

## O TAUTOMERII OKSYMÓW IZOFORONU

Daniela BUZA i Wanda POLACZKOWA

*Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa*  
*Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Przez metylowanie *syn* i *anti*-oksymów izoforonu otrzymano dwie pary stereoizomerycznych O i N-metylowych pochodnych. Budowę ich udowodniono przez redukcję do izoforyloaminy i N-metyloizoforyloaminy.

Метилированием *син* и *анти*-оксимов изофорона получены две пары стереоизомерных O и N-метиловых производных. Структура этих соединений подтверждена восстановлением их в изфориламин и N-метилизофориламин.

By the methylation of *syn*- and *anti*-isophorone oximes two pairs of stereoisomeric O- and N-methyl derivatives were obtained. Their structures were confirmed by the reduction to the isophorylamine and N-methylisophorylamine.

Obszerna literatura na temat oksymowo-nitronowej tautomerii oksymów ( $\text{>C=N-OH} \rightleftharpoons \text{>C=NH} \rightarrow \text{O}$ ) budzi liczne refleksje. Prosty w zasadzie problem udowodnienia tej tautomerii przez zastąpienie wodoru grupy oksymowej alkilem i otrzymanie w ten sposób dwóch szeregów pochodnych doprowadził w toku rozwiązywania go do odkrycia pewnych komplikujących sprawę zależności.

Zasadnicza trudność polega na wyodrębnieniu pochodnych podstawionych przy azocie, otrzymanie O-eterów jest łatwe.

Z chaotycznej i pełnej sprzeczności literatury na pierwszy plan wybijają się dwa zagadnienia: niemożność wyodrębnienia stereomerycznych odmian *syn* i *anti* N-alkilowych pochodnych aldoksymów<sup>1)</sup> oraz trwałość i łatwość powstawania izomerów *syn* i *anti* N-alkilowych lub arylowych pochodnych ketoksymów w zależności od ich budowy.

Badania nad trwałością N-podstawionych oksymów (otrzymywanych przeważnie bądź to przez alkilowanie oksymów, bądź przez syntezę z odpowiedniej N-alkilo- lub arylohydroksyloaminy) doprowadziły do nastę-

pujących uogólnień: 1. N-pochodne aldoksymów są trwalsze od N-pochodnych ketoksymów, 2. N-pochodne oksymów aromatycznych są niewspółmiernie trwalsze od pochodnych oksymów alifatycznych.

W dalszym ciągu celowo wyłączymy z naszych rozważań sprawę specyficznych cech i różnic N-podstawionych aldoksymów w porównaniu z N-pochodnymi ketoksymów ze względu na to, że naszym zdaniem stanowi ona odrębne zagadnienie, które nie było przedmiotem naszych doświadczeń.

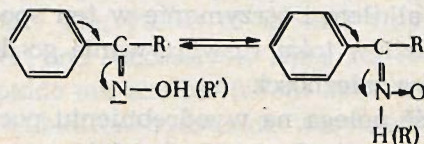
Chcąc oświetlić bliżej zagadnienie 2. zestawimy niektóre fakty z literatury.

Do podstawienia wodoru w grupie oksymowej szczególnie często i z powodzeniem używano chlorku benzylu<sup>2,3)</sup>.

Olbrzymią większość opisanych N-pochodnych stanowią pochodne oksymów aromatycznych, gdyż analogiczne związki alifatyczne okazały się bardzo trudne do wyodrębnienia z powodu ich szybkiej hydrolizy<sup>3)</sup>. Pełny sukces osiągnął dopiero Exner w r. 1951, który przez działanie N-metylohydroksyloaminy na ketony lub lepiej na ich ketale, z zachowaniem wszelkich środków ostrożności, między innymi w środowisku ściśle bezwodnym, otrzymał i zanalizował skrajnie nietrwałe N-metylo pochodne cykloheksanonu, cyklopentanonu, nieco trwalsze pochodne acetonu oraz ich silnie higroskopijne chlorowodorki.

Nawet trwałość alifatycznych N-pochodnych aldoksymów nie przedstawia się dużo lepiej. Jedynymi opisanymi związkami tego typu i to dopiero w r. 1953<sup>3)</sup> są pochodne N-benzylowe enantolu, aldehydu kaprylowego, pelargonowego i masłowego. Z poprzednich prac<sup>5)</sup> na ten temat najbardziej konkretne wyniki podali Dunstan i Goulding<sup>6)</sup>, którzy otrzymali przez alkilowanie pochodne N-metylowe, etylowe i propylowe oksymu aldehydu octowego i acetonu w postaci krystalicznych połączeń z NaJ, jednak wszelkie wysiłki w kierunku otrzymania wolnych związków prowadziły do natychmiastowej ich hydrolizy.

Naszym zdaniem przytoczone fakty można zinterpretować w następujący sposób. Istotną przyczyną stabilizacji N-pochodnych oksymów aromatycznych jest sprzężenie podwójnego wiązania C=N z pierścieniem aromatycznym w cząsteczce oksymu:

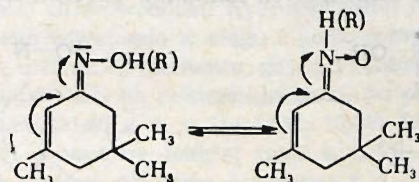


Brak tego rodzaju sprzężenia w cząsteczkach N-alkilowych pochodnych oksymów alifatycznych powoduje ich nietrwałość. Ponadto z danych zawartych w literaturze można wnioskować o większej trwałości i łatwości wyodrębnienia pochodnych N-benzylowych niż alkilowych. Można przypuszczać, że wzmożona trwałość takiego układu związana jest z hyperkonjugacją grupy CH<sub>2</sub> z pierścieniem aromatycznym, która przeciwdziała w pewnym stopniu odizolowaniu podwójnego wiązania C=N od aromatycznego układu wiązań. To tłumaczyłoby względną trwałość wyodr-

rębnionych przez Nerdela i Huldshinsky'ego<sup>3)</sup> pochodnych N-benzylowych aldoksymów alifatycznych i analogicznej pochodnej aldehydu octowego opisanej w r. 1895 przez Wernera i Bussa<sup>5)</sup>.

Nieco większą trwałość N-metylowej pochodnej acetonu w porównaniu z analogicznymi pochodnymi cykloheksanonu i cyklopentanonu można przypisać hiperkoniugacji dwóch grup  $\text{CH}_3$  z wiązaniem  $\text{C}=\text{N}$ .

Wyrażony pogląd na tautomerię oksymów jest w zgodzie z wynikami wykonanych przez nas doświadczeń. Poddałyśmy mianowicie metylowaniu oksymu izoformonu, a zatem związek alicykliczny, w którym wiązanie  $\text{C}=\text{N}$  sprzężone jest z podwójnym wiązaniem w pierścieniu:



Z tego powodu, w myśl naszego poglądu, należało oczekiwać pewnej stabilizacji jego N-metylowych pochodnych (*syn* i *anti*) w porównaniu z pochodną cykloheksanonu.

Istotnie, wykonując reakcję metylowania tego ketonu w alkalicznym roztworze metanolowo-wodnym w warunkach opisanych przez Sempera i Lichtenstadta<sup>7)</sup> dla oksymu fenylo-*p*-toliloketonu i nie zachowując specjalnych środków ostrożności, zdołałyśmy wyodrębnić i rozdzielić O-etry od N-pochodnych na zasadzie różnicy rozpuszczalności w eterze naftowym. Inne opisane w literaturze N-alkilopochodne oksymów alifatycznych rozkładały się momentalnie pod działaniem wody, a N-metylooksym cykloheksanonu nawet pod wpływem alkoholu<sup>4)</sup>. N-Metylowe pochodne oksymu izoformonu nie destylowały bez rozkładu pod ciśnieniem 5 mm\*, można je jednak przechowywać w temp. ok. 0° miesiącami w stanie niezmiennym.

Chlorowodoroki N-metylowych pochodnych oksymu izoformonu są bardzo higroskopijne, w czym przypominają sól N-metylooksymu cykloheksanonu; w środowisku bezwodnym można było jednak otrzymać je, oczyścić i zanalizować.

Na podstawie tych własności można stwierdzić, że pod względem trwałości N-metylowe pochodne oksymu izoformonu zajmują miejsce pośrednie pomiędzy oksymami nasyconych ketonów alifatycznych i aromatycznych, co jest zgodne z naszą tezą.

Wyodrębnienie dwóch par stereomerów O- i N-pochodnych zrealizo-

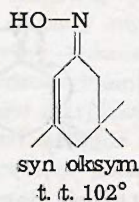
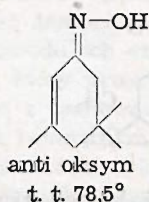
\* N-metylowa pochodna oksymu cykloheksanonu destylowała z rozkładem pod ciśnieniem 1 mm w atmosferze  $\text{H}_2$ .

wane było dotąd tylko w nielicznych przypadkach ketoksymów aromatycznych.

Stosunek ilościowy O- i N-metylopochodnych oksymu izoforonu wynosił dla izomeru *syn* 1 : 2, dla izomeru *anti* 1 : 1,4.

Tautomeria oksymów innych ketonów nienasyconych nie była dotąd badana, poza wzmianką w literaturze, że tlenek mezytylu reaguje łatwo z N-benzylhydroksyloaminą<sup>9)</sup>, dając z dobrą wydajnością produkt o t.t. 101—102°, bez dalszych komentarzy.

Znane są dwa izomery oksymu izoforonu o t. t. 78,5° i 102°<sup>10)</sup>. Montgomery i Dougharty<sup>11)</sup> w r. 1952 na zasadzie przegrupowania Beckmanna obu oksymów i badania widm absorpcji otrzymanych laktamów określili ich konfigurację:



Autorzy uzupełniają podany przez Delacrea<sup>10)</sup> sposób zamiany odmiany niżej topniejącej w wyżej topniejącą przez ogrzanie z alkoholowym roztworem KOH, przeprowadzeniem *syn*-oksymu w *anti* przez ogrzewanie z rozcieńczonym, a oksymu *anti* w *syn* — ze stężonym kwasem siarkowym.

Przygotowując obydwie oksymy znalazłyśmy warunki, w których powstaje prawie czysty izomer *anti*, do otrzymania izomeru *syn* stosowałyśmy sposób Delacrea. Doświadczenia nasze nie potwierdzają natomiast możliwości wzajemnej zamiany obu izomerów przez ogrzewanie z rozcieńczonym względnie stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Budowę pochodnych metylowych oksymu izoforonu oznaczono redukując je sodem i alkoholem na odpowiednie aminy. Pochodne rozpuszczalne w eterze naftowym dały po redukcji izoforyloaminę, którą zidentyfikowano na zasadzie braku depresji t.t. pochodnej benzoilowej i dwufenyloacetylowej\* w mieszaninie z preparatami wzorcowymi. Wskazuje to na O-metylowe pochodne oksymów izoforonu.

Redukcja pochodnych metylowych trudniej rozpuszczalnych w eterze naftowym dała aminę, której drugorzędowość stwierdzono na zasadzie dodatniego wyniku reakcji Liebermanna. Wyniki analizy zgodne były z obliczonymi dla N-metyloizoforyloaminy. Jej pochodna dwufenyloacetylowa nie dawała depresji t.t. w mieszaninie z preparatem wzorcowym.

Nie opisaną w literaturze N-metyloizoforyloaminę otrzymałyśmy z izoforyloaminy przez analogię metodą L e e<sup>12)</sup>.

\* Identyfikacja amin na podstawie pochodnych dwufenyloacetylowych: Woliński J. — praca nie opublikowana.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Izoforon otrzymano w sposób opisany przez Bakera<sup>13)</sup> i Knoevenagla<sup>14)</sup>, t. wrz. 210—211°; 104—105°/25 mm; 90—91°/10 mm.

## Oksymy izoforonu

Izomer *anti* otrzymano wzorując się na przepisach z literatury<sup>10)</sup> z pewnymi zmianami:

Roztwór 36,6 g (0,265 mola) świeżo przedestylowanego izoforonu w 240 ml etanolu i 21,14 g (0,304 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 30 ml wody oziębiono do -5° i do roztworu tego wkraplano w ciągu 2 godz. roztwór K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w 40 ml wody utrzymując temperaturę -5° aż do momentu, gdy pH roztworu wzrosło do ok. 7. Mieszalinę reakcyjną pozostawiono do następnego dnia, po czym wylano ją do wody; wytrącony osad odsączono (31,95 g, t. t. 73—76,5°; 78,8% teorii). Surowy produkt po dwukrotnej krystalizacji z benzyny lekkiej miał t. t. 77—78,5°; wydajność 24,95 g, 61,4% teorii. Nie wyodrębniono odmiany o wyższej t. t.

Izomer *syn* otrzymano opracowując szczegółowo sposób podany przez Delacre'a<sup>10)</sup>.

59,3 g (0,43 mola) izoforonu oziębionego do temp. -5° zmieszano z oziębionym do -5° roztworem 34,1 g (0,49 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 30 ml wody i do tego roztworu wkraplano w ciągu 3 godz. roztwór 19,8 g (0,49 mola) NaOH w 50 ml wody i 400 ml etanolu utrzymując przez cały czas temp. -5°. Po pozostawieniu mieszalinę reagującej do drugiego dnia w temperaturze pokojowej ogrzewano ją następnie do wrzenia przez 1/2 godz., po czym oddestylowano alkohol. Pozostał jasnożółty olej, który po ochłodzeniu zakrzepł. Surowy oksym (63,3 g) odsączono (t. t. 63—73°), wydajność prawie ilościowa. Część tego oksymu poddawano frakcjonowanej krystalizacji z benzyny lekkiej o t. wrz. 70—80° (1:1). Po wielokrotnej, żmudnej krystalizacji wyodrębniono niewielką frakcję kryształów o t. t. 96—99° (I). Oprócz niej uzyskano kilka frakcji pośrednich oraz frakcję o t. t. 78—80° (II). Ponieważ krystalizacja frakcyjna nie prowadziła do całkowitego rozdzielenia izomerów, więc frakcje pośrednie ogrzewano z alkoholowym roztworem KOH w celu przekształcenia izomeru o niższej t. t. w izomer topiący się wyżej.

20 g surowego oksymu o t.t. 76—81° ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 godz. z roztworem 10 g KOH w 100 g etanolu, po czym dodano nieco wody i roztwór zobojętniono kwasem octowym, a następnie rozcieńczano ponownie wodą do ok. 4-krotnej objętości pierwotnej. Wydzieliło się 19,5 g kryształów o t.t. 79—87°; po krystalizacji z 40 g benzyny lekkiej otrzymano frakcję o t.t. 96—99,5° (Ia; 8,5 g), a po zateżeniu przesączu 7,2 g kryształów o t.t. 77—79° (Ib). Po ponownej krystalizacji otrzymano z frakcji Ia 6,5 g kryształów o t.t. 96—100° i 3,5 g kryształów o t.t. 77—78,5° z frakcji Ib. Oksym o t.t. 96—100° ogrzewano do wrzenia ponownie przez 5 godz. z 10%-owym roztworem KOH, otrzymując 5,6 g produktu surowego o t.t. 90—97°, a po krystalizacji z benzyny topiącego się w temp. 101—103°. Przesącz po drugiej krystalizacji frakcji niżej topiącej się zagęszczono, otrzymując 3,4 g kryształów o t.t. 77—78,5°.

Ogrzewanie z roztworem KOH można powtarzać kilkakrotnie na przemian z krystalizacją z benzyny; uzyskuje się w ten sposób niemal zupełne przekształcenie niżej topniejącego oksymu w izomer o wyższej t.t.

## Metylowanie oksymów izoforonu

### I. Metylowanie izomeru *syn*

Roztwór 10 g oksymu (0,065 mola) o t.t. 101—103° w 22 ml metanolu zmieszano z roztworem 10,4 g (0,26 mola) NaOH w 38 ml wody. Do tego roztworu chłodząc i mieszając wkroplono siarczan metylu (12,8 g; 0,102 mola) w ciągu 2 godz. w temp. -0,5°—0°; temperaturę tę i mieszanie utrzymywano jeszcze przez 5 godz. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono na noc w temperaturze ok. 0°, następnie przez parę godzin w temperaturze pokojowej, po czym ekstrahowano ją eterem, wysyciwszy warstwę wodną chlorkiem sodu. Ekstrakty eterowe osuszono siarczanem sodu i eter odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość, jasnożółty olej (7,34 g; 69,5% wydajności) zadano suchym eterem naftowym o t.wrz. 40—60° (2 × 10 ml) uzyskując niecałkowite rozpuszczenie.

O-Metylowa pochodna *syn*-oksymu izoforonu. Z roztworu w eterze naftowym odpędzono rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostały jasnożółty olej (2,6 g) przedestylowano zbierając frakcję o t. wrz. 84—85°/14 mm. Wydajność 1,68 g (15,5% teorii). Po powtórnej destylacji  $n_D^{20} = 1,4914$ .

Analiza:

Dla wzoru  $C_{10}H_{17}ON$  — Obliczono: 71,8% C, 10,25% H, 8,38% N;  
otrzymano: 71,54% C, 10,12% H, 8,52% N.

Chlorowodorek N-metylowej pochodnej *syn*-oksymu izoforonu. Substancji nierozpuszczonej w eterze naftowym (4,85 g, 44,7% wyd.) nie zdołano przedestylować pod ciśnieniem ok. 5 mm, gdyż już po słabym ogrzaniu zauważono częściowy jej rozkład. W temp. ok. 0° substancję przechowywano ok. 1/2 roku w stanie niezmiennym.

1,1 g tej substancji osuszono przez zadanie suchym benzenem i oddestylowanie go pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w bezwodnym eterze i przepuszczano suchy HCl w ciągu 5 minut. Następnie eter oraz nadmiar chlorowodoru odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostały żółtawe kryształy, które wysuszono nad KOH i  $P_2O_5$ . Po wielokrotnym przemyciu bezw. eterem otrzymano 1 g (75% teor.) surowego chlorowodoru (t.t. 71—106°). Do analizy chlorowodorek ten po bardzo starannym wysuszeniu przekryształizowano z bezwodnego benzenu, t.t. 116—117° (0,76 g, 57,1% teor.).

Analiza:

Dla wzoru  $C_{10}H_{18}ONCl$  — Obliczono: 6,87% N; 17,41% Cl;  
otrzymano: 7,15% N, 17,20% Cl.

Chlorowodorek N-metylopo pochodnej można również otrzymać przez przepuszczenie suchego HCl przez roztwór benzenowy i wytrącenie bezwodnym eterem; t.t. 115—117°. Duża hydroskopijność chlorowodoru utrudnia niezmiernie jego otrzymanie w stanie analitycznej czystości. Sól zwilgotniała, nie ulega jednak rozkładowi pod wpływem wilgoci i przez ponowne staranne wysuszenie można ją zregenerować.

### II. Metylowanie izomeru *anti*

Metylowanie 10 g (0,065 mola) izomeru *anti* (t.t. 77—78,5°) przeprowadzono analogicznie do metylowania izomeru *syn*, używając tych samych ilości odczynników i zachowując te same warunki reakcji.

Po odpędzeniu rozpuszczalnika z wyciągu eterowego otrzymano 8,14 g jasnożółtego oleju (75% teor.), który rozdzielono na część rozpuszczalną i nierozpuszczalną w eterze naftowym.

O-Metylowa pochodna *anti*-oksymu izoforonu. Substancję (4,1 g) rozpuszczoną w eterze naftowym po odpędzeniu rozpuszczalnika przedestylowano zbierając frakcję o t.wrz. 89—90°/14 mm, 2,66 g, 24,5% teor.,  $n_D^{20} = 1,4921$ .

Analiza:

Dla wzoru  $C_{10}H_{17}ON$  — Obliczono: 71,8% C, 10,25% H, 8,38% N;  
otrzymano: 71,72% C, 10,39% H, 8,56% N.

Chlorowodorek N-metylowej pochodnej *anti*-oksymu izoforonu. Część (0,1 g) substancji nie rozpuszczonej w eterze naftowym osuszono przez rozpuszczenie w suchym benzenu i oddestylowanie rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. Po rozpuszczeniu suchej pozostałości w eterze i przepuszczeniu suchego HCl wytrącił się od razu bezbarwny, krystaliczny osad chlorowodoru. Osad przemyto 4-krotnie suchym eterem i wysuszono nad KOH; t.t. 103—107° (0,1 g 83% teor.).

Analiza:

Dla wzoru  $C_{10}H_{18}ONCl$  — Obliczono: 6,87% N, 17,41% Cl;  
otrzymano: 7,12% N, 17,7% Cl.

### Izoforyloamina

#### Redukcja oksymu izoforonu sodem w butanolu

Butanol osuszony bezwodnym  $K_2CO_3$  i przedestylowany bezpośrednio przed rozpoczęciem reakcji powtórnie destylowano znad sodu wprost do kolby reakcyjnej.

3,06 g (0,02 mola) oksymu izoforonu w 46 ml butanolu ogrzano do wrzenia i wrzucano możliwie szybko kawałki sodu w ilości 3,22 g (0,14 mola). Gwałtowne wrzenie roztworu utrzymywano aż do rozpuszczenia się sodu, co trwało 15 minut. Mieszanina reakcyjna po wrzuceniu pierwszych kawałków sodu intensywnie żółkła, a następnie odbarwiła się całkowicie. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej zakwaszono ją kwasem solnym (ok. 16—17 ml stęż. HCl), bacząc, by temperatura nie przekroczyła 10°. Następnie oddestylowano dokładnie butanol z parą wodną; z pozostałości wydzielily się jedwabiste, bezbarwne igły o t.t. 270—280° (rozkł.) w ilości 2,17 g (60% teor.).

Chlorowodorek po kilkakrotnej krystalizacji z wody topił się 251—253°.

Tylko bardzo małe ilości izoforyloaminy dadzą się destylować pod zmniejszonym ciśnieniem (57—58°/10 mm) bez rozkładu, większe w tych warunkach zesmalają się.

Benzoilową pochodną izoforyloaminy otrzymano w zwykły sposób i przekrystalizowano z rozcieńczonego etanolu (t.t. 118—121°).

p-Nitrobenzoilowa pochodna t.t. 137—139°.

Pochodna dwufenyloacetylowa izoforyloaminy. Roztwór 0,24 g (0,0011 mola) azibenzilu i 0,14 g (0,001 mola) izoforyloaminy w 10 ml suchego benzenu ogrzewano aż do odbarwienia. Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem; surowy produkt wymyto eterem naftowym w celu usunięcia smolistych zanieczyszczeń, a następnie krystalizowano z lekkiej benzyny. T.t. 153—154°.

Analiza:

$C_{23}H_{27}ON$  — Obliczono: 4,21% N  
otrzymano: 4,30% N.

### N-Metyloizoforyloamina

4,68 g chlorowodoru izoforyloaminy chłodząc lodem zalkalizowano 10% -owym roztworem NaOH, wyekstrahowano eterem, wysuszono i odpędzono eter pod zmniejszonym ciśnieniem.

3,6 g wolnej aminy (0,026 mola), 3,3 g aldehydu benzoowego (0,031 mola) i 3 ml suchego benzenu zmieszano (zmętnienie) i ogrzewano przez 3,5 godz. do słabego wrzenia. Po ostudzeniu oddzielono zebraną na dnie warstwę wodną; rozcieńczoną benzolem warstwę organiczną osuszono przez oddestylowanie rozpuszczalnika. Do pozostałości dodano 2 ml suchego benzenu i 3,3 g (0,026 mola) siarczanu metylowego i ogrzewano ok. 2 godz. do słabego wrzenia. Następnie dodano 46 ml 20% -owego alkoholu etylowego i znowu ogrzewano 3 godz. do wrzenia, przy czym większość substancji rozpuściła się, nierozpuszczalne pozostały tylko smoliste zanieczyszczenia. Roztwór po reakcji zagęszczono w temperaturze 35—40° pod zmniejszonym ciśnieniem do ok. 1/2 objętości. Z roztworu usunięto zanieczyszczenia przez ekstrakcję eterem, warstwę wodną zalkalizowano 10% -owym roztworem NaOH (wobec fenoloftaleiny). Wydzielony jasnożółty olej wyekstrahowano eterem i po usunięciu rozpuszczalnika przedestylowano zbierając frakcję w temp. 74—75°/14 mm w ilości 2,66 g (70% teor.). Próbkę do analizy destylowano dwukrotnie (t.wrz. 64—65°/7 mm, 69°/10 mm, 82°/20 mm, 84°/23 mm,  $n_D^{20} = 1,4661$ ).

Analiza:

Dla wzoru  $C_{10}H_{10}N$  — Obliczono: 78,36% C; 12,49% H; 9,14% N;  
otrzymano: 78,25% C, 12,67% H, 8,84% N.

Dwufenyloacetylową pochodną N-metyloizoforyloaminy otrzymano w sposób analogiczny jak izoforyloaminy. T.t. 86—88° (w mieszaninie z pochodną izoforyloaminy t.t. 78—130°).

Analiza:

Dla wzoru  $C_{24}H_{23}ON$  — Obliczono: 4,03% N,  
otrzymano: 3,73% N.

### Redukcja O-metylowych pochodnych oksymu izoforonu do izoforyloaminy

2,85 g (0,017 mola) pochodnej O-metylowej izomeru *syn* rozpuszczono w 42 g absolutnego etanolu (destylowanego znad sodu wprost do kolby reakcyjnej) i do wrzacego roztworu wrzucono w ciągu 10 min. (możliwie szybko) kawałki sodu w ilości 4,2 g (0,18 mola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano aż do całkowitego rozpuszczenia się sodu, po czym oziębiono ją w lodzie i zakwaszono 20 ml stęż. HCl, uważając, aby temperatura nie przekroczyła 10°. Wytrącony osad chlorku sodu rozpuszczono w 50 ml wody i po zalkalizowaniu wyekstrahowano trzykrotnie eterem. Pozostałość po oddestylowaniu eteru połączono z przesączem po odsączeniu chlorku sodu, z którego uprzednio oddestylowano alkohol i całość poddano destylacji z parą wodną w celu usunięcia resztek substratu. Następnie roztwór silnie zalkalizowano (wobec fenoloftaleiny) i wydzielony olej wyekstrahowano eterem. Pozostałość po oddestylowaniu eteru przedestylowano zbierając destylat (bezbarwny olej) wrzący w temp. 70—72°/17 mm. Wydajność 1,45 g, tj. 60% teor.

Analiza:

Dla wzoru  $C_9H_{17}N$  — Obliczono: 10,07% N;  
otrzymano: 10,09% N.



N-benzoilową pochodną aminy otrzymano z 0,5 g aminy i 0,55 g chloru benzoilu wobec nadmiaru 10%-owego roztworu NaOH, chłodząc lodem i wstrząsając aż do zaniku woni chloru benzoilu. Odsączony, przemyty roztworem sody osad przekrystalizowano z rozcieńczonego etanolu. T.t. 119—121°, brak depresji t.t. w mieszaninie z wzorcową N-benzoilową pochodną izoforyloaminy.

Analogicznie wykonano redukcję 1,33 g (0,008 mola) O-metylowej pochodnej izomeru *anti*, otrzymując destylat wrzący w temp. 57—58°/10 mm. Wydajność 0,57 g (52% teor.).

Pochodna N-benzoilowa — t.t. 118—120°, brak depresji t.t. w mieszaninie z wzorcową N-benzoilową pochodną izoforyloaminy.

Dwufenyloacetylowa pochodna otrzymana w sposób wyżej opisany topiła się w temp. 151—153° i w mieszaninie z pochodną wzorcową nie wykazała depresji t.t.

### Redukcja N-metylowych pochodnych oksymu izoforonu do N-metyloizoforyloaminy

1,4 g (0,0084 mola) N-metylowej pochodnej izomeru *syn* poddano redukcji w warunkach opisanych dla redukcji O-metylowej pochodnej, używając do reakcji 20 g bezwodnego etanolu i 2 g (0,087 mola) sodu. Produktu reakcji nie destylowano z parą wodną, lecz zakwaszona pozostałość po oddestylowaniu alkoholu rozcieńczono wodą i wyekstrahowano dwukrotnie eterem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Następnie zalkalizowano i powtórnie wyekstrahowano eterem. Po oddestylowaniu eteru jasno-żółty olej przedestylowano zbierając frakcję wrzącą w temp. 87°/29 mm. Otrzymano 0,35 g bezbarwnego produktu (23,3% teor.). Substancja miała odczyn silnie alkaliczny i zapach typowy dla amin alifatycznych, a dodatni wynik reakcji Liebermanna wskazywał, że jest to amina drugorzędowa.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{11}H_{19}N$  — Obliczono: 9,14% N;  
otrzymano: 9,30% N.

Analogicznie wykonano redukcję 1,23 g (0,0074 mola) N-metylowej pochodnej izomeru *anti*, używając do reakcji 17,5 g bezwodnego etanolu i 1,75 g (0,076 mola) sodu. Otrzymana amina wrzała w temp. 70°/13 mm (niedokł.). Reakcja Liebermanna wykazała wynik dodatni.

Dwufenyloacetylowa pochodna otrzymana w sposób wyżej opisany topiła się w temp. 85—87° i w mieszaninie z pochodną otrzymaną z wzorcowej N-metyloizoforyloaminy nie wykazała depresji, natomiast w mieszaninie z pochodną wzorcowej izoforyloaminy depresja t.t. wynosiła ok. 10°.

Otrzymano 2. VII. 1957.

### LITERATURA CYTOWANA

1. Scheiber J., *Ann.*, 365, 215 (1909); Brady O. L., Dunn F. P., Goldstein R., *J. Chem. Soc.*, 1926, 2386.
2. Auwers K., Meyer V., *Ber.*, 22, 564 (1889); Auwers K., Dittrich M., *Ber.*, 22, 1996 (1889); Beckmann E., *Ber.*, 22, 429 (1889); Goldschmidt H., Zanolli E., *Ber.*, 25, 2573 (1892); Cope A. C., Haven A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4896 (1950).

3. Nerdel F., Huldschinsky J., *Chem. Ber.*, **86**, 1005 (1953).
4. Exner O., *Chem. Listy*, **45**, 395 (1951).
5. Goldschmidt H., Zanoli E., *Ber.*, **25**, 2573 (1898); Beckmann E., Scheiber J., *Ann.*, **355**, 235 (1907); Thilo E., *Ber.*, **62**, 866 (1929); Scheiber J., i współpr., *Ann.*, **262**, 54, 64 (1908); *ibid.*, **357**, 25 (1907); Werner A., Buss H., *Ber.*, **28**, 1278 (1895).
6. Dunstan W. R., Goulding E., *J. Chem. Soc.*, **71**, 573 (1895); *ibid.*, **79**, 628 (1901).
7. Semper L., Lichtenstadt L., *Ber.*, **51**, 928 (1918).
8. Plowman A., Whiteley M. A., *J. Chem. Soc.*, **1924**, 587; Brady O. L., Mehta R. P., *J. Chem. Soc.*, **1924**, 2297; Blatt A. H., *J. Org. Chem.*, **2**, 91 (1938).
9. Scheiber J., Wolf H., *Ann.*, **357**, 25 (1907).
10. Delacre M., *Bull. soc. chim. France*, (4), **23**, 219 (1918).
11. Montgomery R. S., Dougherty G., *J. Org. Chem.*, **17**, 823 (1952).
12. Lee J., i współpr., *Chem. Abs*, **41**, 6252d (1947); Lee J., Bartel E., *Chem. Abs*, **41**, 6252d (1947).
13. Baker J. W., *J. Chem. Soc.*, **1926**, 667.
14. Knoevenagel E., Fischer G., *Ann.*, **297**, 195 (1897).

## ON TAUTOMERISM OF ISOPHORONE OXIMES

by D. BUZA and W. POLACZKOWA

*Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa  
Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Science, Warszawa*

By the methylation of *syn*- and *anti*-isophorone oximes with methyl sulphate in alkaline medium <sup>7)</sup> two O-methyl derivatives (b. p. 84—85°/14 mm and 89—90°/14 mm respectively) and two N-methyl derivatives (isolated as hydrochlorides, m.p. 115—117° and 103—107° respectively) were obtained. Structures of O-methyl derivatives were confirmed by reduction (Na + EtOH) to the known isophorylamine and by the comparison of their benzoyl derivatives with standard preparations, structures of N-methylisophorylamine — by the comparison of its diphenylacetyl derivative with the standard compound.

The N-methylisophorylamine (b.p. 64—65°/7 mm) necessary for the identification was prepared by the addition of methyl sulphate to benzalisophorylamine followed by hydrolysis of N-methylbenzalisophorylammonium methylsulphate (diphenylacetyl derivative, m.p. 86–88°C).

The tautomerism of unsaturated ketoxime with conjugated C=C and C=N (oxime) bonds was thus demonstrated for the first time.

In the author's opinion, illustrated by the cited chemical evidence, the stability of oxime N-derivatives is due to the conjugation of the C=N double bond with aromatic or ordinary C=C bonds of a ketone.