ROCZNIKI CHEMII
32, 1097 (1958)

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 ($>C=N—OH \rightleftarrows >C=NH \rightarrow O$) 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 [1] 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.

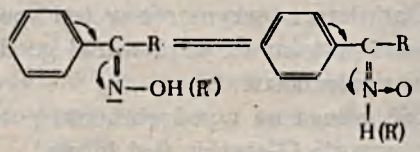
Chcąc oświetlić bliżej zagadnienie 2. zestawimy niektóre fakty z literatury.

Do podstawienia wodoru w grupie oksymowej szczególnie często i z powodzeniem używano chlorku benzylu[2,3].

Olbrzymią większość opisanych N-pochodnych stanowią pochodne oksymów aromatycznych, gdyż analogiczne związki alifatyczne okazały się bardzo trudne do wyodrębnienia z powodu ich szybkiej hydrolizy[3]. 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-metylopochodne 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 [3] są pochodne N-benzylowe enantolu, aldehydu kaprylowego, pelargonowego i masłowego. Z poprzednich prac [5] na ten temat najbardziej konkretne wyniki podali Dunstan i Goulding [6], 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:

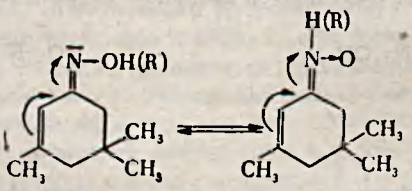


Brak tego rodzaju sprzężenia w cząsteczkach N-alkilowych pochodnych oksymów alifatycznych powoduje ich nietrwałość. Ponadto z danych zawartych w literaturze można wnioskować o większej trwałości i łatwości wyodrębnienia pochodnych N-benzylowych niż alkilowych. Można przypuszczać, że wzmożona trwałość takiego układu związana jest z hyperkoniugacją grupy CH_2 z pierścieniem aromatycznym, która przeciwdziała w pewnym stopniu odizolowaniu podwójnego wiązania C=N od aromatycznego układu wiązań. To tłumaczyłoby względną trwałość wyod-

rębnionych przez Nerdela i Huldschinsky'ego[3] pochodnych N-benzylowych aldoksymów alifatycznych i analogicznej pochodnej aldehydu octowego opisanej w r. 1895 przez Wernera i Bussa[5].

Nieco większą trwałość N-metylowej pochodnej acetonu w porównaniu z analogicznymi pochodnymi cykloheksanonu i cyklopentanonu można przypisać hiperkoniugacji dwóch grup CH_3 z wiązaniem C = N.

Wyrażony pogląd na tautomerię oksymów jest w zgodzie z wynikami wykonanych przez nas doświadczeń. Poddałyśmy mianowicie metylowaniu oksym izoforonu, a zatem związek alicykliczny, w którym wiązanie C=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[7] dla oksymu fenylo-*p*-toliloketonu i nie zachowując specjalnych środków ostrożności, zdołałyśmy wyodrębnić i rozdzielić O-etery 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[4]. N-Metylowe pochodne oksymu izoforonu nie destylowały bez rozkładu pod ciśnieniem 5 mm*, można je jednak przechowywać w temp. ok. 0° miesiącami w stanie niezmienionym.

Chlorowodorki N-metylowych pochodnych oksymu izoforonu 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 izoforonu 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-

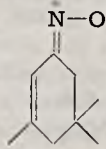
* N-metylowa pochodna oksymu cykloheksanonu destylowała z rozkładem pod ciśnieniem 1 mm w atmosferze H_2.

wane było dotąd tylko w nielicznych przypadkach ketoksymów aromatycznych.

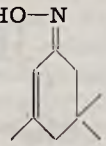
Stosunek ilościowy O- i N-metylopochodnych oksymu izoforonu wynosił dla izomeru *syn* 1 : 2, dla izomeru *anti* 1 : 1,4.

Tautomeria oksymów innych ketonów nienasyconych nie była dotąd badana, poza wzmianką w literaturze, że tlenek mezytylu reaguje łatwo z N-benzylohydroksyloaminą [9], 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° [10]. Montgomery i Dougharty [11] w r. 1952 na zasadzie przegrupowania Beckmanna obu oksymów i badania widm absorpcji otrzymanych laktamów określili ich konfigurację:



anti oksym
t. t. 78,5°



syn oksym
t. t. 102°

Autorzy uzupełniają podany przez Delacre'a [10] 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 obydwa oksymy znalazłyśmy warunki, w których powstaje prawie czysty izomer *anti*, do otrzymania izomeru *syn* stosowałyśmy sposób Delacre'a. Doświadczenia nasze nie potwierdzają natomiast możliwości wzajemnej zamiany obu izomerów przez ogrzewanie z rozcieńczonym względnie stężonym H_2SO_4.

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 Lee [12].

---

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

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

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

Oksymy izoforonu

Izomer *anti* otrzymano wzorując się na przepisach z literatury [10] z pewnymi zmianami:

Roztwór 36,6 g (0,265 mola) świeżo przedestylowanego izoforonu w 240 ml etanolu i 21,14 g (0,304 mola) chlorowodorku hydroksyloaminy w 30 ml wody oziębiono do −5° i do roztworu tego wkraplano w ciągu 2 godz. roztwór K_2CO_3 w 40 ml wody utrzymując temperaturę −5° aż do momentu, gdy pH roztworu wzrosło do ok. 7. Mieszaninę 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 [10].

59,3 g (0,43 mola) izoforonu oziębionego do temp. −5° zmieszano z oziębionym do −5° roztworem 34,1 g (0,49 mola) chlorowodorku 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 mieszaniny 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 zatężeniu 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 niezmienionym.

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 chlorowodorku (t.t. 71—106°). Do analizy chlorowodorek ten po bardzo starannym wysuszeniu przekrystalizowano 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-metylopochodnej można również otrzymać przez przepuszczanie suchego HCl przez roztwór benzenowy i wytrącenie bezwodnym eterem; t.t. 115—117°. Duża hydroskopijność chlorowodorku 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 benzenie i oddestylowanie rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. Po rozpuszczeniu suchej pozostałości w eterze i przepuszczeniu suchego HCl wytrącił się od razu bezbarwny, krystaliczny osad chlorowodorku. 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 wrzucono 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 zżółkła, 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 wydzieliły 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 chlorowodorku 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 benzoesowego (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 benzenem 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 $C_{10}H_{19}N$ — 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 $C_{24}H_{29}ON$ — 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 wrzącego 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 chlorku benzoilu wobec nadmiaru 10%-owego roztworu NaOH, chłodząc lodem i wstrząsając aż do zaniku woni chlorku 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 zakwaszoną pozostałość po oddestylowaniu alkoholu rozcieńczono wodą i wyekstrahowano dwukrotnie eterem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Następnie zalkalizowano i powtórnie wyekstrahowano eterem. Po oddestylowaniu eteru jasnożółty 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 mieszanine 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., Zanoli 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 [7] 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.