ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

STEFAN GOSZCZYŃSKI, WOJCIECH ZIELIŃSKI

Katedra Chemii Organicznej

PRZEGRUPOWANIE BECKMANNA OKSYMÓW α-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH BENZYLIDENOACETONU

W związku z badaniami nad oksymami α, β -nienasyconych ketonów, a w szczególności nad pochodnymi oksymu benzylidenoacetonu, wyniknął problem ustalenia konfiguracji tych oksymów ze względu na podwójne wiązanie między węglem a grupą hydroksiminową.

W celu zbadania konfiguracji oksymów α-alkilo ($R=CH_3$, C_2H_5, $n-C_3H_7$ $n-C_4H_9$) benzylidenoacetonu, poddano je przegrupowaniu Beckmanna za pomocą PCl_5 na zimno w bezwodnym eterze. Prowadzenie przegrupowania w takich warunkach określone jest w literaturze jako zachowawcza metoda ustalenia konfiguracji oksymów. Jednak jako produktów reakcji nie wydzielono amidu lub mieszaniny amidów, lecz odpowiednie alkilobenzyloketony z wydajnością około 90% i w każdym wypadku chlorowodorek acetamidu.

Nasunęło się przypuszczenie, że są to produkty hydrolizy w kwaśnym środowisku odpowiednich N-β-alkilostyryloacetamidów.

Tego typu amidy powinny być zdolne do cyklizacji w warunkach reakcji Bischlera-Napieralskiego i otrzymanie odpowiednich 1-metylo-3-alkilo-izochinolin byłoby dowodem na ich obecność.

Wobec tego na mieszaninę poreakcyjną po przegrupowaniu Beckmanna, a przed hydrolizą, działano dużym nadmiarem P_2O_5 zmieniając takie parametry reakcji, jak temperaturę i czas. Stwierdzono, że podwyższenie temperatury cyklizacji wpływa korzystnie na wydajność izochinolin. W optymalnych warunkach uzyskiwano około 65% 1-metylo-3-alkilo-izochinoliny w przeliczeniu na wyjściowy oksym.

Synteza ta potwierdziła obecność N-β-alkilostyryloacetamidów w bezwodnych roztworach, a w produktach przegrupowania Beckmanna nie stwierdzono nigdy obecności N-metyloamidów pochodnych kwasu cynamonowego lub związków, które mogłyby powstać w wyniku ich hydrolizy. Fakt ten wykazuje, że poddawane przegrupowaniu oksymy α -podstawionych pochodnych benzylidenoacetonu posiadały zawsze konfigurację "syn-metylo". Przeprowadzone próby zmiany konfiguracji wiązania oksymowego nie dały rezultatu. Nietrwałość oksymu "anti-metylo" może być tłumaczona tym, że konfiguracja takiego izomeru nie może być utrwalona przez utworzenie mostka wodorowego.

Potwierdzeniem wysuniętej poprzednio hipotezy było wydzielenie N-β-fenylostyryloacetamidu po przegrupowaniu Beckmanna oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu. Otrzymany amid ulegał bardzo łatwo hydrolizie pod działaniem rozcieńczonych kwasów z wydzieleniem fenylobenzyloketonu i acetamidu, a także ulegał bardzo łatwo cyklizacji do 1-metylo-3-fenylo-izochinoliny.

Trzeba także zauważyć, że powyższe doświadczenia mogą być wykorzystane jako łatwe przepisy preparatywne do otrzymywania alkilobenzylo ketonów lub 1-metylo-3-alkilo-izochinolin.