

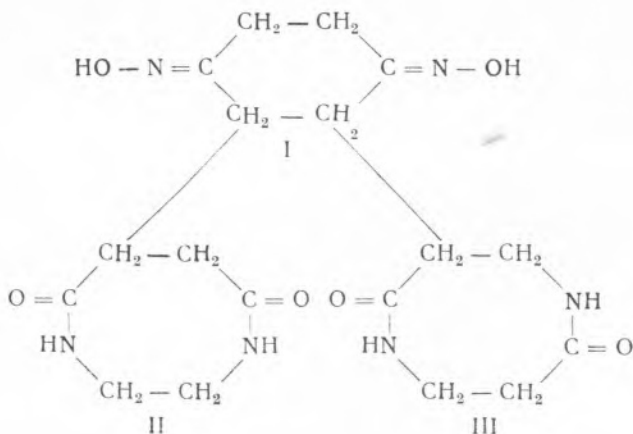
Член-корреспондент АН СССР И. Л. КНУНЯНЦ
и Б. П. ФАБРИЧНЫЙ

ПЕРЕГРУППИРОВКА ОКСИМОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИОКСИМА ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА-(1,4)

Бекмановская перегруппировка диоксимов циклических дикетонов представляет значительный интерес, так как в зависимости от порядка перегруппировки из диоксимов могут образовываться аминокислоты или диамины и дикарбоновые кислоты. Перегруппировка диоксимов ранее изучалась лишь на оксимах некоторых хинонов. Описан⁽¹⁾ только один случай перегруппировки диоксима алициклического дикетона с удаленными карбонильными группами, однако строение полученного ди-изоксима авторам исследования установить не удалось и порядок перегруппировки диоксимов алициклических дикетонов оставался неизвестным.

Для выяснения этого вопроса в настоящей работе была произведена перегруппировка диоксима простейшего алициклического дикетона — циклогександиона-(1,4). Пространственная конфигурация диоксима (I) не установлена, диоксим не имеет характерной точки плавления и плавится с разложением, поэтому не исключалась возможность того, что он является смесью син- и анти-диоксимов, перегруппировка которых может вести к образованию двух изомерных лактамов (ди-изоксимов (II) и (III)).

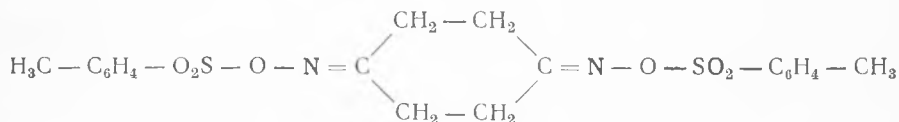


Получение этих ди-изоксимов имело бы самостоятельное значение для определения пространственной конфигурации диоксима циклогександиона-(1,4).

Попытка перегруппировать диоксим (I) нагреванием с 80% серной кислотой не привела к получению продуктов, которые могли бы быть очищены и идентифицированы.

При перегруппировке β -тетралоноксима (2) успех был достигнут применением *n*-толуолсульфохлорида; изучение изомеризирующего действия этого реагента на диоксими алициклических diketонов представляло значительный интерес.

Действием *n*-толуолсульфохлорида на охлажденный раствор диоксима циклогександиона-(1,4) в пиридине удалось получить „диэфир“ этого диоксима (IV):



IV

Перегруппировка „диэфира“ (IV) производилась нагреванием с метиловым спиртом в запаянной ампуле. Из продуктов перегруппировки удалось выделить ди-пара-толуолсульфонат этилендиамина и янтарную кислоту, т. е. продукты гидролиза ди-изоксима (II).

Выделение продукта гидролиза ди-изоксима (III) — β -аминопропионовой кислоты — было осуществлено с помощью нитрациловой кислоты, количественно осаждающей β -аланин (3). Предварительные опыты показали, что этилендиамин также осаждается нитраниловой кислотой.

Полученная смесь нитранилатов превращалась в хлориды пропусанием сухого хлористого водорода в суспензию нитранилатов в этилацетате. Контрольный опыт показал, что в этих условиях хлоридат этилендиамина выпадает с почти количественным выходом, а хлоридат β -аминопропионовой кислоты переходит в раствор. Хлоридат этилендиамина отделялся фильтрованием, из фильтрата был выделен хлоридат β -аланина.

Приведенные данные показывают, что перегруппировкой диоксимо алициклических diketонов могут быть получены аминокислоты, диамины и дикарбоновые кислоты. Получение этилендиамина, янтарной кислоты и β -аланина свидетельствует о существовании двух стереоизомерных форм диоксима циклогександиона-(1,4).

Экспериментальная часть

n-толуолсульфонат диоксима циклогександиона-(1,4). 7 г диоксима циклогександиона-(1,4) растворялись в 50 мл сухого пиридина. Раствор прибавлялся по каплям к раствору 21 г *n*-толуолсульфохлорида в 35 мл сухого пиридина, охлажденному до -8° (избыток *n*-толуолсульфохлорида составляет 10%); при прибавлении раствора диоксима поддерживалась температура не выше -4° .

Реакционная масса оставлялась на ночь при температуре около 0° , после этого она почти полностью затвердевала. Кристаллическая масса прибавлялась небольшими порциями к 350 мл ледяной воды. Выпавшее вещество отсасывалось и промывалось водой, а затем метиловым спиртом и эфиром. После высушивания в вакуум-эксикаторе над серной кислотой получено 20,8 г ди-пара-толуолсульфоната диоксима циклогександиона-(1,4). Вещество, очищенное переосаждением

водой из пиридина, плавилось при 140°; оно нерастворимо в холодном этиловом и метиловом спирте и заметно растворимо в горячем ацетоне.

Найдено %: N 6,43
C₂₀H₂₂O₆N₂S₂. Вычислено %: N 6,22

Перегруппировка ди-пара-толуолсульфоната диоксима циклогександиона-(1,4). „Диэфир“ (IV) нагревался с абсолютным метиловым спиртом в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 90 мин. „Диэфир“ при этом полностью растворялся. Для выделения янтарной кислоты раствор, полученный после перегруппировки 13 г диоксима, фильтровался и от него отгонялся метанол. К темному маслообразному остатку добавлялось 60 мл концентрированной соляной кислоты, раствор нагревался с обратным холодильником в течение 3 час. и фильтровался. Фильтрат упаривался на водяной бане и остаток растворялся в 100 мл воды; раствор многократно экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные экстракты сушили прокаленным сульфатом магния. Эфир отгонялся, остаток перекристаллизовывался из воды (с углем). Получено 0,30 г вещества, плавившегося при 181—183°, смешанная проба с янтарной кислотой плавилась при этой же температуре.

Этилендиамин и β-аланин выделялись с помощью нитраниловой кислоты.

Перегруппировке подвергалось 15 г „диэфира“. К остатку, полученному после удаления метилового спирта, добавлялось 60 мл воды и 6 г *n*-толуолсульфокислоты. Раствор нагревался с обратным холодильником в течение 5 час. Вода отгонялась в вакууме, остаток растворялся в 50 мл метанола. К профильтрованному раствору прибавлялся раствор 11,2 г нитраниловой кислоты в 30 мл метилового спирта, выпавший осадок отсасывался и промывался метанолом. После высушивания в вакуум-эксикаторе над серной кислотой получено 6,43 г светложелтого вещества, которое при нагревании разлагалось, не плавясь. Анализ показал, что полученное вещество являлось смесью нитранилатов этилендиамина и β-аланина.

5 г тщательно измельченной смеси нитранилатов, помещенные в круглодонную колбу с обратным холодильником, покрывались 75 мл сухого уксусноэтилового эфира. В колбу пропускался в течение 2 час. сухой хлористый водород. Нерастворившееся вещество собиралось на стеклянном фильтре и промывалось сухим уксусноэтиловым эфиром. После высушивания было получено 0,58 г почти бесцветного кристаллического вещества, которое при нагревании разлагалось, не плавясь. При добавлении насыщенного раствора пикриновой кислоты к водному раствору полученного вещества выпадал осадок, который после перекристаллизации из воды плавился с разложением при 232—234°. Смешанная проба с пикратом этилендиамина депрессии не показала.

Контрольный опыт подтвердил, что нитранилат этилендиамина превращается в хлоргидрат почти количественно, из этого следует, что смесь нитранилатов на 23,4% состояла из нитранилата этилендиамина.

К фильтрату, полученному после отделения хлоргидрата этилендиамина, добавлялось 130 мл воды. Нитраниловая кислота экстрагировалась сначала уксусноэтиловым эфиром, а затем изоамиловым спиртом до тех пор, пока экстракт не остался бесцветным. Раствор нагревался с активированным углем, фильтрат выпаривался на водяной бане, остаток сушился в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Вес остатка 1,74 г. После двухкратной кристаллизации из сухого изопропилового спирта получено бесцветное кристаллическое

вещество, плавившееся при 118—120°. Смешанная проба с хлоридом β -аланина не показала депрессии точки плавления.

Найдено %: N 11,68; Cl' 28,84
 $C_3H_8O_2NCl$. Вычислено %: N 11,42; Cl' 28,25

Поступило
20 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Z. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin and H. Воескенген, *Helvetica Chim. Acta*, **16**, 1323 (1933). ² И. Л. Кнунянц и Б. П. Фабричный, *ДАН*, **68**, № 3 (1949). ³ В. Müller, *Zs. f. Physiolog. Chem. (Hoppe — Seyler)*, **268**, 245 (1941).