

В. Ф. МАРТЫНОВ

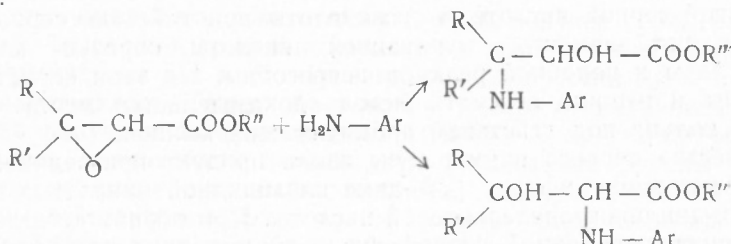
**РЕАКЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ
С ГЛИЦИДНЫМИ КИСЛОТАМИ, СИНТЕЗ ГОМОЛОГОВ ИНДОЛА**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 16 II 1953)

Глицидные кислоты, благодаря своим интересным химическим свойствам, уже со времени их открытия Меликовым (1) привлекают внимание химиков, однако нельзя сказать, чтобы их свойства в настоящее время были хорошо исследованы.

Один из основных вопросов химии этих соединений — место разрыва окисного кольца под действием веществ, содержащих подвижной атом водорода, во многих случаях совершенно не выяснен или крайне запутан. Таким именно запутанным вопросом является реакция взаимодействия глицидных кислот с ароматическими аминами.

Известно, что в этом случае реакция может идти по двум направлениям:

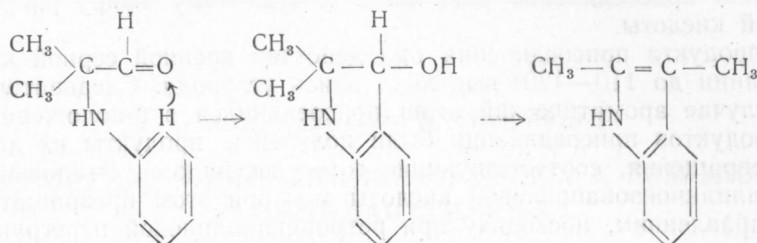


Часть авторов считает, что ароматические амины, подобно аммиаку и жирным аминам, взаимодействуя с глицидными кислотами, разрывают окисное кольцо со стороны β-углеродного атома образуя N-замещенные α-окси-β-аминокислот. Другие же (их большинство) полагают, что ароматические амины ведут себя отлично от аммиака и жирных аминов. Они считают, что ароматические амины, действуя на глицидные кислоты, разрывают окисное кольцо со стороны α-углеродного атома, образуя N-замещенные α-амино-β-оксикислот.

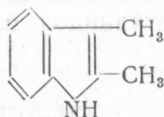
В отношении действия аммиака и жирных аминов и те и другие стоят на одной точке зрения, и это, видимо, соответствует истине. Таким образом, вопрос о строении продуктов присоединения ароматических аминов к глицидным кислотам, является в настоящее время спорным.

Так, в патенте (2) продуктам присоединения анилина и метиланилина к этиловому эфиру β, β'-диметилглицидной кислоты придается формула α-окси-β-анилинометиланилиноизовалерьяновой кислоты. В статье же Шика (3), обобщающей результаты патентных работ, для этих же самых соединений даются совершенно другие формулы, именно β-окси-α-анилинометиланилиноизовалерьяновой кислоты. Из данных Шика получается, что аммиак и жирные амины с одной стороны и ароматические

дегида. Единственным возможным объяснением этих фактов было предположение, что образующийся аминокальдегид в условиях реакции претерпевает дальнейшее превращение. Возможным продуктом такого превращения мог быть 2,3-диметилиндол, который мог образоваться за счет конденсации альдегидной группы с ароматическим ядром. Такой переход можно было объяснить, если предположить, что вслед за конденсацией идет ретропинаколиновая перегруппировка:



или



Подобное предположение оправдалось дальнейшим ходом доказательства полученного нами продукта. Температура плавления его соответствовала литературным данным для 2,3-диметилиндола. Были получены пикрат и молекулярное соединение с тринитротолуолом, температура плавления которых также отвечала соответствующим производным 2,3-диметилиндола.

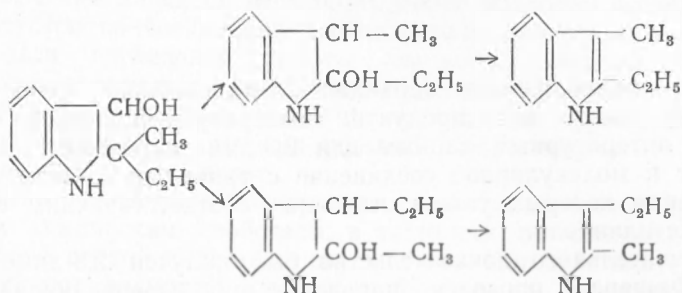
Для окончательного доказательства был получен 2,3-диметилиндол по методу Фишера и проведено плавление проб смешения как самого 2,3-диметилиндола, так и его производных. Депрессии ни в одном случае не наблюдалось. Таким образом, мы вместо α -анилиноизомасляного альдегида получили 2,3-диметилиндол. Однако в других случаях, когда исключалась возможность конденсации альдегидной группы с углеводородным остатком при азоте, например в случае замены арила на алкил, мы действительно получали соответствующий альдегид. Так, подвергая действию концентрированной серной кислоты при 170—175° амид α -окси- β -циклогексиламиноизовалерьяновой кислоты, мы получили с 50% выходом альдегид α -циклогексиламиноизомасляный.

В дальнейшем мы исследовали взаимодействие этилового эфира диметилглицидной кислоты с различными ароматическими аминами. Были получены продукты присоединения с *o*- и *n*-толуидинами, с β -нафтиламином и α -аминопиридином. Присоединение всех указанных ароматических аминов, за исключением *o*-толуидина, идет легко, образуются соответствующие продукты присоединения с выходом в 50—60%. *o*-толуидин, очевидно, в силу пространственных препятствий метильной группы, взаимодействует медленнее, и 50% выход продукта присоединения удалось получать лишь при 5-кратном увеличении времени реакции.

Всем полученным продуктам присоединения необходимо приписать формулы этилового эфира α -окси- β -ариламинов изовалерьяновой кислоты, поскольку они все при действии концентрированной серной кислоты при нагревании выделяют окись углерода. Для двух из них получены продукты их дальнейшего превращения, относящихся к классу индола. Этиловый эфир α -окси- β -(*n*-аминотоллил) изовалерьяновой кислоты превращается при этом почти количественно в 2,3,5-триметилиндол, то же имеет место и для изомерного продукта присоединения с *o*-толуидином, который превращается в 2,3,7-триметилиндол. Мы исследовали

также действие ароматических аминов (анилина) и на другие глицидные эфиры; в качестве таковых были взяты этиловые эфиры β -метил- β -этилглицидной кислоты и β, β' -диэтилглицидной кислоты. Как и следовало ожидать, увеличение объема заместителей в β -положении затрудняет присоединение амина. Для этилового эфира β -метил- β -этилглицидной кислоты удовлетворительный выход продукта присоединения (50%) был получен лишь при 50-часовом нагревании при 170—180°. Так же трудно шло присоединение анилина и к этиловому эфиру β, β' -диэтилглицидной кислоты.

Оба продукта присоединения при действии крепкой серной кислоты и нагревании до 110—120° выделяли окись углерода. Следовательно, и в этом случае ароматический амин присоединялся в β -положение. Для обоих продуктов присоединения были получены продукты их дальнейшего превращения, соответствующие гомологи индола. Этиловый эфир α -окси- β -анилиноизокапроновой кислоты мог при этом превращаться по двум направлениям, поскольку при ретропинаколиновой перегруппировке мог перескочить метильный или этильный радикал. Соответственно мог получиться 2-этил-3-метилиндол или 2-метил-3-этилиндол или же их смесь.



По нашим исследованиям, мы получили 2-метил-3-этилиндол, следовательно, при ретропинаколиновой перегруппировке изменила положение только этильная группа. Этиловый эфир α -окси- β -анилино- β, β' -диэтилпропионовой кислоты при кислотной обработке превратился в 2,3-диэтилиндол.

На основании проведенных нами исследований можно утверждать, что глицидные кислоты, не содержащие ароматических радикалов, реагируют совершенно одинаково как с жирными, так и ароматическими аминами, давая при этом производные α -окси- β -аминокислот. Таким образом, можно считать, что формулы продуктов присоединения ароматических аминов к глицидным кислотам, приписанные соответствующим соединениям, в своем большинстве неверны.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
5 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Меликов, *Вестн.*, 13, 270; 457 (1880); *ЖРФХО*, 16, 520, 530 (1884).
² Schering—Kahlbaum, *Chem. Abstr.*, 11, 573 (1933). ³ O. v. Schickh, *Вестн.*, 69, 970 (1936). ⁴ E. Fourneau, J. R. Billeter, *Bull. Soc. Chim. France*, 7, 593 (1940).