ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

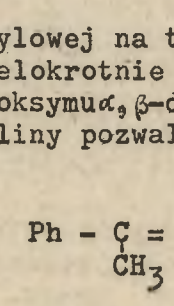
Nr 106 Chemia z.24 1964

STEFAN GOSZCZYŃSKI, EWA SALWIŃSKA

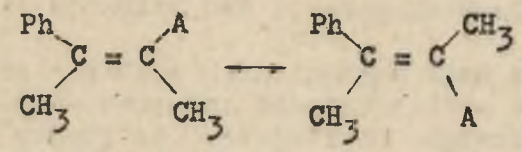
Katedra Chemii Organicznej

CYKLIZACJA KWASU α, β-DWUMETYLOCYNAMONOWEGO DO 2,3-DWUMETYLOINDENONU

Wpływ grupy metylowej na trwałość izomerów geometrycznych został już wielokrotnie stwierdzony. Praca na temat cyklizacji aldoksymu α, β-dwumetylocynamonowego do 3,4-dwumetylochinoliny pozwala przypuszczać, że układ



(gdzie A jest grupą nienasyconą pozostającą w sprzężeniu z resztą styrylową) wykazuje wyjątkową labilność izomerów cis i trans.
Wydaje się, że przejście:



połączone jest z małym efektem energetycznym, a energia aktywacji posiada bardzo niską wartość.

Najprostszym związkiem modelowym, na którym można było zbadać to zagadnienie jest kwas α, β-dwumetylocynamonowy. Dane literaturowe dotyczące tego kwasu zawierają wiele sprzeczności, a ustalenie konfiguracji izomerów nie zostało w sposób pewny przeprowadzone.

W latach 1914-1958 kwas α, β-dwumetylocynamonowy był otrzymywany w reakcji Reformackiego przez różnych autorów. Podane przez nich własności fizyczne izomerów kwasu różnią się bardzo znacznie od siebie, szczególnie dla izomeru cis, który przez jednych opisywany jest jako olej, przez drugich jako ciało stałe. Praca z 1958 r. podaje widma w bliskim ultrafiolecie dla obu izomerów. Widma te prawie pokrywają się. Istnieją jednak uzasadnione wątpliwości, czy autorzy przeprowadzali swe badania na zupełnie czystych izomerach.

W niniejszej pracy mieszaninę izomerów kwasu α, β-dwumetylocynamonowego otrzymano w reakcji Reformackiego wychodząc z acetofenonu i α-bromopropionianu etylu. Czyste izomery wydzielono stosując frakcjonowaną krystalizację z lekkiej benzyny. Otrzymano izomer "igły" o tt. 109-111°C oraz izomer "romby" o tt. 106-108°C. Sporządzone dla obu izomerów widma w ultrafiolecie nie wykazały dużych różnic.

Wielkości molowych współczynników ekstynkcji różniące się bardzo nieznacznie dla obu izomerów i odbiegające bardzo znacznie od wartości dla kwasu trans-cynamonowego wskazują, że przeszkoda przestrzenna w obu izomerach jest tego samego rzędu. Długość fali dla maksimum absorpcji przesunięta znacznie hipsochromowo w odniesieniu do kwasu cynamonowego przemawia za tym, że udział układu pobudzonego w pełnej koniugacji jest stosunkowo niewielki na skutek braku koplanarności spowodowanej zawadą przestrzenną. Z tego też względu rozstrzygnięcie na podstawie widm elektronowych co do konfiguracji obu izomerów nie jest możliwe.

Rozwiązanie tego zagadnienia zostało zrealizowane na drodze badania cyklizacji obu izomerów za pomocą stężonego kwasu siarkowego. Stwierdzono, że izomer "igły" cyklizuje po rozpuszczeniu na zimno w stężonym kwasie siarkowym przechodząc w 2,3-dwumetyloindenon. Postęp reakcji można śledzić dzięki pojawianiu się ciemnoniebieskiej barwy charakterystycznej dla roztworu 2,3-dwumetyloindenonu w stężonym kwasie siarkowym. Reakcja przebiega bardzo szybko. Izomer "romby" ulega również cyklizacji pod działaniem stężonego kwasu siarkowego do 2,3-dwumetyloindenonu jednak przebieg reakcji jest znacznie powolniejszy.

Te obserwacje pozwalają izomerowi "igły" przypisać konfigurację cis, zaś izomerowi "romby" konfigurację trans (w odniesieniu do grup metylowych). Cyklizacja izomeru trans wskazuje na dużą labilność tego izomeru w środowisku kwasu siarkowego.

Środowisko chlorku tionylu nie ułatwia przejścia jednego izomeru w drugi. Potwierdzeniem tego były badania reakcji chlorku tionylu z obydwoma izomerami kwasu α,β-dwumetylocynamonowego. Z mieszaniny reakcyjnej izomeru cis z chlorkiem tionylu nie udało się (po rozłożeniu lodem) wydzielić z powrotem kwasu α, β -dwumetylocynamonowego, otrzymano produkt cyklizacji 2,3-dwumetyloindenon z wydajnością zależną od czasu działania chlorku tionylu na kwas.

Z mieszaniny reakcyjnej izomeru trans z chlorkiem tionylu wydzielono z powrotem (po rozłożeniu lodem) kwas α,β-dwumetylocynamonowy z wydajnością ok. 70% bez względu na czas działania chlorku tionylu na kwas.