

В. О. МОХНАЧ и А. П. СТОЛЯРОВ
О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫХ
ЭТЕНОВЫХ КИСЛОТ

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА К ТЕТРОЛОВОЙ КИСЛОТЕ
(Представлено академиком А. Е. Фаворским 23 I 1937)

В первом исследовании на эту тему Фаворский с одним из нас ⁽¹⁾ сообщил о синтезе двух геометрических изомеров (β -бром- α_1 - β -пентеновых кислот) путем однократного присоединения бромистого водорода к этилпропиоловой кислоте. Для доказательства β -положения галогена в синтезированных нами кислотах необходимо было получить также α -изомеры. Нам удалось синтезировать только один α -изомер; таким образом одна из четырех теоретически возможных (замещенных при двойной связи) монобромпентеновых кислот осталась неизвестной. Там же мы привели имеющиеся в литературе данные по этому вопросу, которые согласно указывают на β -положение галогена при подобного рода присоединениях. Все же ни этих данных, ни даже полученного нами экспериментального материала недостаточно, чтобы считать совершенно исключенным предположение о тождестве нашего нижеплавящегося изомера с неизвестным α -изомером. Это возражение очевидно не могло бы иметь места в том случае, если бы был известен и второй α -изомер, отличный от синтезированного нами.

Поэтому при продолжении своих исследований мы решили взять в качестве исходного материала тетроловую кислоту; из монобромзамещенных кротоновых кислот уже известны обе α -бромкислоты и одна β -бромкислота.

α -бромизокротоновая кислота [т. пл. 92° по Майкелю и Нортону ⁽²⁾; 90° по Кольбе ⁽³⁾] получена (наряду с другими продуктами, в том числе вышеплавящейся формой) из обоих изомеров α_1 - β -диброммасляной кислоты (т. пл. 87 и 59°) путем отщепления бромистого водорода. При действии едких щелочей [Кольбе ⁽⁴⁾, Майкель и Шультегесс ⁽⁵⁾] или спиртового едкого кали [Майкель и Нортон ⁽²⁾] на α_1 - β -диброммасляную кислоту (т. пл. 87°) получается почти исключительно эта нижеплавящаяся форма.

α -бромкротоновая кислота [т. пл. $106^\circ.5$ по Майкелю и Нортону ⁽⁸⁾; 107 — 108° по Пфейфферу ⁽⁷⁾] получена из α_1 - α -диброммасляной кислоты действием слабых оснований или алкогольного раствора едкого кали при нагревании [Майкель и Нортон ⁽⁸⁾ и др.]. Действием водных щелочей на диброммасляную кислоту (59°) получается смесь почти равных количеств

обеих α -кислот. Нижеплавящийся α -изомер переходит в вышеплавящийся при нагревании до 130—140° в запаянных трубках [Майкель и Пендльтон (9), Майкель и Шульцгесс (10)], а также при действии пиридина, лучше с прибавлением солянокислого пиридина [Пфейффер (11)].

β -бромкотоновая кислота получается обычно действием на тетроловую кислоту насыщенным при 0° раствором бромистого водорода [Майкель и Браун (12)]. Уже через несколько часов после растворения кротоновой кислоты из раствора начинают выпадать длинные иглы (т. пл. 75—83°). После многократной перекристаллизации из воды точка плавления не поднимается выше 85°. Наконец после четырехкратной перекристаллизации из петролейного эфира продукт плавится при 94.5—95°. Клюттербук (13), применяя в основном эту методику, получил после многократной перекристаллизации кристаллы с т. пл. 93.5°. Меликов (14) перегонкой β -бром- α -оксимасяной кислоты с серной кислотой синтезировал бромкотоновую кислоту с т. пл. 94°.

В некотором противоречии с приведенными данными о β -бромкотоновой кислоте находится работа Аутенрита. Этот автор подвергал гидролизу соляной кислотой при 130° *n*-броманилид α_1 - β -диброммьясяной кислоты и получил в числе продуктов реакции монобромкислоту с т. пл. 97° (15), которую он принял за β -кислоту Майкеля. Гораздо более вероятно однако, что у Аутенрита была смесь α -изомеров (92°, 107—108°) с т. пл. около 97°: все имеющиеся в литературе данные говорят за то, что при отщеплении HBr от α_1 - β -диброммьясяной кислоты всегда получаются α -производные.

Заключая этот обзор, можно с большим вероятием принять, что из трех известных бромкотоновых кислот две (92°, 107—108°) представляют α -стереоизомеры и одна (94.5—95°) — β -изомер. Для полного подтверждения этих соотношений химическими методами необходим синтез четвертой бромкотоновой кислоты. Попытка в этом направлении, сделанная Майкелем, дала отрицательный результат. При действии пятибромистого фосфора на ацетоуксусный эфир он получил кристаллы с т. пл. 85° (16). Определение брома дало 29.13% (теория 48.48%). В другой своей работе для этого же продукта автор приводит цифру в 18% содержания брома (17).

То обстоятельство, что при присоединении брома к тетроловой кислоте не удалось выделить второй β -изомер, можно объяснить слишком продолжительной обработкой продуктов присоединения. Весьма вероятно, что «нечистые» продукты у некоторых авторов (18) с более низкой, чем требовалось, температурой плавления содержали значительные количества нижеплавящегося стереоизомера. Менее устойчивая форма, которая обычно к тому же получается в значительно меньшем количестве, частью просто терялась в фильтрате при многократной перекристаллизации, частью изомеризовалась в более устойчивую форму.

Для того чтобы по возможности сократить во времени реакцию присоединения бромистого водорода к тетроловой кислоте, мы попробовали нагревать до 40° смесь кислоты с насыщенным при 0° раствором HBr. Как видно из опыта I, при этом получается смесь α_1 - β -диброммьясяных кислот, вероятно с преобладанием нижеплавящейся (59°) формы [т. пл. сырого продукта около 63—65°; после перекристаллизации из петролейного эфира: 1) 70—71°; 2) 73—74°]. Ряд анализов на содержание брома дает цифры, точно отвечающие формуле диброммьясяной кислоты]. Нагревание до 25° также с насыщенным при 0° раствором бромистого водорода (см. опыт II) дает тот же результат. Подобную же смесь повидимому получил Майкель (19) нагреванием α -бромкотоновой кислоты (106°) с насыщенным при

0° раствором бромистого водорода до 100° в запаянных трубках. Сырой продукт плавился при 55—62°. После первой кристаллизации: 70°. Дальнейшая очистка дала Майкелю возможность получить обе диброммасляные кислоты (58—59° и 87°). Полученная нами смесь диброммасляных кислот разделению не подвергалась, так как это не входило в план нашего исследования.

Очевидно таким образом, что насыщение воды бромистым водородом при 0° с последующим даже слабым нагреванием реакционной смеси создает слишком большой избыток реакционноспособного галогеноводорода над «постоянно кипящим гидратом» (20) или, говоря точнее, над бромидом гидроксония: $\text{Br}-\text{O}-\text{H}_3$. Поэтому мы стали применять растворы бромистого водорода, насыщенные при более высокой температуре (20—25°). Мы рассчитывали последовательным подбором температуры насыщения и температуры нагревания реакционной смеси подыскать условия, при которых реакция протекает, во-первых, быстро и, во-вторых, с присоединением к тройной связи только одной молекулы бромистого водорода. Как показывает опыт III, применение насыщенного при 25° раствора галогеноводорода с последующим оставлением реакционной смеси при 18—20° дает уже через несколько часов большое количество прекрасно кристаллизующихся монобромкратоновых кислот. После перекристаллизации в полученном продукте резко различались две фракции: меньшая с т. пл. 79—82° и большая с т. пл. 90—91°. Необходимо отметить многократно наблюдаемый факт, что при простом хранении препаратов в пустом эксикаторе—без какой бы то ни было обработки их—температура плавления той и другой фракции постепенно повышалась. Из первой фракции выделен продукт с т. пл. 80—81°, из второй с т. пл. 94°. 4. Анализы продуктов на содержание брома и анализы полученных из них солей в точности соответствуют формуле монобромкратоновой кислоты. Отсюда можно заключить, что в результате однократного присоединения бромистого водорода к тетровой кислоте получены две изомерные бромкратоновые кислоты.

Судя по способу получения и свойствам, одна из них (т. пл. 94°. 4)—уже известная β -бромкратоновая кислота, другая (т. пл. 80—81°)—еще неизвестный ее изомер. Сопоставление вышеприведенных литературных данных об этих кислотах с полученным нами экспериментальным материалом позволяет заключить, что бромкратоновые кислоты с т. пл. 92° и 107—108° являются α -стереоизомерами, а плавящиеся при 80—81° и 94.4°— β -стереоизомерами.

Отметим в заключение интересное совпадение разницы в температурах плавления двух α -изомеров и двух β -изомеров. Еще более точное совпадение, как известно, у хлоркратоновых кислот: α -изомеры: 99.2 и 66°; β -изомеры: 94 и 61°.

А. Получение диброммасляных кислот $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$

I.

15 г дистиллированной воды насыщены при 0° в стеклянном цилиндре бромистым водородом до привеса в 30 г. В раствор добавлено 3.9 г тетровой кислоты, цилиндр закрыт притертой пробкой и поставлен в Schultelapparat на 8 часов, а затем в термостат на 24 часа при 40°. Выпавшие из раствора кристаллы отфильтрованы, промыты водой и высушены в термостате при 40°. Кристаллы хорошо растворяются в эфире и спирте, трудно растворимы в воде. Т. пл. 63—65°.

После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 70—71°.

Определение брома (Кариус):
а) 0.1882 г вещ. : 0.2870 г AgBr
б) 0.1360 г вещ. : 0.2069 г AgBr
Найдено %: а) Br 64.89
» % б) Br 64.74

$C_4H_6Br_2O_2$. Вычислено %: Br 65.01.

Тот же препарат после тридцатидневного стояния при доступе воздуха показал меньшее содержание брома.

Определение брома (Кариус):
0.1131 г вещ. : 0.1617 г AgBr
Найдено %: Br 60.84

$C_4H_6Br_2O_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: Br 60.58.

$C_4H_6Br_2O_2$. Вычислено %: Br 65.01.

После трехдневного стояния препарата в эксикаторе над серной кислотой содержание брома опять повысилось.

Определение брома (Кариус):
0.1424 г вещ. : 0.2176 г AgBr
Найдено %: Br 65.03

$C_4H_6Br_2O_2$. Вычислено %: Br 65.01

II.

12 г дистиллированной воды насыщены в стеклянном цилиндре при 0° бромистым водородом. В раствор прибавлено 3.3 г тетроловой кислоты, цилиндр закрыт и оставлен при температуре 15—16°. Через 8 дней на поверхности раствора появились жирные капли, при встряхивании падавшие на дно цилиндра. Затем последний нагревался на водяной бане до 25° в течение 10 дней, после чего масло закристаллизовалось. Кристаллы отфильтрованы, промыты водой, высушены. Т. пл. 62—64°. После перекристаллизации из петролейного эфира получились хорошо образованные бесцветные ромбические призмы, плавившиеся при 73—74°.

Определение брома (Кариус):
0.2509 г вещ. : 0.3826 г AgBr
Найдено %: Br 64.89

$C_4H_6Br_2O_2$. Вычислено %: Br 65.01.

В. Получение β-монобромкритоновых кислот $C_4H_5O_2Br$.

III.

45 г дистиллированной воды в цилиндре с притертой пробкой насыщены при 25° бромистым водородом. Затем в цилиндр добавлено 12 г тетроловой кислоты и раствор оставлен на ночь. Выпавшие к утру в большом количестве кристаллы отфильтрованы, промыты водой и дважды перекристаллизованы из воды. По температуре плавления они резко распадаются на две фракции: одна плавится около 79° и другая при 90—91°.

Определение брома (Кариус):
а) 0.1570 г вещ. : 0.1775 г AgBr
б) 0.1521 г вещ. : 0.1719 г AgBr
Найдено %: а) Br 48.12
» % б) Br 48.09

$C_4H_5O_2Br$. Вычислено %: Br 48.48.

Препарат перекристаллизован из петролейного эфира.

а) Кристаллы (иглы) отфильтрованы, отжаты и поставлены в эксикатор

над парафином*. На следующий день определена температура плавления: 90°.5—93°. После двадцатидневного стояния в пустом эксикаторе кристаллы стали плавиться очень резко при 94°.4.

Анализы β-бромкртоновой кислоты и ее солей (вышеплавляющаяся форма)

Определение брома (Кариус):

а) 0.1210 г вещ. : 0.1887 г AgBr

б) 0.1647 г вещ. : 0.1898 г AgBr

Найдено %: а) Br 48.78

» % б) Br 48.77

$C_4H_5O_2Br$. Вычислено %: Br 48.48.

Натриевая соль получена действием на кислоту углекислого натрия. Кристаллизуется из водного раствора в виде тончайших игл, располагающихся друзами. Легко растворима в воде, труднее в алкоголе.

а) 0.4608 г вещ. (высуш. при 105°): 0.1828 г Na_2SO_4

б) 0.3737 г вещ. (высуш. при 105°): 0.1485 г Na_2SO_4

Найдено %: а) Na 12.84

» % б) Na 12.87

$C_4H_4O_2BrNa$. Вычислено %: Na 12.30.

Кальциевая соль получена действием углекислого кальция на кислоту. Выпадает из раствора в виде мелкокристаллического осадка.

0.1523 г вещ. (высуш. при 105°): 0.0551 г $CaSO_4$

Найдено %: Ca 10.64

$(C_4H_4O_2Br)_2Ca$. Вычислено %: Ca 10.87.

б) При упаривании маточного раствора (см. выше) выпали кристаллы, которые после суточного стояния в эксикаторе над парафином плавилась при 79—82°. Из этой фракции выделен продукт с т. пл. 80—81°, кристаллизующийся в виде тончайших игл, сравнительно легко растворимых в горячей воде, труднее в холодной. В петролейном эфире растворяется значительно лучше, чем вышеплавляющийся изомер. После того, как кристаллы были оставлены на 20 дней в пустом эксикаторе, т. пл. их повысилась до 87—89°.

Анализы β-бромкртоновой кислоты и ее кальциевой соли (нижеплавляющаяся форма)

Определение брома (Кариус):

0.0681 г вещ. : 0.0770 г AgBr

Найдено %: Br 48.12

$C_4H_5O_2Br$. Вычислено %: Br 48.48.

Кальциевая соль получена действием углекислого кальция на кислоту. Выпавшие после упаривания раствора кристаллы отфильтрованы, промыты эфиром и высушены при 105°.

0.0701 г вещ. : 0.0257 г $CaSO_4$

Найдено %: Ca 10.78.

$(C_4H_4O_2Br)_2Ca$. Вычислено %: Ca 10.87.

* Обработка маточного раствора ниже б).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фаворский и В. Мохнач, ЖОХ, V, 12, 1668. ² A. Michael a. Lewis M. Norton, Am., 2, 13. ³ С. Кольбе, J. pr. (2), 25, 388. ⁴ С. Кольбе, J. pr. (2) 25, 394. ⁵ A. Michael u. O. Schulthess, J. pr. (2), 46, 257. ⁶ A. Michael a. L. M. Norton, Am., 2, 16. ⁷ P. Pfeiffer, B., 43, 3047. ⁸ A. Michael a. Lewis M. Norton, Am., 2, 15. ⁹ A. Michael u. H. Pendleton, J. pr. (2), 38, I. ¹⁰ A. Michael u. Schulthess, J. pr. (2), 46, 266. ¹¹ P. Pfeiffer, B., 43, 3046—3047. ¹² A. Michael a. G. M. Browne, Am., 9, 277 (1887). ¹³ M. C. Clutterbuck, A., 268, 108—109. ¹⁴ P. Melikoff, J. pr., 61, 558. ¹⁵ W. Autenrieth, B., 38, 2547. ¹⁶ A. Michael a. G. M. Browne, Am., 9, 280 (1887). ¹⁷ A. Michael u. G. M. Browne, J. pr., 35, 259 (1887). ¹⁸ A. Michael, ср. также: Friedrich, A., 219, 370 (1883); A. Wohl u. J. Jaschinowski B., 54, 478—491 (1921). ¹⁹ A. Michael u. O. Schulthess, J. pr. (2), 46, 262. ²⁰ М. Шешуков, Ж., 16, 376; Ж., 18, 205.