

С. И. ЛУРЬЕ и Г. А. РАВДЕЛЬ

**ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗОМЕРЫ
2-ФЕНИЛ-4-ЭТОКСИЭТИЛИДЕН-5-ОКСАЗОЛОНА**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 5 I 1952)

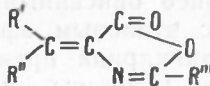
При нагревании этилового эфира ортоуксусной кислоты с гиппуровой кислотой был получен 2-фенил-4-этоксидэтилиден-5-оксазолон с т. пл. 113° (1).

Нами при проведении этой реакции было получено два соединения с одной и той же эмпирической формулой $C_{13}H_{13}O_3N$: одно с т. пл. 112—113°, другое с т. пл. 136—138°. Смешанная проба обоих соединений плавится при 94—97°.

Оба соединения растворяются в пиридине; соединение с т. пл. 136—138° при 24-часовом стоянии в пиридиновом растворе переходит в соединение с т. пл. 112—113°. Оба соединения растворяются в соляной кислоте уд. в. 1,2 при 30—40°, но из раствора после охлаждения выпадает не исходный продукт, а известный 2-фенил-4-оксиэтилиден-5-оксазолон.

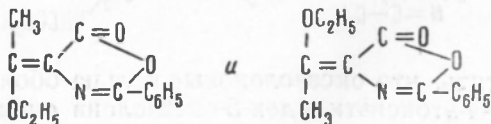
Последний получается и при нагревании обоих соединений с 2% раствором щелочи. При нагревании с 0,5 N соляной кислотой оба соединения переходят в N-бензоиламиноацетон.

Исследование спектров поглощения в ультрафиолетовой области показало, что оба соединения имеют спектр поглощения, характерный для оксазолонов следующего типа (2):



Между собой спектры поглощения обоих соединений отличаются: в спиртовом растворе — положением максимума поглощения (рис. 1, А), а в растворе диоксана — по интенсивности поглощения (рис. 1, Б).

Эти данные свидетельствуют о том, что при конденсации этилового эфира ортоуксусной кислоты с гиппуровой кислотой образуются два геометрические изомера 2-фенил-4-этоксидэтилиден-5-оксазолон:



Геометрический изомер 2-фенил-4-этоксидэтилиден-5-оксазолон с

т. пл. 112—113° нами обозначен как изомер 1, а изомер с т. пл. 136—138° — как изомер 2.

Геометрические изомеры 2-фенил-4-этоксиэтилиден-5-оксазолон были получены нами при нагревании этилового эфира ортоуксусной кислоты с гиппуровой кислотой в присутствии уксусного ангидрида при 140—150°. Такой же результат нами был получен при конденсации этилового эфира ортоуксусной кислоты с гиппуровой кислотой в присутствии уксусного ангидрида и поташа при температуре не выше 37—38°.

Изучение реакции конденсации этилового эфира ортоуксусной кислоты с гиппуровой кислотой показало, что эта реакция протекает

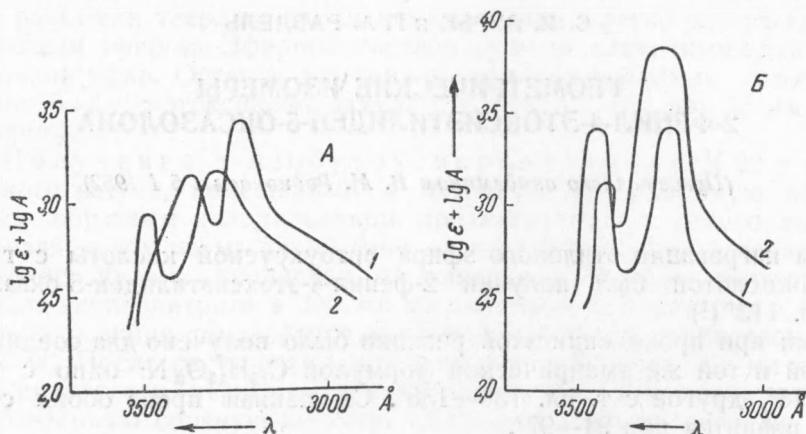
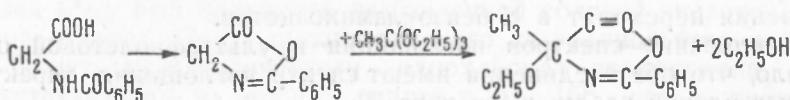


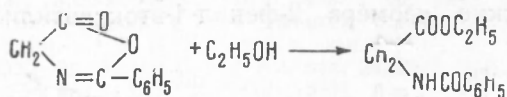
Рис. 1. Спектр поглощения в ультрафиолетовой области 2-фенил-4-этоксиэтилиден-5-оксазолон: А — в спирте, Б — в диоксане. 1 — изомер 1 с т. пл. 112—113°, 2 — изомер 2 с т. пл. 136—138°. Кварцевый спектрограф Хильгера; средняя дисперсия; лампа водородная

в две стадии: вначале образуется при взаимодействии гиппуровой кислоты



с уксусным ангидридом ранее описанный 2-фенил-5-оксазолон, который при нагревании его с этиловым эфиром ортоуксусной кислоты в присутствии уксусного ангидрида превращается затем в 2-фенил-4-этоксиэтилиден-5-оксазолон (изомеры 1 и 2).

В качестве побочного продукта при реакции конденсации этилового эфира ортоуксусной кислоты с гиппуровой кислотой получается этиловый эфир гиппуровой кислоты за счет выделяющегося во время реакции спирта и имеющегося в реакционной смеси 2-фенил-5-оксазолон

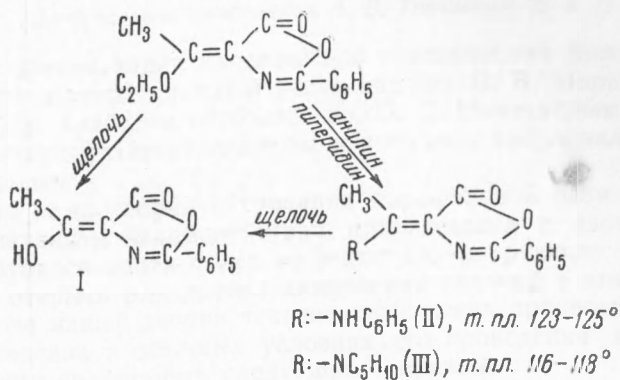


Следует отметить, что оксазолоновые кольца обоих геометрических изомеров 2-фенил-4-этоксиэтилиден-5-оксазолон очень устойчивы. Как выше было указано при взаимодействии этих оксазолонов с соляной кислотой и со щелочью в определенных условиях омыляется только

этокси-группа, а оксазолоновые кольца не размыкаются, что приводит к образованию 2-фенил-4-оксиэтилиден-5-оксазолон.

Также при взаимодействии изомеров 1 и 2 с анилином и пиперидином с основаниями реагирует этокси-группа, а не оксазолоновое кольцо, и поэтому получаются, соответственно, 2-фенил-4-фениламиноэтилиден-5-оксазолон (II) и 2-фенил-4-пиперидилэтилиден-5-оксазолон (III), но не анирид (пиперидид) соответствующей кислоты. При менении избытка основания не изменяет направления реакции. Не происходит размыкания оксазолонового кольца 2-фенил-4-этоксиэтилиден-5-оксазолон и при стоянии в спиртовом растворе, в котором имеются следы алкоголята натрия (ср. (2)).

Оксазолоновое кольцо соединений II и III также устойчиво по отношению к щелочам. При кипячении с 2% раствором едкого натра оба вещества переходят только в 2-фенил-4-оксиэтилиден-5-оксазолон.



Спектры поглощения в ультрафиолетовой области были сняты Х. М. Равикович, которой приносим благодарность.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
5 I 1952.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Brit. Pat. 633736 (С. А. 44, 7175 d, (1950)). ² С. И. Лурье, С. М. Маамиофе и Х. М. Равикович, ЖОХ, 21, 1308 (1951).