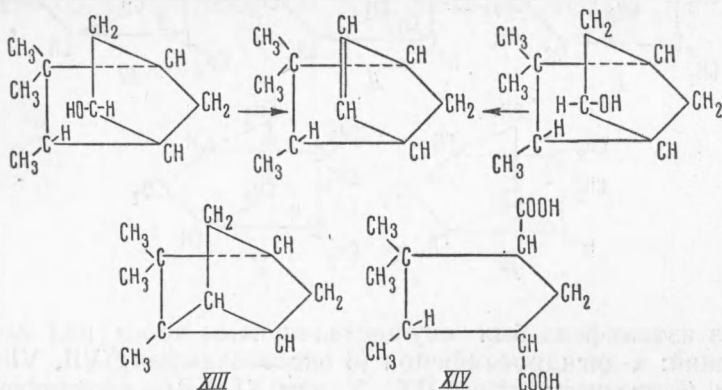
В отличие от гидрогенизации камфена, при которой получается смесь стереоизомерных изокамфанов, при гидрогенизации α -камфенона (VI), как недавно было показано в нашей работе (1), получается лишь один из возможных стереоизомерных α -дигидрокамфенон (VII или VIII), дальнейшие превращения которого должны были соответственно привести к получению лишь одного из возможных стереоизомерных изокамфенов (II или III).



При восстановлении α -дигидрокамфенона по методу Неническу⁽²⁾ получается смесь спиртов (IX и X или XI и XII), в зависимости от того, которая из структур (VII или VIII) принадлежит описанному нами α -дигидрокамфенону с т. пл. 109—110°⁽¹⁾.



При дегидратации α -изокамфанолол ксантогеновым методом Чугаева был получен непредельный углеводород изокамфен (II или III). Количественное определение в нем двойной связи гидроперекисью бензоила, по С. С. Наметкину и Л. Я. Брюсовой⁽³⁾, показало, что полученное вещество содержит около 95% непредельного углеводорода C₁₀H₁₆ и около 5% углеводорода, не реагирующего с гидроперекисью бензоила, т. е. трициклена (XIII), образование которого можно было ожидать при дегидратации α -изокамфанолол.



При дегидратации борнеолол ксантогеновым методом Л. А. Чугаев и В. Будрик⁽⁴⁾ получили борнилен, из которого им удалось выделить трициклен. При количественном окислении гидроперекисью бензола борнилена, полученного ксантогеновым методом, С. С. Наметкин и Л. Я. Брюсова⁽³⁾ нашли, что он содержит около 80% борнилена и около 20% трициклена.

При окислении изокамфена 2% раствором перманганата была получена цис-изокамфокамфорная (4, 4, 5-триметилциклопентан-1,3-дикарбоновая) кислота (XIV), что подтверждает наличие в нем двойной связи в цикле.

Экспериментальная часть

α -изокамфанол из α -дигидрокамфенона. 12 г α -дигидрокамфенона (т. пл. 108—109°) восстанавливались натрием (10 г) по

методу Неническу⁽²⁾ в водно-спиртово-эфирной среде. После окончания реакции эфирный слой отделен, промыт водой, эфир отогнан, оставшееся вещество перегоняется с паром для отделения α -изокамфанола от образующегося при восстановлении пинакона, менее летучего с паром. Изокамфанол, отфильтрованный от воды и высушенный над P_2O_5 , имеет т. пл. 98—100°. После перекристаллизации из петролейного эфира (т. кип. до 50°) т. пл. 102—104°. После второй перекристаллизации т. пл. 105—106°.

2,580 мг вещества: 7,335 мг CO_2 ; 2,675 мг H_2O
 2,690 мг вещества: 7,660 мг CO_2 ; 2,810 мг H_2O
 Найдено %: С 77,58, 77,71; Н 11,60, 11,69
 $C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 77,85; Н 11,76.

Спирт с т. пл. 102—104° был подвергнут повторно восстановлению по методу Неническу, что не дало заметного повышения температуры плавления. Более низкая температура плавления спирта (105—106°), чем соответствующего кетона (109—110°), заставляет считать его смесью стереоизомеров.

Пинакон получен с выходом 5%; он представляет собой белое кристаллическое вещество, мало летучее с паром. После перекристаллизации из спирта начинает плавиться при 141,5°, сначала в мутную жидкость, становящуюся прозрачной к 143,5°, т. е. является, повидимому, также смесью стереоизомеров.

Изокамфен. Получение метилового эфира изокамфилксантогеновой кислоты проводилось по методу, предложенному Л. А. Чугаевым⁽³⁾ для получения метилового эфира борнилксантогеновой кислоты. Ксантогеновый эфир, полученный из 7,8 г изокамфанола, 1,2 г Na, 8 г сероуглерода и 15 г иодистого метила, представляет собой красно-коричневое масло, не кристаллизующееся при стоянии, а также при попытке перекристаллизации его из спирта. Метилвый эфир изокамфилксантогеновой кислоты малоустойчив и начинает разлагаться при отгонке с паром ксилола. Разложение эфира начинается при 160° и заканчивается при постепенном нагревании до 200° (в течение 1 часа). Получено 4 г желтоватого масла, которое после нескольких обработок 40% водно-спиртовым раствором КОН и перегонки с паром представляет собой кристаллическое вещество, пропитанное желтоватым маслом. Отжатый и высушенный над P_2O_5 углеводород (1,8 г) после двухкратного кипячения и перегонки над натрием кипит при 154—155°/751 мм и имеет т. пл. 68—69°.

2,530 мг вещества: 8,200 мг CO_2 ; 2,640 мг H_2O
 3,750 мг вещества: 12,120 мг CO_2 ; 3,950 мг H_2O
 2,960 мг вещества: 9,580 мг CO_2 ; 3,070 мг H_2O
 Найдено %: С 88,45, 88,20, 88,32; Н 11,68, 11,79, 11,81
 $C_{10}H_{16}$ Вычислено %: С 88,16; Н 11,84

Количественное окисление изокамфена гидроперекисью бензоила было проведено по С. С. Наметкину и Л. Я. Брюсовой⁽³⁾. Окисление продолжалось 44 часа при 18—20°.

Навеска 0,1088 г; на окисление пошло количество гидроперекиси, эквивалентное 15,20 мл 0,1 N гипосульфита, что отвечает 95,16% непредельного углеводорода $C_{10}H_{16}$.

Навеска 0,1273 г; на окисление пошло количество гидроперекиси, эквивалентное 17,65 мл 0,1 N гипосульфита, что отвечает 94,44% непредельного углеводорода $C_{10}H_{16}$.

Таким образом полученный углеводород состоит из 95% изокамфена и 5% трициклена.

Окисление изокамфена перманганатом калия. 0,2 г изокамфена и 0,5 мл бензола встряхивались при 50—60° с 2% щелоч-

ным раствором перманганата (0,62 г $KMnO_4$ и 0,3 г KOH). Обесцвечивание наступает очень скоро. Отфильтрованный от перекиси марганца и упаренный раствор при подкислении дает 0,1 г кислоты. Перекристаллизованная из горячей воды кислота плавится при 223—224°. Смешанная проба кислоты с цис-изокамфокамфорной кислотой (т. пл. 224—225°), полученной при окислении α -дигидрокамфенона (1), плавится при 223,5—224,5°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. С. Забродина, ДАН, 63, 275 (1948). ² С. D. Nenitzescu et C. N. Jonescu, Bull. Soc. chim. Romania, 14, 65 (1932). ³ С. С. Наметкин и Л. Я. Брюсова, ЖРФХО, 57, 372 (1926). ⁴ Л. А. Чугаев и В. Будрик, Lieb. Ann., 388, 280 (1912). ⁵ Л. А. Чугаев, Исследования в области терпенов и камфоры, 1903, стр. 261.