

2-173.846

20130
окт.



Фелландренъ синтетическій и природный.

И. Кондакова и И. Шиндельмейзера.

Послѣ того какъ Земмлеръ¹⁾ установилъ, что фелландренъ имѣеть какъ разъ ту формулу строенія, которую Валлахъ²⁾ считалъ наимѣнѣ вѣроятной для него, стало очевидно, что фелландренъ этотъ можно получить синтетически изъ генетически связанныхъ съ нимъ карвоментоловыхъ производныхъ, какъ на то уже было указано однимъ изъ насъ.³⁾ Для провѣрки этихъ предположеній мы исходили изъ карвоментена, приготовленнаго по ранѣе указанному нами способу изъ хлористаго карвоментила. Такой карвоментенъ превращался въ третичный карвоментоль способомъ Рейхлера, а изъ него уже черезъ хлорюръ получался тресичный карвоментенъ со слѣдующими свойствами

т. к. $174-176^{\circ} d^{20}_{4} = 0,811 n_D = 1,45709 MR. = 46,23.$

Вычисляется для $C_{10}H_{18} \int^{=1} 46,32$ (Траубе-Брюль)

Затѣмъ изъ этого углеводорода былъ приготовленъ дибромидъ, обработкой его при сильномъ охлажденіи бромомъ въ петролейномъ эфирѣ, несодержащемъ непредѣльныхъ углеводородовъ. Продуктъ бромированія не выдѣляетъ бромистаго водорода, перегоняется при 11 мм. $130-144^{\circ} d^{20}_{4} = 1,208$, вращения не имѣеть какъ и исходный углеводородъ.

Этотъ бромистый карвоментенъ при обработкѣ спиртовымъ ѣдкимъ кали далъ углеводородъ, раздѣленный на двѣ фракціи, изъ которыхъ главная кипить

1) $175^{\circ}-180^{\circ} d^{20}_{4} = 0,825 n_D = 1,46693$, а меньшая

2) $180^{\circ}-185^{\circ} d^{20}_{4} = 0,828 n_D = 1,46673$

MR 45,56, для $C_{10}H_{16} \int^{=2} 45,22.$

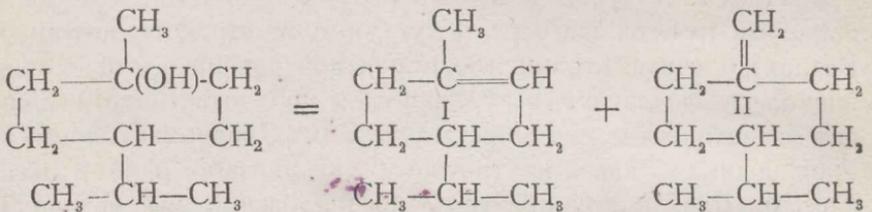
1) Berl. Ber. 1903. 36, 1749.

2) Liebig's Ann. 1900. 313, 356.

3) Journal f. p. Ch. 1903. 68, 294.

54
K-64
142.714

Объ фракціи углеводорода вращенія не имѣютъ, окрашиваются въ растворѣ уксуснаго ангидрида отъ сѣрной кислоты въ интенсивный малиновый цвѣтъ. Такъ какъ эта реакція отсутствуетъ у исходнаго карвоментена, а съ другой стороны и точка кипѣнія и удѣльный вѣсъ полученнаго углеводорода отличаются отъ исходнаго углеводорода, то не остается сомнѣнія въ ихъ различіи. Принимая во вниманіе строеніе карвоментола и карвоментеновъ изъ него и бромистаго карвоментена, углеводородъ полученный будетъ имѣть какъ разъ строеніе фелландреновъ Землера или будетъ новымъ углеводородомъ съ одной этиленной и съ одной діагональной связью.



Различіе въ точкѣ кипѣнія и въ удѣльномъ вѣсѣ нашего углеводорода отъ фелландрена природнаго и отъ фелландреноподобнаго углеводорода, полученнаго Гаррисомъ ¹⁾ методомъ мало чѣмъ въ существѣ отличающимся отъ нашего, говоритъ противъ тождества ихъ, а непостоянство точки кипѣнія нашего углеводорода указываетъ на его неоднородность. Изъ какихъ именно углеводородовъ состоитъ онъ, покажутъ далѣе изложенныя изслѣдованія его производныхъ, изъ которыхъ наибольшее значеніе для его характеристики имѣеть, конечно, нитрозитъ.

Для дополненія изучаемыхъ нами изомеризацій въ ряду вторичныхъ гидроароматическихъ спиртовъ особенное значеніе пріобрѣтаютъ продукты присоединенія къ фелландрену галогидоводородныхъ кислотъ. Если фелландренъ природный и синтетическій имѣютъ дѣйствительно то строеніе, которое придаетъ ему Землеръ, то при присоединеніи къ нимъ галогидоводородныхъ кислотъ получится двугалогидное соединеніе вслѣдствіе изомеризаціи перегруппировывающагося въ галогидогидридъ со строеніемъ, отвѣчающимъ старому (Байеровскому) терпину. Если бы такая изомеризація пошла далѣе,

1) Berl. Ber. 1905 38, 1892.

то получились бы производныя дипентена. А такъ какъ природный фелландренъ имѣеть опредѣленное строеніе, и какіе продукты даетъ онъ съ галоидоводородными кислотами недостаточно выяснено, то прежде чѣмъ воспользоваться этой реакціей для характеристики нашего углеводорода надо было изслѣдовать продукты присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ природнымъ фелландренамъ.

Бывшій въ нашихъ рукахъ фелландренъ, выфракціонированный изъ масла *Phellandrium aqualicum* Шиммелевской фабрикаціи, имѣль т. к.

165—168° $d_{20}^{20}/_4 = 0,844$ $n_D = 1,47575$ $[\alpha]_D = + 8,37^\circ$ MR 45,28 и представляетъ, какъ видно, d-фелландренъ, содержащій, вѣроятно, невращающій изомеръ.

Углеводородъ этотъ весьма энергично присоединяетъ хлористый водородъ при обработкѣ его хлористоводородной уксусной кислотой и даетъ смѣсь монохлорида съ дихлоридомъ, какъ указалъ еще Pesci¹⁾ въ свое время. При фракціонировкѣ этой смѣси выдѣленъ изъ него монохлоридъ твердый $C_{10}H_{17}Cl$ съ точкой кипѣнія при 11 мм. 86° и точкой плавленія около 110° въ запаянной трубкѣ. По свойствамъ этотъ продуктъ очень походитъ на камфору Кинда или на твердый хлористый фенхиль. Вращаетъ онъ вправо.

Вторая фракція хлоропродуктовъ состоитъ изъ предѣльнаго жидкаго дихлорида $C_{10}H_{18}Cl_2$ съ точкой кипѣнія при 16 мм. 122,5—125° $d_{20}^{20}/_4 = 1,006$ $n_D = 1,48516$.

Въ настоящее время эти хлоропродукты до возобновленія матеріала подробно не могли быть изслѣдованы, но не подлежитъ и теперь никакому сомнѣнію, что они представляютъ вполне опредѣленные соединенія, изслѣдованіе которыхъ обѣщаетъ пролить свѣтъ съ одной стороны на строеніе и составъ фелландрена, а съ другой предвидится полученіе изъ этихъ хлоропродуктовъ новыхъ углеводородовъ.

Дальнѣйшія наши изслѣдованія были направлены къ выясненію вопроса, не содержится-ли въ природномъ фелландренѣ псевдопинена и что представляетъ собою полученный нами синтетически углеводородъ.

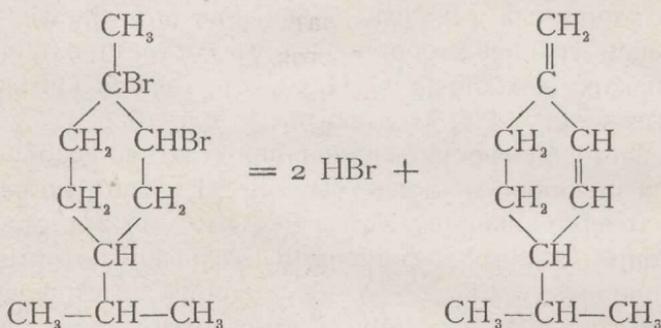
Эти вопросы разъясняются слѣдующими фактическими данными.

1) *Gazetta chimica italiana* 1886. 16, 225.

Полученный нами из карвоментендибромида фелландренъ, сходный во всѣхъ свойствахъ за исключеніемъ т. к. 176—185° и вращения съ природнымъ, даетъ кристаллическій нитритъ, имѣющій двоякую форму. Одни кристаллы сгруппированы въ видѣ лучисто-расходящихся звѣздъ, а другіе представляютъ одинокія тонкія иголки, выкристаллизовывающіяся изъ CHCl_3 въ видѣ кристалловъ карболовой кислоты. Первые кристаллы, труднѣе растворимые въ бензолѣ, плавятся 102—103°, а вторые — легче въ немъ растворимые 94—95°.

Сличеніе по вышеприведеннымъ точкамъ плавленія нитрита нашего, оптически недѣятельнаго фелландрена съ известными нитритами природныхъ фелландреновъ показываетъ на полное почти совпаденіе съ точкой плавленія α и β нитритовъ псевдо-фелландрена изъ *Phellandrium aquaticum*, открытыхъ и изслѣдованныхъ Pesci¹⁾ и затѣмъ провѣренныхъ впоследствии Валлахомъ.²⁾

Такимъ образомъ оказалось, что вращающіе и невращающіе фелландрены одинаковаго строенія даютъ, какъ въ другихъ аналогичныхъ случаяхъ, нитриты съ одинаковой точкой плавленія. Изъ приведенныхъ данныхъ выводится строеніе фелландрена и дибромкарвоментена слѣдующее:



Для дополненія предшествующаго нашего сообщенія о продуктахъ присоединенія хлористаго водорода къ природному β -d-фелландрену изъ *Phellandrium aquaticum* мы можемъ сообщить еще слѣдующее.

При первыхъ нашихъ изслѣдованіяхъ уже было констатировано, что при обработкѣ природнаго β -фелландрена хлористоводородной уксусной кислотой образуется твердый

1) La Gazzetta chimica italiana 1886. 16, 225.

2) Liebig's Annalen 324; 336; 340 и 343.

монохлоридъ съ т. п. около 110° и дихлоридъ съ т. к. $122,5-125^{\circ}$ (16 мм.).

Въ настоящее время къ этому мы можемъ прибавить, что для переведенія фелландрена въ смѣсь монохлорида съ дихлоридомъ требуется повторная обработка его хлористымъ водородомъ, такъ какъ при однократной обработкѣ его не весь углеводородъ входитъ въ реакціи. Выдѣленный и очищенный фракціонированной перегонкой дихлоридъ далъ продуктъ твердый съ т. п. 49° , а перекристаллизованный 50° , вращения не имѣеть. Слѣдовательно это транс-дипентендихлоргидратъ.

Монохлоргидратъ послѣ очищенія отъ слѣдовъ содержащагося въ немъ дихлорида плавится 115° .

Этими нашими данными подтверждаются данныя прежнихъ изслѣдователей Pesci,¹⁾ Bauer'a,²⁾ Валлаха³⁾ объ образованіи изъ фелландрена моно и дигалоидгидратовъ съ тѣмъ однако существеннымъ различіемъ, что упомянутые изслѣдователи не выдѣляли ихъ въ чистомъ видѣ, а монохлоргидратъ совершенно не изслѣдовали. Не подлежитъ въ настоящее время никакому сомнѣнію, что изъ такъ наз. псевдо-фелландрена получается хлоргидратъ сходный съ хлоргидратомъ пинена кромѣ дипентендихлоргидрата съ т. п. 50° . Промежуточная фракція хлоропродуктовъ, состоящая изъ смѣси моно и дихлорида, при обработкѣ спиртовымъ ѣдкимъ кали на водяной банѣ даетъ смѣсь углеводорода съ монохлоридомъ. Углеводородъ этотъ имѣеть т. к. $177-185^{\circ}$ $d = 0,843$ $n_D = 1,4702$, вращения не имѣеть, нитрозила не даетъ, образуетъ тетрабромидъ. Слѣдовательно представляетъ дипентень.

Описанное превращеніе фелландрена заслуживаетъ серьезнаго вниманія по слѣдующимъ причинамъ. Никѣмъ до сего времени не указано превращеніе фелландрена въ производныя пинена represent. борнеола, чему служитъ доказательствомъ образованіе изъ него камфоры Kind'a.

Происхожденіе этого соединенія можетъ быть объяснено двояко, или тѣмъ, что въ фелландренѣ находится пинень, (Выводы сдѣланы въ предположеніи, что ol. Phell. aquat., полученное отъ Шиммеля, хотя и старое — не фальсифицировано)

1) loco cit.

2) Dissertation. Freiburg. 1885.

3) Liebig's Ann. 239, 44. 1887.

и при томъ вѣроятнѣе всего псевдопиненъ, близкій по т. к. къ фелландрену, или что камфора Kind'a образуется изъ самаго фелландрена.

На присутствіе пинена въ фелландренѣ никакихъ опредѣленныхъ и прямыхъ указаній до сего времени въ литературѣ не было.

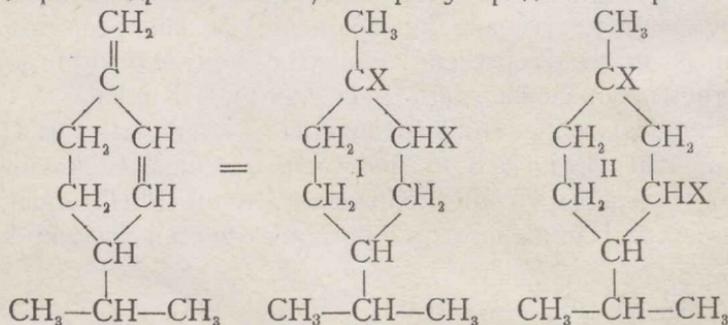
Косвенныя указанія мы усматриваемъ въ томъ, что всѣ изслѣдователи получали изъ фелландрена смѣсь моно и дихлорида и что Валлахъ, ¹⁾ обрабатывая тяжелое масло, полученное имъ изъ фелландрена и бромистаго водорода, уксуснонатровой солью въ уксуснокисломъ растворѣ получили дипентенъ и остатокъ неразложеннаго бромсодержащаго продукта. Этотъ остатокъ и могъ представлять бромистоводородный пиненъ, какъ трудно разлагающійся.

Далѣе при приготовленіи нитрита изъ псевдо-фелландрена особенно мало — едва 20% получается твердаго продукта. Въ жидкихъ частяхъ и могъ остаться пиненнитрозитъ.

Наконецъ бросается въ глаза то обстоятельство, что нашъ синтетическій фелландренъ по точкѣ кипѣнія сильно отличается отъ природнаго. Эта разность на первый взглядъ казалась зависеть отъ присутствія въ фелландренѣ другого углеводорода — или терпинена, или терпинолена, но быстрое образованіе изъ него нитрита съ т. п. отвѣчающей β -фелландрену это исключаетъ.

Если при дальнѣйшей провѣркѣ въ фелландренѣ не окажется пинена, а камфора Kind'a будетъ получаться, то въ такомъ случаѣ самъ фелландренъ превращается въ эту камфору прямо черезъ рядъ промежуточныхъ неизвѣстныхъ веществъ.

Образованіе камфоры Kind'a не трудно объяснить изъ псевдо-фелландрена самого, которому придается строеніе:



1) Liebig's Ann. 1887. 239, 44.

Продуктовъ присоединенія двухъ частицъ хлористаго водорода къ углеводороду такого строенія можетъ быть кромѣ первично-вторичныхъ хлорюровъ еще два третично-вторичныхъ дихлорида съ атомами хлора въ кольцѣ I и II.

Изъ α -фелландрена получится три дихлорида съ атомами хлора тоже въ концѣ.

Первый дихлоридъ при отщепленіи хлористаго водорода $\Delta_{1.8}$ дастъ камфору Kind'a — переходъ близкій превращенію пинена въ тоже соединеніе, а второй превратится тоже во вторичный монохлоридъ, но изомерный первому.

Второй дихлоридъ кромѣ того при изомеризаціи дастъ въ первой стадіи дихлоридъ $\Delta_{1.4}$, а въ дальнѣйшей дихлоргидратъ дипентена, который и найденъ между продуктами реакціи хлористаго водорода на фелландрень.

Послѣднее превращеніе со своей стороны заслуживаетъ вниманія съ той стороны, что оно не останавливается на промежуточной фазѣ образованія $\Delta_{1.4}$, вѣроятно, вслѣдствіе неустойчивости атомной группировки, а даетъ конечный устойчивый продуктъ $\Delta_{1.8}$.

Мы подчеркиваемъ это превращеніе потому, что оно, на нашъ взглядъ, происходитъ на счетъ образованія въ промежуточной стадіи триметиленныхъ соединеній караннаго типа и усматриваемъ въ этомъ превращеніи сходство съ превращеніемъ туйиловыхъ соединеній въ дигалоидгидраты $\Delta_{1.4}$, все еще считаясь съ формулой строенія туйона Кондакова, несмотря на существующія противъ нея возраженія Земмлера.

Если формула строенія туйона Земмлера въ концѣ концовъ окажется единственно вѣрной, то тогда непосредственное образованіе изъ туйеновъ дихлоргидрата $\Delta_{1.4}$ объясняется совсѣмъ просто.

Но и формула строенія Кондакова также просто объясняетъ это превращеніе туйеновъ въ $\Delta_{1.4}$, если допустить здѣсь перегруппировку первоначальнаго неустойчиваго продукта реакціи дихлорида $\Delta_{1.3}$ тождественнаго съ фелландреновымъ (II) въ производныя терпинена $\Delta_{1.4}$.

Различіе въ превращеніи одного и того же строенія дихлорида $\Delta_{1.3}$ изъ фелландрена и туйеновъ въ первомъ случаѣ въ производныя дипентена $\Delta_{1.8}$, а во второмъ въ терпиненныя $\Delta_{1.4}$, вѣроятно, зависитъ отъ пространственныхъ

расположеній группъ въ частицѣ промежуточнаго дихлорида $\Delta_{1.3}$.

Это превращеніе напоминаетъ переходъ пинена въ камфору Kind'a, если допустить не прямую изомеризацію третичнаго монохлоргидрата пинена во вторичный, а образованіе его изъ карвоментендихлорида съ такимъ пространственнымъ расположеніемъ атомныхъ группъ, которое легко выдѣляетъ HCl. и даетъ ту же камфору Kind'a.

1-го Іюня 1905 года.
