

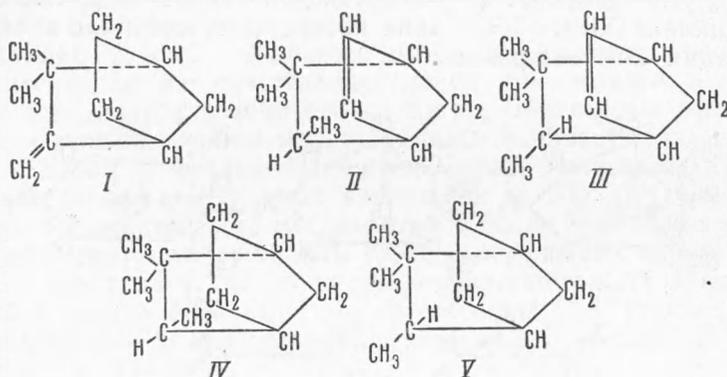
А. С. ЗАБРОДИНА

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

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

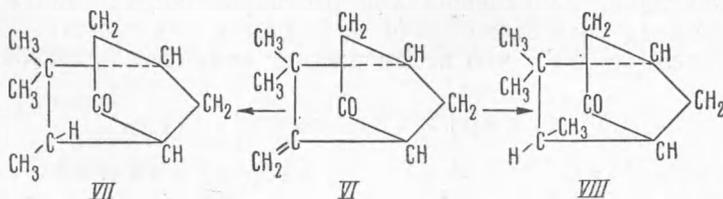
Из двух теоретически возможных непредельных углеводородов ряда изокамфана известен лишь один с семициклической двойной связью, камфен (I); второй возможный углеводород, с двойной связью в цикле, который может быть назван изокамфеном, до сих пор получен не был.

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

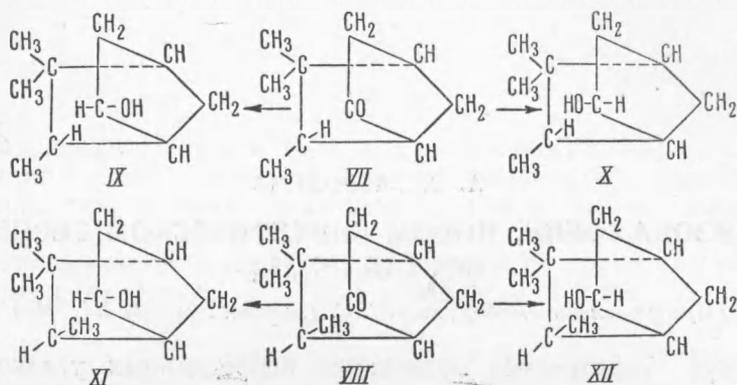


Синтез изокамфена был осуществлен нами через ряд следующих превращений:  $\alpha$ -дигидрокамфенон (6-оксоизокамфан) (VII, VIII)  $\rightarrow$   $\alpha$ -изокамфанол (6-оксиизокамфан) (IX, X или XI, XII)  $\rightarrow$  изокамфен (II и III).

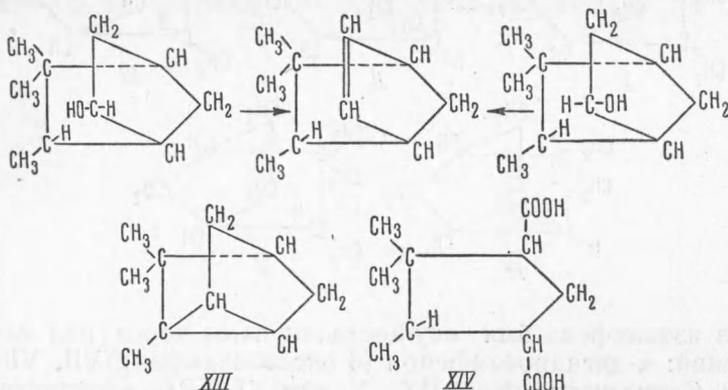
В отличие от гидрогенизации камфена, при которой получается смесь стереоизомерных изокамфанов, при гидрогенизации  $\alpha$ -камфенона (VI), как недавно было показано в нашей работе (1), получается лишь один из возможных стереоизомерных  $\alpha$ -дигидрокамфенон (VII или VIII), дальнейшие превращения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



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



При дегидратации  $\alpha$ -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<sup>(3)</sup>, показало, что полученное вещество содержит около 95% непредельного углеводорода C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> и около 5% углеводорода, не реагирующего с гидроперекисью бензоила, т. е. трициклена (XIII), образование которого можно было ожидать при дегидратации  $\alpha$ -изокамфанолол.



При дегидратации борнеолол ксантогеновым методом Л. А. Чугаев и В. Будрик<sup>(4)</sup> получили борнилен, из которого им удалось выделить трициклен. При количественном окислении гидроперекисью бензола борнилена, полученного ксантогеновым методом, С. С. Наметкин и Л. Я. Брюсова<sup>(3)</sup> 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

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

методу Неническу<sup>(2)</sup> в водно-спиртово-эфирной среде. После окончания реакции эфирный слой отделен, промыт водой, эфир отогнан, оставшееся вещество перегоняется с паром для отделения  $\alpha$ -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<sup>(3)</sup> 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 краснокоричневое 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<sup>(3)</sup>. 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  $\alpha$ -дигидрокамфенона (1), плавится при 223,5—224,5°.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
17 X 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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