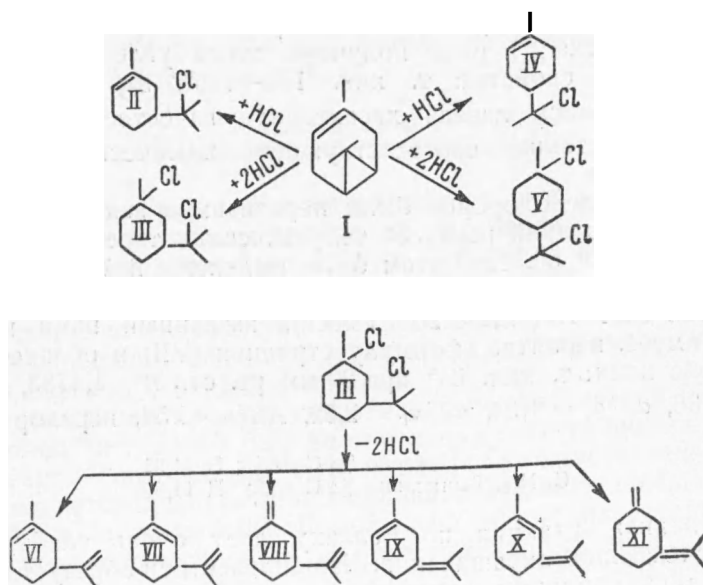


И. И. БАРДЫШЕВ

О СВОЙСТВАХ СИЛЬВЕСТРЕНА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 10 IV 1953)

В то время как изомерные *n*-ментадиены довольно хорошо изучены, изомерные *m*-ментадиены — углеводороды ряда сильвестрена — мало изучены. Достаточно сказать, что даже основной углеводород этого ряда — сильвестрен — до сих пор еще не выделен в чистом виде. Наиболее чистый образец сильвестрена удалось получить Валлаху с сотр. ⁽¹⁾, но, как показали дальнейшие исследования ⁽²⁾, этот образец также не являлся индивидуальным веществом.



Обычно сильвестрен получают из Δ^3 -карена ⁽¹⁾, который насыщают влажным хлороводородом; при этом получают смесь гидрохлоридов *m*-ряда (II и III) и *n*-ряда (IV и V). При перекристаллизации гидрохлоридов из спирта сравнительно легко удается выделить в чистом виде моногидрохлорид сильвестрена (III), из которого отщеплением двух молекул хлороводорода получают сильвестрен. Однако в результате этой реакции получают обычно смесь изомерных углеводородов (VI — XI), из которой выделение сильвестрена в чистом виде довольно затруднительно.

Большинство исследователей обычно принимает за сильвестрен всю смесь углеводородов, получающихся при этой реакции, а надежным методом доказательства присутствия сильвестрена в смеси считают

качественную реакцию на сивлестрен, открытую Валлахом и заключающуюся в том, что раствор сивлестрена в уксусном ангидриде при приливании к нему одной капли концентрированной серной кислоты окрашивается в интенсивно синий цвет.

При изучении реакции дегидратации сивлетерпинеола мы получили образец сивлестрена, отличающийся тем, что он не давал вышеописанной качественной реакции на сивлестрен, хотя из него безотказно получились соответствующие химические производные сивлестрена (2). Для того чтобы разрешить указанное противоречие, необходимо было получить сивлестрен в чистом виде и изучить его свойства, что и явилось предметом настоящего исследования.

Экспериментальная часть

Дигидрохлорид сивлестрена (III) получали из Δ^3 -карена с тем большим выходом, чем чище был образец исходного Δ^3 -карена. Δ^3 -карен, имеющий свойства: n_D^{20} 1,4723, d_4^{20} 0,8638 и $\alpha_D = +14,16^\circ$, давал выход дигидрохлорида сивлестрена, составляющий 40% от теоретического. После промывки метанолом и одной перекристаллизации из этого же растворителя дигидрохлорид сивлестрена имел: т. пл. $71,5^\circ$, $[\alpha]_D = +21,42^\circ$ (в хлороформенном растворе). Валлах (3) для дигидрохлорида сивлестрена указывает т. пл. 72° и $[\alpha]_D = +18,99^\circ$ (в хлороформенном растворе).

Изомерные ментадиены. При отщеплении элементов хлороводорода от дигидрохлорида сивлестрена, которое мы производили по прописи Валлаха (3), была получена смесь углеводов, имеющая следующие свойства: т. кип. $170-195^\circ$, n_D^{20} 1,4756, d_4^{20} 0,8575, $\alpha_D = +55,34^\circ$. Смесь давала характерную качественную реакцию на сивлестрен, а также соответствующие химические производные сивлестрена.

50 г смеси углеводов были перегнаны в вакууме на колонке, эффективность которой равна 50 теоретических тарелок при флегмовом числе, равном 60. При этом были выделены в более или менее чистом виде три изомерных углеводорода.

Компонент А (около 20% смеси), названный нами изо-сивлестреном, имеет, вероятно, формулу строения (VII) и обладает следующими свойствами: т. кип. 64° при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4733, d_4^{20} 0,8381, $\alpha_D = -0,36$, $\alpha_o/\alpha_j = 1,34$, $\alpha_F/\alpha_c = 2,52$, MR_D 45,54, парахор 370,3.

Найдено %: С 88,13; Н 11,91
С₁₀Н₁₆. Вычислено %: С 88,2; Н 11,8

Качественная реакция по Валлаху дает очень слабое голубое быстро исчезающее окрашивание. Изо-сивлестрен образует с хорошим выходом дигидрохлорид, который по всем свойствам аналогичен дигидрохлориду сивлестрена и не дает с последним депрессии температуры плавления. Дигидрохлорид изо-сивлестрена после одной перекристаллизации из метанола имел т. пл. $71,5^\circ$ и $[\alpha]_D = +21,63^\circ$ (в хлороформенном растворе).

Изо-сивлестрен присоединяет теоретическое для образования тетрабромид количество брома, но получить тетрабромид в кристаллическом состоянии не удалось.

Компонент Б (около 60% смеси) является сивлестреном, так как он дает все химические производные, свойственные сивлестрену. По нашему мнению, он имеет строение, соответствующее формуле (VI). Углеводород обладает следующими свойствами: т. кип. $70-71^\circ$ при 20 мм рт. ст., $173-174^\circ$ при 741 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,8447,

$\alpha_c = +77,16^\circ$, $\alpha_D = +98,00^\circ$, $[\alpha]_D = +116,00^\circ$, $\alpha_j = +102,90^\circ$, $\alpha_v/\alpha_j = 1,134$,
 $\alpha_F/\alpha_c = 1,989$, MR_D 45,25, парахор 370,3.

Найдено %: С 88,16; Н 11,81
C₁₀H₁₆. Вычислено %: С 88,2; Н 11,8

До настоящего времени наиболее чистым сильвестреном считали образец, полученный Валлахом и имеющий: т. кип. 175° при 751 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4760, d^{18} 0,8479, $[\alpha]_D = +83,18^\circ$, $MR_D = 45,24$.

Наш образец сильвестрена с хорошим выходом образовывал дигидрохлорид с т. пл. $71,6^\circ$, который в хлороформенном растворе имел $[\alpha]_D = +23,52^\circ$, $\alpha_F/\alpha_c = 2,045$.

Углеводород присоединяет теоретически необходимое количество брома, образуя при этом кристаллический тетрабромид сильвестрена, который, в противоположность указаниям Валлаха (3), из чистого сильвестрена образуется безотказно и с прекрасными выходами. После перекристаллизации из этилацетата он имел т. пл. $137-138^\circ$ и $[\alpha]_D = +75,17^\circ$ (в хлороформенном растворе). Валлах для тетрабромида сильвестрена указывал т. пл. $135-136^\circ$ и $[\alpha]_D = +73,74^\circ$ (в хлороформенном растворе).

Мы считаем особенно важным отметить то обстоятельство, что выделенный нами образец сильвестрена не дает интенсивно синей окраски с реактивом Валлаха, которая считалась ранее характерной для сильвестрена.

Компонент В (около 20% смеси) имеет, вероятно, строение сильветерпинолена (X) и обладает следующими свойствами: т. кип. $79-80^\circ$ при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5076, d_4^{20} 0,8619, $[\alpha]_D = +8,23^\circ$, $MR_D = +47,00$, $\Delta MR_D = +1,75$.

Найдено %: С 87,62; Н 12,14
C₁₀H₁₆. Вычислено %: С 88,20; Н 11,80

Более чистый образец сильветерпинолена был получен нами ранее путем дегидратации сильветерпинеола (2). Валлах (1) для сильветерпинолена указывает свойства: т. кип. $182-184^\circ$ при 755 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4896, d^{17} 0,870, $[\alpha]_D = +45,42^\circ$, $MR_D = 45,16$.

Сильветерпинолен образует дигидрохлорид с т. пл. $71,5^\circ$ только в очень небольшом количестве, вероятно, за счет примеси сильвестрена в данном образце сильветерпинолена.

0,66 г сильветерпинолена потребовали на титрование около 0,3 г брома (конец титрования был неотчетливым). Тетрабромид, несмотря на все наши старания, не был выделен в кристаллическом виде. 1 моль сильветерпинолена при титровании гидроперекисью бензоила требует 0,5 моля кислорода. Выделенный нами сильветерпинолен не образует кристаллического аддуката с малеиновым ангидридом.

Сильветерпинолен (даже в самых ничтожных количествах) дает характерную интенсивно синюю окраску с реактивом Валлаха. Повидимому, присутствие сильветерпинолена в описанных ранее в литературе образцах сильвестрена и привело к ошибочному заключению о характерности этой реакции для сильвестрена.

Выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР Б. А. Арбузову за ценные замечания при выполнении данного исследования.

Центральный научно-исследовательский
лесохимический институт

Поступило
6 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 W. N. Haworth, W. H. Perkin, O. Wallach, Lieb. Ann., 399, 155 (1913).
2 И. Бардышев, Р. Лившиц, ЖИХ, 35, № 12, 1289 (1952). 3 Wallach, Chem. App., 239, 24 (1887).