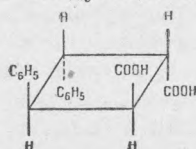


М. М. ШЕМЯКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ μ -ТРУКСИНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ мною было показано, что одна из синтезированных ранее 1,2-дифенилциклобутан-3,4-дикарбоновых кислот — μ -труксиновая кислота имеет следующее пространственное строение:



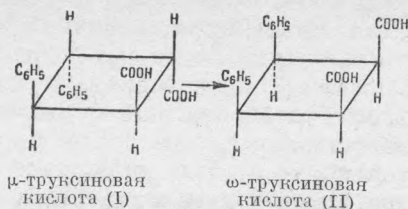
μ -труксиновая кислота

Как я уже отмечал ⁽²⁾, эта кислота обладает некоторыми специфическими особенностями, которые, судя по литературным данным, не наблюдались у других труксиновых кислот. Поэтому более детальное изучение свойств μ -труксиновой кислоты представляло известный интерес для характеристики всей группы изомерных 1,2-дифенилциклобутан-3,4-дикарбоновых кислот.

Прежде всего следует заметить, что ее карбоксильные группы необычно резко отличаются друг от друга по своим свойствам. Это различие сказывается не только в отношении их степени диссоциации, но и при различных химических превращениях, а также и в свойствах некоторых производных этой кислоты. Так, при действии избытком аммиака или раствора соды, а также при прямом титровании 0,1 N раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина ⁽²⁾ происходит нейтрализация только одной карбоксильной группы и образование моноаммонийной или моносодовой соли. Вторая карбоксильная группа нейтрализуется лишь избытком щелочи ⁽²⁾ и, следовательно, ее степень диссоциации слабее степени диссоциации фенолфталеина. Это различие в характере карбоксильных групп приводит далее к тому, что при кипячении μ -труксиновой кислоты с тионилхлоридом получается не дихлорид, как у других труксиновых кислот, а монохлорид, причем последний, несмотря на наличие свободной карбоксильной группы, не растворим в растворе щелочи на холоду, а с анилином образует моноанилид, также не растворимый в щелочах. Дихлорид же не удается получить и при нагревании кислоты с пятихлористым фосфором в присутствии хлорокиси фосфора, так как в этом случае образуется лишь некристаллизующаяся стекловидная масса.

Как уже указывалось в одной из предыдущих статей (2), μ -труксиновая кислота в отличие от других, изомерных ей труксиновых кислот, образует два нерастворимых на холоду в растворе щелочи метиловых эфира — один (с темп. пл. 183°) при кипячении со спиртом в присутствии минеральных кислот, другой (с тем. пл. 196°) при метилировании диметилсульфатом в растворе соды. Так как строение μ -труксиновой кислоты исключает возможность образования двух изомерных друг другу средних эфиров, то, очевидно, один из них должен быть моноэфиром, причем последний не растворяется на холоду в растворе щелочи, повидимому, по той же причине, что и остальные, рассмотренные выше однозамещенные производные этой кислоты. На основании данных элементарного анализа нельзя было с уверенностью решить вопрос о том, какой из этих эфиров является средним, так как разница в процентном содержании углерода и водорода в моно- и диметиловом эфире очень незначительна. Но все же средние величины нескольких анализов этих эфиров говорили, что эфир с темп. пл. 196° является монометиловым, а с темп. пл. 183° — диметиловым эфиром. Дальнейшее их изучение подтвердило эти данные. Так, эфир с темп. пл. 196° образуется при метилировании только моонатриевой соли μ -труксиновой кислоты (диметилсульфатом в растворе соды), в то время как при метилировании динатриевой соли (диметилсульфатом в щелочном растворе) образуется эфир с темп. пл. 183°. Эфир с темп. пл. 196° легко метилируется дальше, превращаясь в эфир с темп. пл. 183°, например, при нагревании с диметилсульфатом в растворе щелочи или при кипячении с метиловым спиртом в присутствии минеральной кислоты. В то же время эфир с темп. пл. 183° в этих условиях не подвергается никаким дальнейшим изменениям. При кратковременном кипячении монохлорида μ -труксиновой кислоты с метиловым спиртом образуется, главным образом, эфир с темп. пл. 196° и лишь небольшие количества эфира с темп. пл. 183°, в то время как при более продолжительном кипячении благодаря присутствию хлористого водорода, образующегося во время реакции, получается преимущественно последний. Эфир с темп. пл. 196° не изменяется при нагревании до 270°, тогда как эфир с темп. пл. 183° в этих условиях изомеризуется в смесь средних эфиров двух других труксиновых кислот (2). Все это полностью согласуется с предположением, сделанным выше, что эфир с темп. пл. 196° является монометиловым, а с темп. пл. 183° диметиловым эфиром μ -труксиновой кислоты.

Другой характерной особенностью μ -труксиновой кислоты (I) является легкость изомеризации как ее самой, так и многих ее производных в ω -труксиновую кислоту (II), или соответствующие ее производные.



Так, при нагревании μ -труксиновой кислоты в течение часа при 240—245° она изомеризуется в ω -труксиновую кислоту. С концентрированной соляной кислотой эта перегруппировка протекает в запаянной трубке при 180—190° (2). Диметиловый эфир μ -труксиновой кислоты изомеризуется при 260° в смесь эфиров ω - и β -труксиновых кислот (2). При непродолжительном кипячении монохлорида μ -труксиновой кислоты с раствором метилата натрия в метиловом спирте образуется метиловый эфир не μ -, а ω -труксиновой кислоты. При не очень продолжительном кипяче-

нии моно- или диметилового эфиров, монохлорида или моноанилида μ -труксиновой кислоты с водными растворами щелочей наряду с μ - образуется и ω -труксиновая кислота. В то же время при омылении этих же производных кипячением с 10%-ной соляной кислотой всегда получается только μ -труксиновая кислота. Исключение составляет моноанилид, очень трудно омыляющийся в этих условиях (1). Следует заметить, что сама μ -труксиновая кислота совершенно не изменяется при кипячении с водным раствором щелочи.

Таким образом наиболее специфичным для μ -труксиновой кислоты является различие в характере ее карбоксильных групп, приводящее к рассмотренным выше особенностям, и склонность как ее самой, так и ее производных изомеризоваться в ω -труксиновую кислоту или ее производные.

В соответствии со своим строением μ -труксиновая кислота не образует внутреннего ангидрида и остается неизменной при кипячении в течение 1 часа с уксусным ангидридом. При нагревании ее моноаммонийной соли последняя распадается лишь на аммиак и кислоту, но образования имида, как и следовало ожидать, не происходит.

Так как ряд свойств μ -труксиновой кислоты частично описан в предыдущих сообщениях (1,2), то ниже приводятся только те данные, которые не были раньше опубликованы.

μ -т р у к с и н о в а я к и с л о т а. Темп. пл. 196° . Практически не растворима в воде, но довольно легко в эфире и ледяной уксусной кислоте. Хорошо кристаллизуется из эфира. Растворима в соде, причем происходит нейтрализация только одной карбоксильной группы. При нейтрализации эфирного раствора кислоты газообразным аммиаком количественно выпадает осадок ее моноаммонийной соли. Последняя плавится с разложением при $150-160^\circ$. При этом происходит энергичное выделение аммиака и образуется исходная кислота.

А н а л и з: найдено в % N — 4,68;

вычислено для $(C_{16}H_{14}) \begin{cases} COONH_4 \\ COOH \end{cases}$ в % N — 4,47.

При кипячении μ -труксиновой кислоты в течение 1 часа с десятикратным количеством уксусного ангидрида она получается обратно в неизменном виде (уксусный ангидрид отгоняют в вакууме при $60-70^\circ$).

М о н о м е т и л о в ы й э ф и р. Темп. пл. 196° . Иглы (из спирта). Его получение из μ -труксиновой кислоты описано раньше (2). Наряду с небольшим количеством диметилового эфира получается при растворении монохлорид этой же кислоты в десятикратном количестве горячего метилового спирта. Нагревание не должно продолжаться дольше 1—2 мин. При более продолжительном нагревании (20—30 мин.) получается, главным образом, диметиловый эфир с темп. пл. 183° . По окончании нагревания спиртовой раствор сильно разводят водой, выпавшие эфиры разделяют дробной кристаллизацией из этилового спирта. Диметиловый эфир, как более трудно растворимый в спирте, выпадает первым.

П р е в р а щ е н и е м о н о м е т и л о в о г о э ф и р а в д и м е т и л о в ы й э ф и р. а) 0,8 г монометилового эфира кипятят 2 часа с 50 мл метилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты. Сильно разводят водой и выпавший осадок кристаллизуют из спирта. Вес 0,65 г. Темп. пл. 183° .

б) К 0,7 г монометилового эфира и 15 мл 8%-ного раствора едкого натра, нагретым до $60-65^\circ$, приливают при постоянном размешивании 3 мл диметилсульфата. Когда среда станет кислой, попеременно, небольшими пор-

циями, приливают при этой же температуре в течение 15 мин. еще 15 мл 8%-ного раствора едкого натра и 3,5 мл диметилсульфата. Образовавшееся масло, затвердевающее по охлаждению (вес 0,5 г), дважды кристаллизуют из спирта. Темп. пл. 183°.

Д и м е т и л о в ы й э ф и р. Темп. пл. 183°. Шестигранные пластинки (из спирта). Очень трудно растворим в холодном спирте и несколько лучше в горячем. Получается при метилировании μ -труксиновой кислоты диметилсульфатом в присутствии щелочи в условиях метилирования диметилсульфатом монометилового эфира (см. выше). Другой способ описан в одном из предыдущих сообщений ⁽²⁾.

И з о м е р и з а ц и я μ -т р у к с и н о в о й к и с л о т ы и е е п р о и з в о д н ы х. Изомеризация μ -труксиновой кислоты в присутствии соляной кислоты и изомеризация ее диметилового эфира при нагревании описаны ранее ⁽²⁾.

а) 0,8 г μ -труксиновой кислоты нагревают в узкой пробирке 1 час при 240—245° и частично закристаллизовавшуюся при охлаждении массу несколько раз кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Вес 0,3 г. Получившаяся ω -труксиновая кислота плавится при 245°.

б) Растворяют 0,02 г металлического натрия в 5 мл абсолютного метилового спирта, прибавляют 0,25 г монохлорида μ -труксиновой кислоты и кипятят 15 мин. Сильно разводят водой. Выпадает белая, медленно кристаллизующаяся эмульсия. Кристаллизуют из небольшого количества метилового спирта. Вес 0,17 г. Получившийся метиловый эфир ω -труксиновой кислоты плавится при 133°.

в) При кипячении моно- или диметилового эфиров, монохлорида или моноанилида μ -труксиновой кислоты с 5—10%-ными растворами едкого натра до полного растворения осадков после подкисления выпадает смесь μ - и ω -труксиновой кислот, которую разделяют дробной кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты.

ω -т р у к с и н о в а я к и с л о т а, как значительно более трудно растворимая, выпадает первой. Кристаллы ромбической формы. Плавится при 245°. В отличие от μ -труксиновой кислоты практически не растворима в воде и эфире. Не растворяется в ароматических углеводородах даже при кипячении. В водном растворе соды или концентрированном растворе аммиака растворяется лишь при нагревании. Но при упаривании полученного раствора аммонийной соли по мере понижения концентрации аммиака происходит полный ее гидролиз, причем кислота целиком выпадает обратно [подробнее о свойствах ω -труксиновой кислоты см. ⁽³⁾].

Поступило
12 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ ДАН, XXIX, № 3, 200 (1940). ² ЖОХ, IX, 491 (1939); ДАН, XXIV, 768 (1939). ³ ЖОХ (печатается).