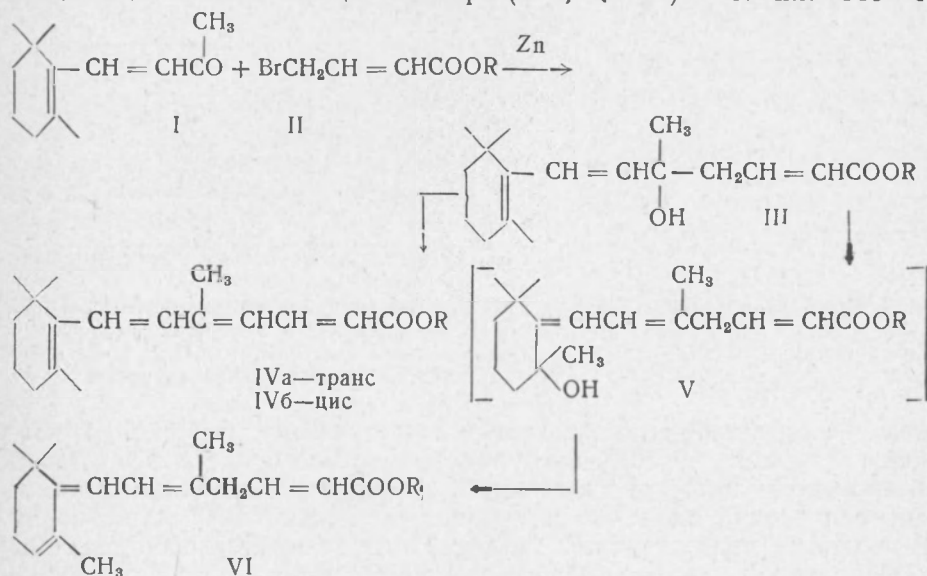


Г. И. САМОХВАЛОВ, М. А. МИРОПОЛЬСКАЯ, Л. А. ВАКУЛОВА,
Л. П. ЖУКОВА, Н. А. СЛОВООХОТОВА, В. А. МАЛЮСОВ
и Н. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

АНИОТРОПНЫЕ И ПРОТОТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 25 VI 1954)

С целью синтеза полиеновых соединений рядом исследователей изучалось взаимодействие β -иона (I) и эфиров γ -бромкротеновой кислоты (II) в бензольном растворе под влиянием металлического цинка. Реакция приводит к оксиэфиру (¹) (III) или продукту его дегидратации (IV) (²⁻⁴). Ненасыщенный эфир, собранный в узких пределах температуры кипения, обладает широкой полосой поглощения ультрафиолетового света в области 290—324 м μ . При омылении эфира получается смесь кислот в виде вязкого масла, из которого выкристаллизовывается с выходом 7—20% (⁵) на β -ион (^{4,6}) транс- β -ионлиденкротеновая кислота (IVa, R = H) с т. пл. 161,5—162,5° (⁵) и небольшое количество цис-изомера (IVб, R = H) с т. пл. 140—141°.



С целью более подробного изучения взаимодействия β -иона и эфиров γ -бромкротеновой кислоты продукт реакции был подвергнут ректификации в вакууме. Эффективность примененной ректификационной колонны при остаточном давлении 0,1 мм соответствовала 15 теоретическим тарелкам. При загрузке 85 мл было отобрано 22 фракции общим объемом 64 мл.

Фракции №№ 4—9, составляющие около 26,5% от всего количества собранных веществ, представляли β -ион, что было доказано определением показателя преломления и получением семикарбазона с т. пл. 149°.

Фракции №№ 15—22, составляющие 40% продукта ректификации, близки между собой по показателю преломления света (n_D^{20} 1,5340—1,5360). Сопоставление свойств веществ фракций

№№ 15—22 и свойств метилового эфира, полученного действием диазометана на кристаллическую β -ионолиденкротоновую кислоту (IVa, R = CH₃) показало их различие, например:

	n_D^{20}	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ м}\mu$	$E_{1\text{ см}}^{1\%}$
Метилловый эфир β -ионолиденкротоновой кислоты	—1,5956	325	1025
Вещество 17-й фракции	—1,5365	285	965

Вместо интенсивного максимума поглощения ультрафиолетового света при 325 м μ , характерного для системы четырех конъюгированных двойных связей, сопряженных с карбонильной группой, изучаемые фракции обладают максимумом поглощения при 285 м μ с различной интенсивностью. Для веществ, составляющих фракции №№ 15—22, наиболее характерным свойством явилось то, что при действии оснований одно-

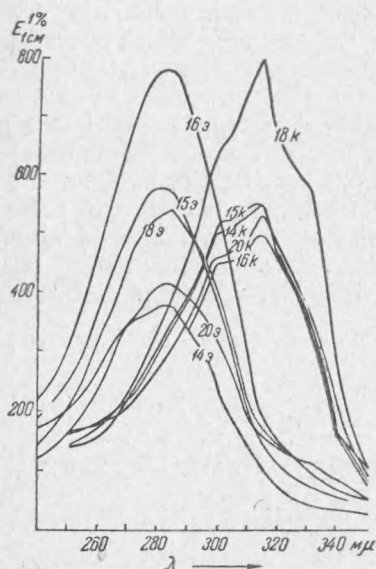


Рис. 1. Кривые поглощения ультрафиолетового света. э — эфиры различных фракций, к — соответствующие им кислоты

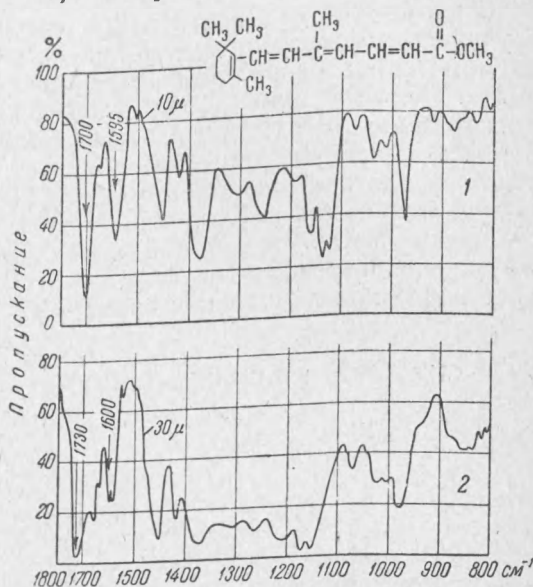


Рис. 2. Кривые пропускания инфракрасного света. 1 — метилловый эфир β -ионолиденкротоновой кислоты; 2 — метилловый эфир кислоты из легко омыляемого эфира

временно с омылением происходит и изомеризация. На рис. 1 изображены графики поглощения ультрафиолетового света эфирами и полученными из них при действии 10% спиртовой щелочи кислотами. Характерен резкий сдвиг максимумов поглощения (на 30 м μ) в сторону более длинных волн, который свидетельствует об удлинении системы конъюгированных двойных связей. Изомеризация протекает в двух направлениях. При омылении отдельных фракций №№ 15—22 оказалось, что одновременно с омылением эфира происходит изменение его структуры. В течение 5 мин. успевает омылиться лишь часть эфира, остальное же вещество превращается в более трудно омыляемое, дающее лишь при более длительном воздействии спиртовой щелочи и соответствующей обработке вязкую массу, из которой легко выкристаллизовывается β -ионолиденкротоновая кислота (IVa, R = H). Таким образом, β -ионолиденкротоновая кислота возникает лишь в процессе изомеризации под влиянием щелочи неустойчивых веществ фракций №№ 15—22.

Строение кислоты (VII), выделенной из легко омыляемого эфира, было определено следующим образом. При действии диазометана на эфирный раствор этой кислоты получается эфир, который обладает

оксиэфира (V). Однако инфракрасный спектр фракции 17 (рис. 3) говорит в пользу изомерной структуры (VIII). Это следует из того, что полоса 1715 см^{-1} может быть отнесена к $\text{C}=\text{O}$ группе, сопряженной с двумя двойными связями; полоса 1660 см^{-1} — к колебанию связей $\text{C}=\text{C}$ в системе двух сопряженных двойных связей.

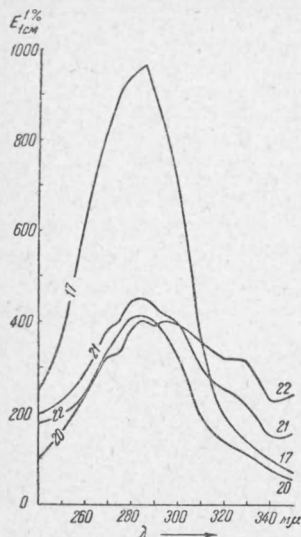


Рис. 4. Кривые поглощения ультрафиолетового света для фракций №№ 17, 20, 21, 22, полученных при ректификации продукта конденсации β -иона с этиловым эфиром γ -бромкотоновой кислоты

Фракции №№ 18—22 содержат, повидимому, смесь (VIII) и продукта дальнейшего прототропного сдвига (IX). О присутствии эфира (IX) свидетельствует дальнейший сдвиг в спектрах фракций №№ 19 и 21 полосы, соответствующей $\text{C}=\text{O}$ группе, в области частоты $1710\text{—}1705\text{ см}^{-1}$ и появление полосы $1600\text{—}1615\text{ см}^{-1}$, соответствующей $\text{C}=\text{C}$ группе в более длинной цепи сопряженных двойных связей. В пользу высказанных положений говорит снижение интенсивности поглощения ультрафиолетового света при 285 мμ веществ от 17-й к 22-й фракции с одновременным усилением поглощения в длинноволновой области, как это видно из рис. 4.

После исчерпывающего гидрирования над окисью платины и омыления все фракции дают одну и ту же пергидрокислоту, которую дает и кристаллическая β -ионолиденкротоновая кислота. Из всех образцов этой кислоты была получена псевдотиурониевая соль с т. пл. $149\text{—}149,5^\circ$; смешанные пробы не дают депрессии температуры плавления.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что при реакции β -иона и эфиров γ -бромкотоновой кислоты по Реформатскому происходит не только образование эфира окси-карбоновой кислоты (III), но одновременно и миграция гидроксила (аниотропная перегруппировка) к концу сопряженной системы с последующей дегидратацией. В результате этого образуется эфир карбоновой кислоты (VI), имеющий метиленовую группу, заключенную между системами двойных связей. При обработке спиртовой щелочью или нагревании во время ректификации смеси эфиров, получающихся в результате реакции, происходит изомеризация промежуточного эфира с миграцией водорода (прототропная перегруппировка) и удлинением цепи конъюгированных двойных связей. Прототропные перегруппировки протекают в двух направлениях, в результате чего наряду с эфирами транс- и цис- β -ионолиденкротоновых кислот образуются эфиры 5-метил-7(1'-2',6',6'-триметилциклогексен-2')-гепта-триен-3, 5, 7-карбоновой кислоты (VII) и других изомерных кислот.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминный институт

Поступило
21 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. van Dorp, J. Arens, Rec. trav. chim., 65, 338 (1946); 66, 758 (1947).
- ² J. Heilbron, E. Jones, D. O'Sullivan, J. Chem. Soc., 1946, 866. ³ P. Karrer, E. Jucker, E. Schick, Helv. Chim. Acta, 29, 1911 (1946).
- ⁴ Г. И. Самохвалов, Г. С. Гусакова, Н. А. Преображенский и др., Авт. свид. 93422 от 5 IV 1951 г.
- ⁵ Г. И. Самохвалов, М. А. Миropольская, Н. А. Преображенский и др., Витамины в теории и практике, 4, 1953.
- ⁶ H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram, Chem. Ann., 561, 18 (1948).
- ⁷ H. Huisman, A. Smit et al., Rec. trav. chim., 71, 899 (1952).
- ⁸ W. Oroshnik, A. Mebane, G. Karmas, J. Am. Chem. Soc., 74, 295 (1952); 75, 1050 (1953).
- ⁹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, 2, 1949, стр. 398.