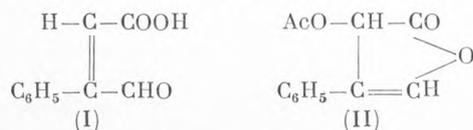


М. М. ШЕМЯКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЛЬДЕГИДОКИСЛОТ И АЛЬДОЭНОЛЛАКТОНОВ. О СПЕЦИФИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОКИСЛОТ И γ -АЛЬДОЭНОЛЛАКТОНОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 4 VII 1939)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ нами было показано, что одной из интересных особенностей некоторых альдегидокислот и γ -альдоэноллактонов является их своеобразное отношение к щелочам. Так, ранее синтезированные нами ⁽²⁾ β -фенил- β -формилакриловая кислота (I) или ее этиловый эфир, а также α -ацетокси- β -фенил- γ -альдоэноллактон (II) при нагре-

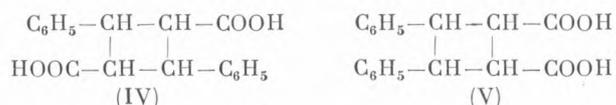


вании с разбавленными растворами щелочей претерпевают ряд далеко идущих превращений, приводящих в конечном итоге к одной и той же дикарбоновой кислоте, димерной коричной кислоте эмпирической формулы $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (III). Своеобразие этих превращений и та поразительная легкость, с какой они протекают [подробности см. в сообщении III⁽¹⁾], побудили нас более детально заняться изучением этого процесса и в первую очередь подтвердить те предположения, которые были нами высказаны о природе конечного продукта этих превращений—дикарбоновой кислоты (III), тем более, что и она сама представляла не меньший интерес, чем процесс ее образования.

Предварительные данные, которыми мы тогда располагали, позволяли предполагать, что эта кислота относится к ряду дифенилциклобутандикарбоновых кислот.

Ряд дифенилциклобутандикарбоновых кислот привлекал к себе и привлекает в настоящее время внимание ряда ученых, так как эти кислоты представляют значительный интерес с точки зрения стереохимии. На основании стереохимических представлений для них можно предвидеть возможность существования 11 пространственно изомерных форм, из которых 4 могут быть еще расщеплены на оптически активные формы. Такое многообразие изомеров обусловлено возможностью проявления у них одновременно как цис-, транс-, так и оптической изомерии, и многочисленность исследований, проведенных с этими кислотами, была в значи-

тельной степени вызвана тем, что именно они являлись одним из тех объектов, на которых стремились экспериментально подтвердить правильность стереохимических представлений. Дифенилциклобутандикарбоновые кислоты обычно делят на два ряда—труксилловые (IV) и труксиновые (V) кислоты:



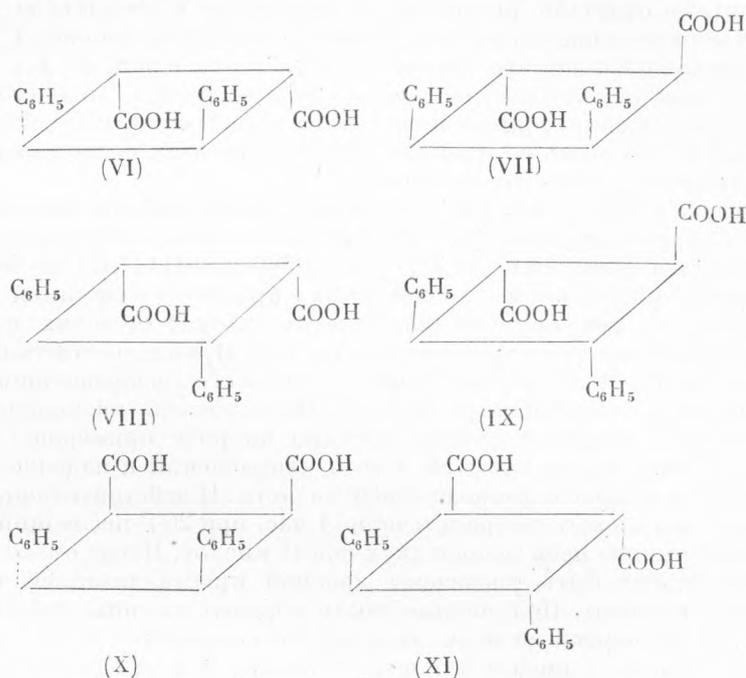
Пять из них относятся к труксилловым кислотам, причем все они известны и их конфигурации вполне определенно установлены главным образом Штермером. Остальные шесть дифенилциклобутандикарбоновых кислот относятся к труксиновым кислотам, из которых несмотря на многочисленные попытки главным образом того же Штермера удалось найти только четыре. Полученная нами кислота (III) и ее метиловый эфир по t° пл. не отвечали ни одной из известных в литературе дифенилциклобутандикарбоновых кислот. Поэтому нами еще раньше ⁽¹⁾ было сделано предположение, что эта кислота является одной из тех двух труксиновых кислот, которые не удалось еще получить до настоящего времени. Соображения, приведенные выше, естественно, побудили нас более детально исследовать ее природу. Результаты этих исследований и являются предметом данного сообщения.

Кислота (III) с t° пл. 196° по данным элементарного анализа, титрованию и определению молекулярного веса являлась дикарбоновой кислотой эмпирической формулы $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ [см. сообщение III ⁽¹⁾]. Она была охарактеризована рядом новых производных, причем и константы и свойства последних не совпадали с константами соответствующих производных ни одной из известных труксиновых кислот. Принадлежность ее к последней могла бы быть установлена проще всего превращением ее в одну из известных труксиновых кислот. Возможность изомеризации одних труксиновых кислот в другие известна на ряде примеров ⁽³⁾. Поэтому мы предприняли ряд попыток в этом направлении в надежде разрешить таким путем вопрос о природе нашей кислоты. И действительно, при нагревании ее метилового эфира в течение 1 час. при 260° последний полностью изомеризуется в смесь эфиров двух новых кислот. После омыления эфиров кислоты могут быть разделены дробной кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Полученные таким образом кислоты имели t° пл. 211° и 245° . t° пл. первой из этих двух кислот совпадала с t° пл. двух известных труксиновых кислот β и нео, плавящихся при одинаковой температуре $209-210^\circ$ ⁽⁴⁾. Наиболее резкое различие последних проявляется в том, что β -труксиновая кислота, являясь цис-дикарбоновой кислотой (VI), легко образует соответствующий ангидрид с t° пл. 116° ⁽⁵⁾, а нео-кислота (VII), как транс-дикарбоновая, собственного ангидрида не имеет, превращаясь в значительно более жестких условиях лишь в ангидрид β -кислоты ⁽⁶⁾. В условиях, описанных для получения ангидрида β -кислоты ⁽⁵⁾, кислота с t° пл. 211° давала ангидрид, плавящийся при той же температуре (116°), что и ангидрид β -кислоты, что с несомненностью говорило об их идентичности. Тем самым было установлено, что и найденная нами кислота с t° пл. 196° принадлежит к ряду труксиновых кислот и является одной из тех двух дифенилциклобутандикарбоновых кислот, которые не были известны до настоящего времени.

Что касается второй кислоты (с t° пл. 245°), получающейся одновременно с β -труксиновой кислотой и ей изомерной, то ее t° пл. довольно близка, хотя и не совпадает с t° пл. ζ -труксиновой кислоты (VIII) [245°

и 239° (7)]. Также и константы ее метилового эфира и хлорида в значительной степени не совпадают с константами аналогичных производных ζ-труксиновой кислоты [соответственно для метиловых эфиров 133° и 116° (7), а для хлоридов 144° и 150° (7)]. Другим обстоятельством, говорящим против идентичности этих кислот, является превращение кислоты с *t*° пл. 196° в кислоту с *t*° пл. 245° в условиях (нагревание с концентрированной соляной кислотой при 180—190°), при которых ζ-труксиновая кислота существовать не может, а должна была бы превратиться в изомерную ей δ-труксиновую кислоту (IX) с *t*° пл. 175° (7). Отсюда следует, что кислота с *t*° пл. 245°, повидимому, является последней из неизвестных до настоящего времени труксиновых кислот.

Конфигурации четырех ранее известных труксиновых кислот были достаточно определенно установлены главным образом Штермером (1. с.): для β-кислоты формула (VI), для нео—(VII), для ζ—(VIII), для δ—(IX). Таким образом, для найденных нами последних двух кислот остаются лишь формулы (X) и (XI):



Вопрос о том, какой из них следует приписать ту или другую конфигурацию, требует дополнительных исследований, чем мы и занимаемся в настоящее время.

Наконец, необходимо остановиться на некоторых особенностях кислоты с *t*° пл. 196°. Как уже указывалось ранее (1), карбоксильные группы этой кислоты необычно резко различаются по степени диссоциации. При прямом титровании 0.1 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина происходит нейтрализация только одной карбоксильной группы и образование моноватриевой соли. Вторая карбоксильная группа нейтрализуется лишь избытком щелочи (1), но не содой, и следовательно степень ее диссоциации слабее диссоциации угольной кислоты. Это различие карбоксильных групп сказывается не только в отношении их степени диссоциации, но и при различных химических превращениях, а также и в свойствах некоторых производных этой кислоты. Так, в отличие от других труксино-

вых кислот, эта кислота имеет два метиловых эфира—один, описанный нами ранее (1), с t° пл. 196° и другой с t° пл. 183° , получающийся при кипячении кислоты в спиртовом растворе в присутствии серной кислоты. Оба эфира не растворимы в щелочи даже при нагревании. В то время как второй эфир при 260° изомеризуется в смесь эфиров двух других труксиновых кислот (см. выше), первый в этих условиях остается без изменений. При кипячении кислоты с тионилхлоридом получается не дихлорид, как у других труксиновых кислот, а монохлорид, который несмотря на наличие свободной карбоксильной группы не растворим в растворе холодной щелочи, а с анилином образует моноанилид, также не растворимый в щелочах. Такое своеобразное поведение как самой кислоты, так и некоторых ее производных, повидимому, связано с особенностями пространственного строения этой кислоты. Имеющиеся по этому поводу соображения мы выскажем в ближайшее время после некоторых дополнительных исследований и окончательного установления конфигураций обеих найденных нами труксиновых кислот.

В заключение пользуюсь случаем выразить свою глубокую благодарность проф. В. М. Родионову, ценные указания которого оказали помощь в данном исследовании.

Экспериментальная часть

Труксиновая кислота с t° пл. 196° и ее производные. Получение кислоты описано в предыдущем сообщении (1). После двукратной кристаллизации из эфира t° пл. 196° .

Метилвый эфир с t° пл. 196° . Получение описано в предыдущем сообщении (1). Нерастворим в щелочи на холоду. Растворим только после 5—10-минутного кипячения с 5%-м раствором едкого натра.

Анализ: найдено в % С 73.68, Н 5.83;
вычислено для $C_{20}H_{20}O_4$ в % С 74.04, Н 6.22.

Метилвый эфир с t° пл. 183° . 2 г кислоты растворяют в 30 мл кипящего метилового спирта, прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и кипятят 5 мин. Выпавший осадок отфильтровывают. Вес 1.9 г. После кристаллизации из этилового спирта t° пл. 183° .

Анализ: найдено в % С 74.17, Н 5.95;
вычислено для $C_{20}H_{20}O_4$ в % С 74.04, Н 6.22.

Монохлорид. 0.5 г кислоты и 2 мл тионилхлорида кипятят 0.5 час. Тионилхлорид отгоняют и остаток дважды кристаллизуют из бензола. t° пл. 150° . Вес 0.35 г. Нерастворим в щелочи на холоду, но быстро растворяется при нагревании.

Анализ: найдено в % Cl 11.08;
вычислено для $C_{18}H_{15}O_3Cl$ в % Cl 11.28.

Моноанилид. К 0.25 г монохлорида в 12 мл абсолютного бензола приливают 1 г анилина в 10 мл абсолютного бензола. Тотчас выпавший осадок промывают водой и дважды кристаллизуют из ксилола. t° пл. 241° . Вес 0.25 г.

Анализ: найдено в % N 3.91;
вычислено для $C_{24}H_{21}O_3N$ в % N 3.77.

Изомеризация кислоты с t° пл. 196° . 0.5 г кислоты и 10 мл концентрированной соляной кислоты нагревают в запаянной трубке

2 час. при 180—190°. Получившийся темный осадок дважды кристаллизуют с животным углем из ледяной уксусной кислоты. Вес 0.1 г. t° пл. 245°.

Анализ: найдено в % С 72.82, Н 5.68;
вычислено для $C_{13}H_{16}O_4$ в % С 72.94, Н 5.45.

Изомеризация метилового эфира с t° пл. 183°. 0.55 г эфира нагревают в узкой пробирке 1 час при 260°. Вязкую массу дробно кристаллизуют из спирта, деля на три фракции (I— t° пл. 130—133°; II— t° пл. 120—123°; III— t° пл. 105—107°). Каждую фракцию омыляют кипячением с концентрированной соляной кислотой в течение 3—4 час. Кислоты, полученные омылением I и III фракций, 2—3 раза кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Из I фракции получают кислоту с t° пл. 245°, идентичную с полученной в предыдущем опыте. Она трудно растворима в холодной и легко в горячей уксусной кислоте. Из III фракции получают кислоту с t° пл. 211°. Она довольно легко растворима в холодной и очень легко в горячей уксусной кислоте. II фракция является смесью обеих кислот. Ее дробно кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Всего кислоты с t° пл. 245° получается 0.22 г, а с t° пл. 211° 0.12 г. Ангидрид последней получают нагреванием ее с уксусным ангидридом 20 мин. при 110—115°. Уксусный ангидрид удаляют в вакууме и остаток кристаллизуют из смеси бензола и лигроина. t° пл. 116°.

Производные труксиновой кислоты с t° пл. 245°. Метилвый эфир—кипятят в течение 0.5 час. 0.1 г кислоты с 10 мл метилового спирта и 0.5 мл концентрированной серной кислоты; сильно разводят водой. Выпавший осадок кристаллизуют из спирта. Вес 0.08 г. t° пл. 133°. Идентичен с эфиром, образующимся при изомеризации эфира с t° пл. 183° (см. выше).

Хлорид—кипятят в течение 1 час. 0.1 г кислоты с 1 мл тионилхлорида. Последний отгоняют и остаток дважды кристаллизуют из лигроина. Вес 0.06 г. t° пл. 144°.

Текстильный институт
Москва

Поступило
17 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ ЖОХ, IX, 491 (1939). ² ЖОХ, IX, 484 (1939). ³ В. 22, 2250 (1890); 54 89 (1921); 55, 1874 (1922); 64, 2788 (1931). ⁴ В., 54, 97 (1921); 55, 1874 (1922). ⁵ В., 59, 646 (1926). ⁶ В., 55, 1874 (1922). ⁷ В., 54, 89 (1921).