

С. И. ЛУРЬЕ и Р. Г. ВДОВИНА

ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ В РЯДУ ОКСАЗОЛОНОВ (АЗЛАКТОНОВ)

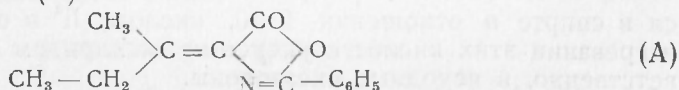
(Представлено академиком В. М. Родионовым 3 V 1951)

Исследователи, изучавшие реакцию конденсации кетонов с гиппуровой кислотой, пришли к выводу⁽¹⁾, что некоторые кетоны, в том числе и метилэтилкетон, не реагируют с гиппуровой кислотой. Вместо ожидаемых оксазолонов они получили соединение с т. пл. 138°, с эмпирической формулой $(C_9H_7O_2N)_x$, оказавшееся продуктом конденсации молекул гиппуровой кислоты.

Однако нами при конденсации метилэтилкетона с гиппуровой кислотой вместо соединения с т. пл. 138° было получено красновато-желтое масло, превращающееся при стоянии в кристаллы с т. пл. 33—37°. Эмпирическая формула этого вещества $C_{13}H_{13}O_2N$. Предположив, что это вещество есть искомый оксазолон (А), мы решили получить производные, характерные для соединений этой группы.

При нагревании со щелочью, анилином были получены, соответственно: кислота с эмпирической формулой $C_{13}H_{15}O_3N$ и анирид этой кислоты с формулой $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Восстановлением нашего соединения в спиртовой среде водородом в присутствии пиррофорного никеля была получена α -амино- β -метилвалериановая кислота (изолейцин).

Получение этих производных подтвердило наше предположение о том, что продукт конденсации метилэтилкетона с гиппуровой кислотой с эмпирической формулой $C_{13}H_{13}O_2N$ является 2-фенил-4-изобутилиден-5-оксазолоном (А):



Дальнейшее исследование оксазолона с т. пл. 33—37° показало, что он является смесью двух геометрических изомеров. Выделить оба изомера оказалось возможным при омылении оксазолона щелочью, взятой в количестве меньшем, чем требуется по теории. В этих условиях часть продукта омыляется и переходит в раствор, а часть, неомыленная, остается в виде масла, которое быстро по охлаждению закристаллизовывается.

Из щелочного раствора после его подкисления соляной кислотой выделяют N-бензоиламино- β -метил- β -этилакриловую кислоту, которая при нагревании с уксусным ангидридом превращается в 2-фенил-4-изобутилиден-5-оксазолон с т. пл. 52—54°. Этот оксазолон мы обозначили как изомер I.

Из кристаллического неомыленного остатка после многократной кристаллизации из 70% спирта было получено белое кристаллическое соединение с т. пл. 63—64°. Анализ и свойства этого соединения соответствовали 2-фенил-4-изобутилиден-5-оксазолону, который был

обозначен нами как изомер II. Точка плавления смешанной пробы изомеров I и II 33—37°.

Казалось интересным более детально охарактеризовать полученные изомеры. С этой целью были сняты спектры их поглощения в ультрафиолетовой области и получены некоторые их производные.

Спектры поглощения изомеров I и II отличаются интенсивностью поглощения.

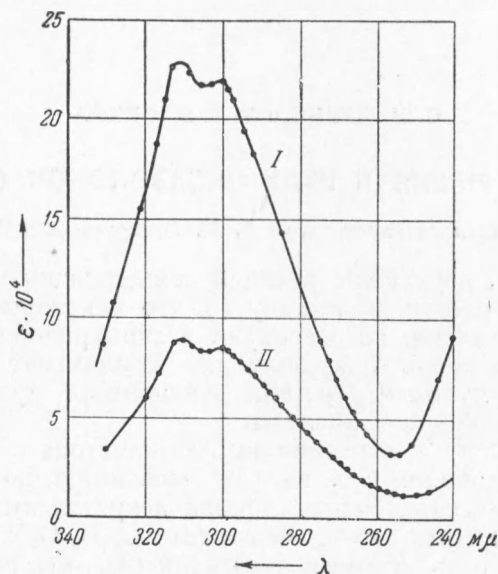
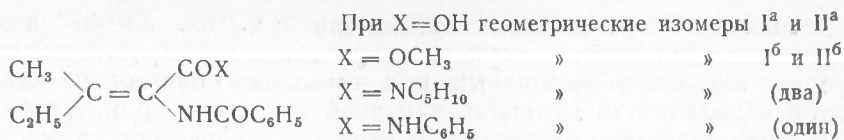


Рис. 1. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области 2-фенил-4-изобутилен-5-оксазолон. I—изомер I с т. пл. 52—54°; II—изомер II с т. пл. 63—64° (снято в спирте)

Максимумы их спектров поглощения почти совпадают (см. рис. 1).

Омыление оксазолонов I и II щелочью приводит к образованию двух изомерных кислот I^a и II^a. Эти кислоты отличаются точками плавления и разной растворимостью в спирте; кислота I^a растворяется в спирте в отношении 1:40, кислота II^a в отношении 1:10. При нагревании этих кислот с уксусным ангидридом они переходят, соответственно, в исходные оксазолон.



С метиловым спиртом в присутствии незначительного количества метилата натрия оксазолон I и II дают эфиры N-бензоиламино-β-метил-β-этилакриловой кислоты I^b и II^b. С пиперидином получено два пиперидида N-бензоиламино-β-метил-β-этилакриловой кислоты, но установить, какой из этих пиперидидов соответствует оксазолону I и какой оксазолону II, нам не удалось. С анилином был получен один изомер анилида N-бензоиламино-β-метил-β-этилакриловой кислоты.

Способность геометрических изомеров в присутствии органических оснований изомеризоваться⁽³⁾ является, повидимому, причиной получения только одного изомера анилида N-бензоиламино-β-метил-β-этил-

акриловой кислоты и двух изомерных пиперидидов той же кислоты из каждого геометрического изомера оксазолон.

В табл 1 приведены температура плавления 2-фенил-4-изобутилен-5-оксазолонов I и II и некоторых их производных.

Таблица 1

	Формула	Т. пл. окса- золона I и его произ- водных в °	Т. пл. окса- золона II и его про- изводных в °	Т. пл. сме- шанных проб гео- метриче- ских изоме- ров в °
2-фенил-4-изобутилен- 5-оксазолон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	52—54	63—64	33—37
N-бензоиламино-β-метил-β-этилакриловая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	223—224	200—204	198—200
Метиловый эфир N-бен- зоиламино-β-метил-β-этил- акриловой кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	155—156	138—139	121—125
Пиперидид N-бензоил- амино-β-метил-β-этил- акриловой кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CONC}_6\text{H}_{11} \\ \diagdown \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	141—143 178—179		134—140
Анилд N-бензоил-ами- но-β-метил-β-этилакри- ловой кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	254—255		

Спектры поглощения сняты X. М. Равикович, которой приносим свою благодарность.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
20 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Boekelheide u. L. M. Schramm, *Org. Chem.*, **14**, 298 (1949).
² H. E. Carter and C. M. Stevens, *Biol. Chem.*, **133**, 117 (1940). ³ D. K. Barnes, E. Campaigne and R. L. Shriner, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1769 (1948). ⁴ S. Larsen and J. Bernstein, *ibid.*, **72**, 4447 (1950).