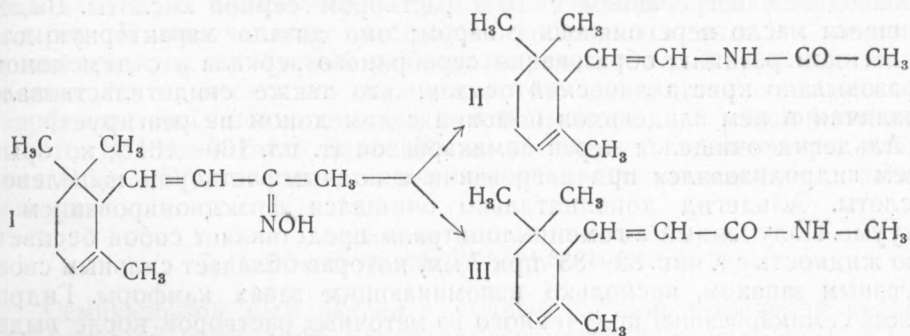


Член-корреспондент АН СССР И. Л. КНУНЯНЦ и Б. П. ФАБРИЧНЫЙ

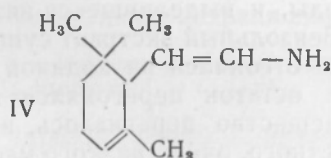
**БЕКМАНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА. ПЕРЕГРУППИРОВКА  
ОКСИМА  $\alpha$ -ИОНОНА**

При бекмановской перегруппировке оксима  $\alpha$ -ионона I возможно образование двух изомерных замещенных амидов II и III:

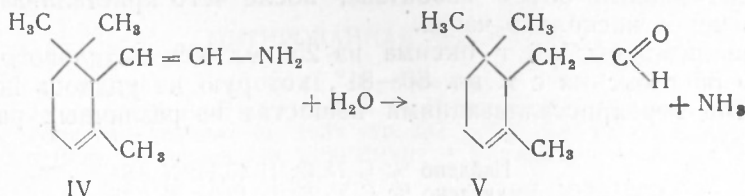


Однако, исходя из общих закономерностей перегруппировки оксимов кетонов, содержащих метильную группу рядом с карбонильным углеродным атомом, сформулированных ранее <sup>(1)</sup>, следовало ожидать, что при перегруппировке оксима  $\alpha$ -ионона главным образом будет образовываться замещенный амид II. Опыт подтвердил предположение.

Бекмановской перегруппировкой оксима  $\alpha$ -ионона был получен амид II, при гидролизе которого образовывался ненасыщенный амин IV, содержащий аминогруппу при атоме углерода, соединенном двойной связью.



Такие амины, как правило, неустойчивы; при гидролизе они легко отщепляют аммиак и превращаются в альдегиды. В соответствии с этим при гидролизе амида II был получен ранее неизвестный  $\alpha$ -гомоциклоцитраль V.



Таким образом, бекмановская перегруппировка оксимов кетонов, содержащих карбонильную группу рядом с двойной связью, приводит к получению альдегидов, содержащих на два углеродных атома меньше, чем исходный кетон. Тем самым открывается возможность синтеза новых альдегидов, получение которых иными путями затруднено.

$\alpha$ -ион, применявшийся для оксимирования, был получен разделением смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -ионов (парфюмерного иона) по несколько видоизмененному способу (2). Его константы отвечали описанным в литературе (3). Оксимирование  $\alpha$ -иона привело к получению оксима I с выходом до 95,5% от теоретически возможного. После многократной кристаллизации из различных растворителей оксим имел постоянную т. пл. 81°. Эта температура не совпадает с описанной (4) (89—90°); однако элементарный анализ показал, что вещество являлось чистым.

Наилучшие результаты при перегруппировке были достигнуты действием на оксим пятихлористого фосфора в хлороформе; применение других растворителей (бензола, петролейного эфира) приводит к понижению выхода.

Продукт перегруппировки был получен в виде густого масла, не закристаллизовавшегося при длительном охлаждении; его гидролиз производился нагреванием с 10% раствором серной кислоты. Выделившееся масло перегонялось с паром; оно давало характерную для альдегидов реакцию образования серебряного зеркала и с димедоном образовывало кристаллический осадок, что также свидетельствовало о наличии в нем альдегидов ( $\alpha$ -ион с димедоном не реагирует).

Альдегид очищался через семикарбазон (т. пл. 160—161°), который затем гидролизовался при нагревании с водным раствором щавелевой кислоты. Альдегид дополнительно очищался фракционированием в вакууме. Полученный  $\alpha$ -гомоциклоцитраль представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 82—83° при 7 мм, которая обладает сильным своеобразным запахом, несколько напоминающим запах камфоры. Гидролизом семикарбазона, полученного из маточных растворов после выделения семикарбазона  $\alpha$ -гомоциклоцитраля, был получен  $\alpha$ -ион.

### Экспериментальная часть

**Оксим  $\alpha$ -иона.** К водно-спиртовому раствору основания гидроксилamina, приготовленного из 34,4 г сернокислого гидроксилamina, 23,2 г едкого кали, 80 мл воды и 350 мл спирта, прибавлялось 64 г  $\alpha$ -иона ( $d_4^{20}$  0,929,  $n_D^{20}$  1,499). Раствор нагревался с обратным холодильником в течение 1 часа и спирт отгонялся на водяной бане. К остатку прибавлялось 150 мл воды, и выделившееся вязкое масло экстрагировалось 150 мл бензола. Бензольный экстракт сушился безводным сернокислым магнием, бензол отгонялся на водяной бане (под конец при пониженном давлении) остаток перегонялся в вакууме. При 8 мм остаточного давления вещество перегналось в пределах 147—151° в виде совершенно бесцветного, очень вязкого масла, которое полностью закристаллизовалось через несколько часов. Выход 95,5% от теоретического (65,7 г). Т. пл. 74—78°.

В ряде случаев масло, полученное при перегонке, не закристаллизовывалось даже при длительном охлаждении. В этих случаях к маслу добавлялся равный объем изооктана, после чего кристаллизация начиналась через несколько часов.

Кристаллизацией 106 г оксима из 250 мл 90% метилового спирта получено 89 г оксима с т. пл. 80—81°, которую не удалось повысить повторными перекристаллизациями вещества из различных растворителей.

Найдено %: С 75,42; Н 10,46; N 6,83  
C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ON. Вычислено %: С 75,25; Н 10,27; N 6,75

Хлоргидрат оксима  $\alpha$ -иона плавится при 116—117°.

Перегруппировка оксима  $\alpha$ -иона. 41,4 г оксима растворились в 500 мл сухого хлороформа, раствор охлаждался до 5° и к нему постепенно прибавлялось 42,0 г пятихлористого фосфора. Прибавление велось с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 10°. После этого раствор оставлялся на 1 час при комнатной температуре, а затем выливался в 500 мл холодной воды. К смеси осторожно прибавлялась сода до слабо щелочной реакции по фенолфталеину. Нижний слой отделялся, промывался водой до нейтральной реакции и сушился безводным сернокислым магнием. Хлороформ отгонялся на водяной бане; под конец — в вакууме. К остатку (41,6 г) прибавлялось 200 мл 10% раствора серной кислоты и реакционная масса нагревалась с обратным холодильником в течение 2 час. Темное масло экстрагировалось бензолом, экстракт промывался водой и сушился безводным сернокислым магнием. Бензол отгонялся на водяной бане, остаток перегонялся в вакууме. В пределах 91—118° (при 10 мм) перегналось 18,0 г бесцветного масла.

Получение семикарбазона  $\alpha$ -гомоциклоцитрала. К 10,5 г масла прибавлялся раствор 11,0 г солянокислого семикарбазида и 17 г безводного уксуснокислого натрия в 100 мл этилового спирта. К полученному раствору прибавлялась вода до появления устойчивой мути. Мутный раствор нагревался до 70°, фильтровался и оставлялся на несколько часов при температуре около 0°. Вес семикарбазона, высушенного в вакуум-эксикаторе над серной кислотой, 10,2 г. Вещество было доведено до постоянной температуры плавления (160—161°) последовательными перекристаллизациями из этилового спирта.

Найдено %: С 64,18; Н 9,56; N 18,93  
C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>. Вычислено %: С 64,57; Н 9,42; N 18,83

Семикарбазон был внесен в водный раствор шавелевой кислоты, из которого свободный альдегид отгонялся с паром. Из 32 г семикарбазона было получено 13,8 г альдегида, который был перегнан в вакууме. Т. кип. 79—83° (при 7 мм). Содержание альдегида во фракции, кипевшей при 82—83°, 98,7%;  $d_4^{20}$  0,9372;  $n_D^{20}$  1,4805. Для C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O  $MR_D$  50,44.

Найдено %: С 79,45; Н 11,6  
C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Вычислено %: С 79,42; Н 10,92;  $MR_D$  50,34

Чистый  $\alpha$ -гомоциклоцитраль представляет собой бесцветное масло с сильным запахом, несколько напоминающим запах камфоры. Димедоновое производное  $\alpha$ -гомоциклоцитрала плавится при 155—156°.

Найдено %: С 76,48; 76,61; Н 9,44; 9,56  
C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 75,61; Н 9,41

2,4-динитрофенилгидразон  $\alpha$ -гомоциклоцитрала имеет т. пл. 134,5°.

Найдено %: С 58,61; Н 6,66; N 16,14  
C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено %: С 58,92; Н 6,35; N 16,17.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
2 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Л. Кнунянц и Б. П. Фабричный, Усп. хим., 18, 633 (1949).  
<sup>2</sup> Л. Я. Брюсова, Т. А. Дильман, Е. И. Новгородская и О. М. Хольмер, Синтезы душистых веществ, М., 1939, стр. 237. <sup>3</sup> K. Seitz, Hs. N. Gunthard u. O. Jeger, Helv. Chim. Acta, 33, 2199 (1950). <sup>4</sup> Tiemann, Ber., 31, 875 (1898).