

М. М. ШЕМЯКИН

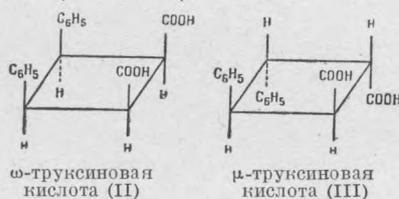
ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ДВУХ НОВЫХ  
ДИФЕНИЛЦИКЛОБУТАДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ—  
μ- И ω-ТРУКСИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 12 VII 1940)

Недавно мною были описаны две ранее неизвестные дифенилциклобутандикарбоновые кислоты (1). Превращением одной из них в β-труксиновую кислоту [охарактеризованную в виде ее ангидрида (2), а позднее еще и хлорида] было доказано, что они принадлежат к ряду труксиновых кислот (I) и являются двумя последними кислотами этого ряда, неизвестными до настоящего времени:



Так как пространственное строение остальных, ранее известных труксиновых кислот было установлено достаточно определенно, то для найденных мною кислот оставались лишь две теоретически возможные пространственные формулы строения (II и III):



Нерешенным оставался вопрос о том, какой из них следует приписать ту или иную конфигурацию.

Как видно из приведенных формул, одна из кислот должна быть транс-, а другая цис-дикарбоновой кислотой. Изучение свойств найденных мною кислот и их производных показало, что действительно одна из них (с темп. пл. 196°, названная мною μ-труксиновой кислотой) является транс-дикарбоновой кислотой, в то время как у другой (с темп. пл. 245°, названной ω-труксиновой кислотой) карбоксилы находятся в цис-положении по отношению друг к другу. Это следует прежде всего из поведения моноанилидов обеих кислот. В то время как моноанилид μ-труксиновой кислоты не изменяется при нагревании даже до 270°, моноанилид ω-труксиновой кислоты отщепляет воду уже при 108—110°, переходя в соответствующий фенилимид, что и является прямым доказательством транс-положения карбоксиллов у μ-труксиновой кислоты (формула III) и цис-положения у ω-труксиновой кислоты (формула II).

Моноанилиды обеих кислот легко образуются из соответствующих монохлоридов при приливании к их бензольным растворам анилина. Они легко омыляются при кипячении с раствором щелочи в соответствующие кислоты, но при продолжительном кипячении с 10%-ной соляной кислотой ведут себя различно. Моноанилид  $\mu$ -труксиновой кислоты не изменяется и после 2—3 час. кипячения, тогда как моноанилид  $\omega$ -труксиновой кислоты легко переходит в этих условиях в фенилиимид этой же кислоты. Это наблюдение показывает, насколько легко происходит образование последнего и насколько у  $\omega$ -труксиновой кислоты велика склонность к образованию циклических производных. В этом случае отщепление молекулы воды и образование цикла возможны даже в условиях, вообще не благоприятствующих такого рода процессам. Следует заметить, что фенилиимид  $\omega$ -труксиновой кислоты очень устойчив по отношению к кислотам. Он практически не изменяется при 3—4-часовом кипячении с 10%-ной соляной кислотой, но в то же время довольно легко омыляется при кипячении с разбавленными растворами щелочей.

Другие свойства  $\mu$ - и  $\omega$ -труксиновых кислот также вполне согласуются с приведенными выше их пространственными формулами строения [особенности строения  $\omega$ -труксиновой кислоты детально рассмотрены в одном из следующих сообщений (3)]. Эти две труксиновые кислоты стоят несколько особняком от остальных, изомерных им 1,2-дифенилциклобутан-3,4-дикарбоновых кислот. До сих пор их не удавалось получать путем изомеризации ранее известных труксиновых кислот. Сами они также весьма мало склонны превращаться в последние. Что касается их взаимных превращений, то здесь характерна легкость, с какой  $\mu$ -труксиновая кислота изомеризуется в  $\omega$ -труксиновую кислоту, но обратного перехода я не наблюдал ни в одном случае. Как  $\mu$ -труксиновая кислота, так, в особенности,  $\omega$ -труксиновая кислота обладают рядом специфических особенностей, не наблюдавшихся ранее у других труксиновых кислот. В этом отношении наиболее любопытна последняя. Пространственная близость всех четырех заместителей, находящихся по одну сторону плоскости циклобутанового кольца (ср. приведенные формулы), оказывает существенное влияние на ее свойства, обуславливая появление весьма интересных особенностей. Результаты исследований свойств этих кислот изложены в следующих сообщениях (3). Ниже приводятся лишь данные, доказывающие их пространственное строение.

Моноанилид  $\mu$ -труксиновой кислоты. Темп. пл.  $241^\circ$  (из ксилола). Его получение из соответствующего монохлорида описано в предыдущем сообщении (2). Не изменяется при нагревании до  $270^\circ$  или при кипячении с соляной кислотой в течение 2,5 час. (на 0,1 г моноанилида было взято 10 мл 10%-ной соляной кислоты). При кипячении с 5%-ным водным раствором едкого кали омыляется через 1—2 мин. (3).

Монохлорид  $\omega$ -труксиновой кислоты. Кипятят 40 мин. 1 г кислоты и 10 мл тионилхлорида и затем отгоняют избыток последнего. Остаток быстро закристаллизовывается. После двукратной перекристаллизации из лигроина с добавлением животного угля получают 0,65 г с темп. пл.  $139^\circ$  [в предыдущем сообщении для этого хлорида ошибочно указана темп. пл.  $144^\circ$  (2)].

Анализ: найдено в % Cl — 11,23;  
вычислено для  $C_{18}H_{15}O_3Cl$  в % Cl — 11,28.

Моноанилид  $\omega$ -труксиновой кислоты. К 0,75 г монохлорида, в 30 мл абсолютного бензола, приливают 0,75 мл анилина в 5 мл бензола. Тотчас выпадает осадок хлоргидрата анилина. Избыток анилина осаждают в виде хлоргидрата, пропуская ток сухого хлористого

водорода. Осадок отфильтровывают и бензол отгоняют. Оставшееся масло полностью закристаллизовывается при приливании эфира. Кристаллизуют из эфира. Длинные, волокнистые иглы. Вес 0,7 г. Плавятся при 108—111° с разложением, сейчас же застывают вновь и плавятся вторично при 169—173°. При кипячении с 5%-ным водным раствором едкого кали омыляются через 1—2 мин. При кипячении с 10%-ной соляной кислотой переходят в фенилиимид той же кислоты (см. ниже).

Анализ: найдено в % N—3,77;  
вычислено для  $C_{24}H_{21}O_3N$  в % N—3,77.

Фенилиимид  $\omega$ -труксиновой кислоты. а) 0,25 г моноанилида медленно нагревают до 140° и продолжают нагревание при этой же температуре еще 10 мин. Наиболее энергичное отщепление воды происходит при 108—112°. Оставшийся сухой порошок плавится при 177—179°. Кристаллизуют из бензола. Вес 0,16 г, темп. пл. 179°.

б) 0,1 г моноанилида кипятят 3 часа с 10 мл 10%-ной соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из бензола. Темп. пл. 179°. При кипячении полученного таким образом фенилимида с 5%-ным водным раствором едкого кали он полностью омыляется через 5—6 мин., превращаясь в исходную  $\omega$ -труксиновую кислоту и анилин, но в то же время он совершенно не изменяется и при многочасовом кипячении с 10%-ной соляной кислотой.

Анализ: найдено в % N—3,96;  
вычислено для  $C_{24}H_{19}O_2N$  в % N—3,97.

Поступило  
12 VII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> ЖОХ, IX, 491 (1939); ДАН, XXIV, 768 (1939). <sup>2</sup> ДАН, XXIV, 768 (1939).  
<sup>3</sup> ДАН, XXIX, № 3 (1940); ЖОХ (печатается).