ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

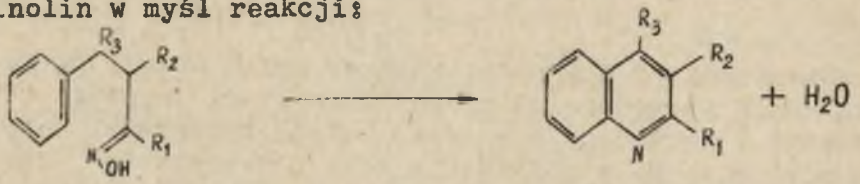
Nr 106 Chemia z.24 1964

STEFAN GOSZCZYŃSKI

Katedra Chemii Organicznej

BUDOWA PRZESTRZENNA OKSYMÓW β-FENYLO-α, β-NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH A ICH ZDOLNOŚĆ DO CYKLIZACJI DO UKŁADU CHINOLINOWEGO

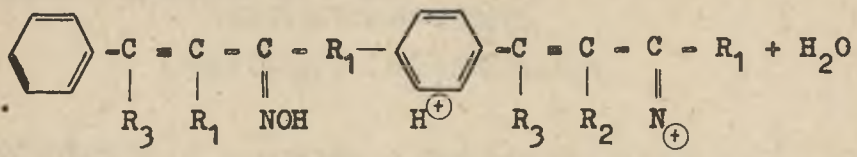
Cyklizacja oksymów β-fenylo-α, β-nienasyconych związków karbonylowych, prowadząca do otrzymania odpowiednich chinolin w myśl reakcji:



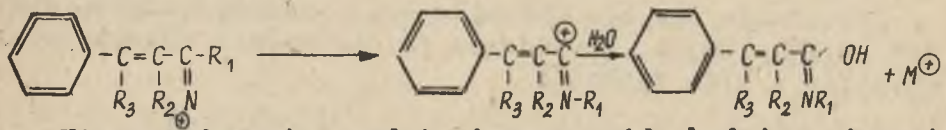
wydaje się być jedną z teoretycznie najprostszych dróg syntezy tego ważnego układu heterocyklicznego. Olbrzymia ilość prac poświęcona badaniom nad syntezą układu chinolinowego świadczy o wielkiej wadze tego problemu tak z punktu widzenia teoretycznego jak i potrzeb praktycznych. Jest rzeczą uderzającą, że reakcja cyklizacji oksymów wymienionego typu nie była nigdy przedmiotem obszerniejszych badań. W toku systematycznych studiów podjętych w Katedrze Chemii Organicznej nad możliwością syntezy rdzenia chinolinowego na drodze cyklizacji oksymów β-arylo-α, β-nienasyconych związków karbonylowych stwierdzono, że matoda taka stanowi realną możliwość otrzymania tego układu heterocyklicznego. Badania te wykazały, że reakcja ma charakter ogólny i aczkolwiek wydajności cyklizacji są niekiedy bardzo małe, można ją uznać za nową metodę syntezy chinolin.

Wydaje się, że najbardziej prawdopodobnymi warunkami sprzyjającymi cyklizacji będą takie warunki, w których w środowisku reakcji będzie obecna pewna ilość substancji

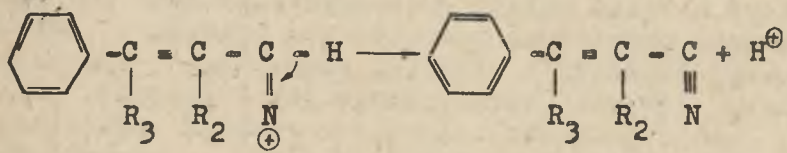
o charakterze kwasu Lewisa. Spodziewać się wtedy można odszczepienia grupy OH z równoczesnym utworzeniem jonu z ładunkiem dodatnim na azocie:



Stabilizacja tego układu jonowego może być zrealizowana na kilku drogach. Najbardziej prawdopodobną możliwością jest migracja któregoś z rodników związanych z węglem karbonylowym, np.:

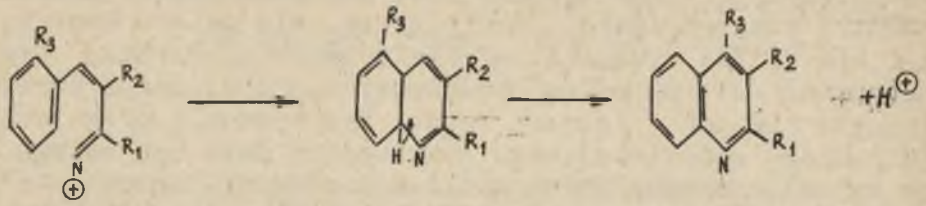


Utworzenie zatem podstawionego amidu będzie najprostszą drogą przejścia od nietrwałego stanu jonowego do stabilnego i uboższego w energię układu amidowego. W wypadku gdy $R_1 = H$ stabilizacja może prowadzić do utworzenia nitrylu:



Tak więc przegrupowanie beckmanowskie i reakcja tworzenia nitryli będą tymi najprostszymi sposobami osiągnięcia stabilizacji przez bogaty energetycznie układ jonowy. Istnieje jednak jeszcze jedna możliwość przemiany rozpatrywanego układu jonowego. Gdyby utworzenie takiego kationu nastąpiło w drobinie, której budowa steryczna warunkowałaby bezpośrednie przestrzenne sąsiedztwo z

pierścieniem fenylowym wówczas można by się spodziewać jeszcze jednej możliwości stabilizacji:



Tak więc elektrofilowa substytucja w rdzeniu benzenowym może w takim wypadku doprowadzić do przejścia na jeden z najniższych możliwych stanów energetycznych, tworząc rezonansowo utrwalony układ chinolinowy. Te rozważania pozwalają zdać sobie sprawę z ważności czynnika budowy przestrzennej oksymów omawianego typu, budowy przestrzennej z punktu widzenia konfiguracji przy wiązaniu etylenowym. Jeżeli hipoteza przyjmująca taki przebieg reakcji cyklizacji jest słuszna to jest rzeczą oczywistą, że utworzenie rdzenia chinolinowego będzie tylko wtedy możliwe, gdy wyjściowy oksym będzie posiadał konfigurację cis ze względu na rozmieszczenie grupy oksymowej i pierścienia fenylowego. Można jednak przewidywać, że duże znaczenie będzie miała trwałość izomerów cis z jednej strony, a z drugiej strony wielkość bariery energetycznej oddzielającej obie formy konfiguracyjne. Biorąc pod uwagę możliwość zmiany konfiguracji przy wiązaniu etylenowym można przyjąć, że do cyklizacji będzie zdolny taki izomer cis, którego trwałość będzie dostatecznie duża. Ta trwałość z kolei może być warunkowana dwoma zupełnie niezależnymi czynnikami. Jednym z nich będzie różnica w poziomie energetycznym pomiędzy izomerem cis i trans. Jeżeli różnica taka będzie niewielka, wówczas nie ma powodu przypuszczać, aby któryś z izomerów był energetycznie bardziej uprzywilejowany, a więc trwalszy. Można jednak przewidywać zaistnienie drugiej ewentualności powodującej stabilność obu izomerów, nawet w wypadku występowania poważniejszych różnic w zasobie energii dla każdej formy konfiguracyjnej. Przyczyna takiej trwałości może leżeć w stosunkowo wysokim progu energetycznym, który musi być pokonany w momencie przejścia z jednej formy do drugiej. Jeżeli trwałość izomerów spowodowana jest wysoką energią aktywacji takiego przejścia wówczas izomer cis będzie u-

legał cyklizacji, izomer trans natomiast nie będzie zdolny do utworzenia pierścienia chinolinowego. W przypadku przeciwnym, gdy oba izomery będą się nawet dość znacznie różniły zasobem energii wewnętrznej, ale zmiana konfiguracji nie będzie wymagała pokonania wysokiej bariary energetycznej wówczas można spodziewać się cyklizacji zarówno izomeru cis jak i izomeru trans. Zmniejszenie progu energetycznego rozdzielającego oba izomery może być osiągnięte na dwu drogach. Jedną możliwość stanowi podniesienie poziomu energetycznego izomeru trwalszego (zwykle trans), druga możliwość zjawia się wtedy, gdy obecność grupy metylowej przy wiązaniu etylenowym zmniejsza tę barierę dzięki efektowi nadsprzężenia.

Badania nad cyklizacją oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych wykazały, że przedstawione powyżej rozważania o charakterze ogólnym znajdują pełne poparcie w stwierdzonych doświadczalnie faktach. Analiza widm w ultrafiolecie badanych oksymów pozwoliło nie tylko przypisać poszczególnym izomerom odpowiednią strukturę przestrzenną, lecz również określić względny poziom energetyczny warunkowany wielkością przeszkody przestrzennej sprzeciwiającej się przyjęciu przez drobinę układu płaszczyznowego. Zebrany materiał doświadczalny dostarczył dowodu na zasadnicze znaczenie jakie posiada budowa przestrzenna dla możliwości cyklizacji oksymów β-fenyloα-α,β-nienasyconych związków karbonylowych do układu chinolinowego.