

БЕКМАНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА  
*n*-АЛКОКСИБЕНЗОФЕНОКСИМОВ

Н. А. БАБИЯН, Г. А. СМОЛИНА и О. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 15 VII 1970

Осуществлена бекмановская перегруппировка гомологического ряда *син*-фенил-*n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ действием пятихлористого фосфора в абсолютном эфире. Гидролизом продуктов перегруппировки едким кали в этиленгликоле и встречным синтезом установлено, что эти оксимы, кроме *n*-метоксибензофеноноКСИМА, образуют смесь анилидов *n*-алкоксибензойной и бензойной кислот. *n*-МетоксибензофеноноКСИМ в выбранных условиях реакции перегруппировывается в единственный продукт—анилид бензойной кислоты.

Табл. 2, библиографические ссылки 7.

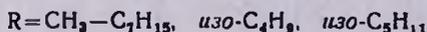
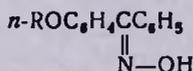
Бекмановская перегруппировка *n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ, согласно литературным данным, была проведена с двумя первыми членами гомологического ряда—*n*-метокси- [1] и *n*-этоксипроизводными [2].

В результате перегруппировки низкоплавящегося изомера *n*-метоксибензофеноноКСИМА (т. пл. 115—116°) в абсолютном эфире действием пятихлористого фосфора был получен анилид бензойной кислоты. В этих же условиях высокоплавящийся изомер оксима (т. пл. 145—146°) перегруппировывался в смесь анилидов анисовой и бензойной кислот. При проведении реакции при—10° образовывался индивидуальный продукт—анилид анисовой кислоты.

*n*-ЭтоксисбензофеноноКСИМ в двух изомерных формах порошек был подвергнут перегруппировке действием хлористого тионила в абсолютном эфире. При этом низкоплавящийся оксим (т. пл. 135—136°) образовывал смесь амидов, а высокоплавящийся (т. пл. 159—160°) перегруппировывался в анилид *n*-этоксисбензойной кислоты.

В настоящей работе бекмановская перегруппировка *n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ осуществлялась в одинаковых условиях, что дало возможность проследить влияние изменения алкоксигруппы оксимов на ход перегруппировки.

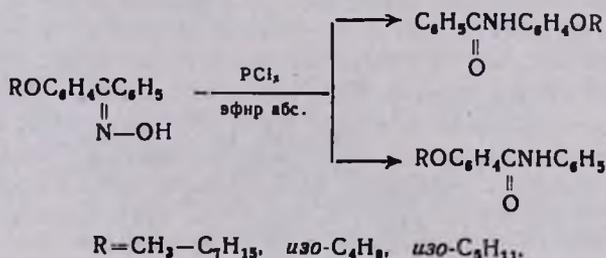
Мы исходили из гомологического ряда оксимов одной геометрической структуры—более стабильной формы—*син*-фенил-*n*-алкоксибензофеноноКСИМОВ.



С этой целью разработан способ получения указанных оксимов с высокими выходами (79—92%) взаимодействием солянокислого гидро-

ксиламина с алкоксибензофенонами в спирте в присутствии пиридина. Среди полученных соединений (табл. 1) четыре первых члена ряда, а также *изо*-амилоксибензофеноноксими были получены ранее [3]. Амилокси-, изобутокси-, гексилокси- и гептилоксибензофеноноксими описаны впервые. Все оксими очищались перекристаллизацией из спирта или бензола и хроматографировались на окиси алюминия. Оксими представляют собой белые, не растворяющиеся в воде кристаллические вещества; хорошо растворяются в ацетоне и эфире, хуже в спирте и бензоле. Растворимость в органических растворителях улучшается с увеличением радикала алкоксигруппы.

В результате перегруппировки (с выходами 75—91%) получают кристаллические продукты (табл. 2), которые подвергались гидролизу действием едкого кали в этиленгликоле. Ранее с этой целью были использованы концентрированная соляная кислота [1], серная кислота [2] и 25%-ный раствор едкого кали в метаноле [4]. Применение этиленгликоля дает лучшие результаты. Выделенные из гидролизата *n*-алкоксибензойные и бензойная кислоты свидетельствовали о том, что вследствие перегруппировки образуется смесь анилидов указанных кислот:



*n*-Метоксибензофеноноксим перегруппировывается в один продукт—анилидид бензойной кислоты, что подтвердилось идентичностью его с продуктом взаимодействия бензоилхлорида и анизидаина.

Образование двух анилидов при перегруппировке, по-видимому, является следствием изомеризации оксимов в условиях реакции. Изомеризация оксимов в присутствии эфирного раствора хлористого водорода описана в литературе [2].

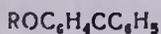
### Экспериментальная часть

*n*-Алкоксибензофеноны получены реакцией бензоилхлорида с алкоксибензолами в присутствии фосфорной кислоты [6]. Гексилокси- и гептилоксибензофеноны с т. кип.—197—222°/2 мм, 224—5°/1 мм; т. пл. 35—37°, 32—34° (из изопропанола), получены впервые. Найдено %: С 80,61; Н 8,03. С<sub>19</sub>Н<sub>22</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено %: С 80,81; Н 7,85. Найдено %: С 80,78; Н 8,20. С<sub>20</sub>Н<sub>24</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено %: С 81,04; Н 8,16.

*n*-Алкоксибензофеноноксими. Смесь 0,05 моля алкоксибензофенона, 50 мл спирта, 19,5 г (0,28 моля) солянокислого гидроксиламина и 50 мл пиридина кипятят 3 часа. Затем половину объема растворителя отгоняют

и по охлаждении остаток сливают на 300—350 г колотого льда. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой и высушивают на воздухе. Перекристаллизовывают из абсолютного спирта или бензола. Выходы 79—91% (табл. 1).

Таблица 1



R	Молекулярная формула	Т. пл., °C	Выход, %	Анализ, %						R <sub>f</sub> *
				N		C		H		
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	114—115 [1]	90,8	6,04	6,16	74,00	74,02	5,78	5,77	0,32
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	135—136 [2]	91,5	6,21	5,80	74,12	74,28	6,02	5,85	0,29
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	104—105 [3]	89,8	5,25	5,49	75,60	75,37	6,52	6,31	0,30
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	94—95 [3]	91,5	4,92	5,20	75,59	75,91	7,26	7,10	0,40
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	111—113	88,7	4,87	4,94	76,22	76,32	7,61	7,54	0,54
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	79—80	90,7	4,42	4,71	77,07	76,83	7,59	7,81	0,48
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	76—78	90,1	4,75	4,50	77,11	77,23	8,31	8,10	0,50
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	98—101	79,3	5,44	5,20	75,89	75,91	7,14	7,10	0,36
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	84—86 [3]	91,0	5,24	4,94	75,25	76,32	7,77	7,54	0,52

\* В слое Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, система хлороформ—спирт (30:1), проявитель—пары йода.

**Бекмановская перегруппировка син-фенил-п-алкоксибензофеноноксидов.** К 0,018 моля оксима и 100 мл абсолютного эфира при охлаждении льдом небольшими порциями прибавляют в течение 8—10 минут 4,8 г (0,023 моля) пятихлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают 2 часа. По истечении этого времени банку удаляют и перемешивание продолжают 1 час при комнатной температуре. Содержимое выливают на 300—400 г колотого льда и оставляют на ночь. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывают. К фильтрату добавляют эфир. Эфирный слой отделяют и высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира кристаллический продукт на фильтре промывают бензолом и присоединяют к основному продукту. После высушивания на воздухе перекристаллизовывают из 90—96%-ного спирта (табл. 2).

**Гидролиз продуктов перегруппировки.** 0,01 моля продукта перегруппировки, 8,4 г (0,015 моля) едкого кали в 15 мл этиленгликоля кипятят 10—12 часов. По охлаждении добавляют абсолютный эфир и несколько раз продукт промывают абсолютным эфиром для удаления образовавшихся анилинов. Подкисляют разбавленной серной кислотой (1:1) до pH 2—3. Охлаждают до 0°, отфильтровывают и на фильтре промывают ледяной водой. Бензойную кислоту вымывают горячей водой, которую затем обрабатывают эфиром. Эфирный экстракт высушивают

над сульфатом натрия. Отгоняют эфир, остаток перекристаллизовывают из горячей воды.

Таблица 2

R	Продукты перегруппировки	Т. пл., °C	Выход, %	Анализ, %		Гидролиз	R <sub>f</sub> <sup>***</sup>
				найдено	вычислено		
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	151—152*	88,4	6,25	6,16	—	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	142—145*	92,5	5,59	5,80	196—197	0,30
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	135—137	91,0	5,22	5,49	137—140	0,33
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	129—132	86,4	4,88	5,20	142—143	0,38
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	132—134	82,9	4,78	4,94	115—118	0,36
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	124—125	89,5	5,20	4,71	100—102	0,31
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	120—122	85,2	4,78	4,50	90—92	0,29
<i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	119—120	75,8	5,00	5,20	136—139	0,34
<i>нзо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	124—127	84,0	4,73	4,94	130—133	0,35

\* 153—154° [5];

\*\* 198; 139—142; 145—147; 118—121; 90—92; 137—139. 131—132° [7]; для всех соединений получена бензойная кислота с т. пл. 117—120°.

\*\*\* В слое силикагель—гипс, система Бутанол—аммиак (35:15), проявитель—бромкрезол пурпуровый.

Оставшуюся на фильтре *n*-алкоксибензойную кислоту высушивают на воздухе, затем перекристаллизовывают из 50—60%-ного спирта. Т. пл. кислот, полученных при гидролизе, соответствуют литературным данным [7].

պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՅԵՆՆՈՐՔՍԻՄԵՆԻԻ ԲԵԿՄԱՆՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԱՍՎՈՐՈՒՄ

Ն. Ա. ԲԱԲԻՅԱՆ, Գ. Ա. ՍՄՈԼԻՆԱ և Օ. Լ. ՄԻԶՅՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրականացված է սին-ֆենիլ-պ-ալկօքսիբենզոֆենոնօքսիմենիի համոլոգիական շարքի բեկմանյան վերախմբավորում բացարձակ եթերի մեջ, ֆոսֆո-

րի սննտաբլորիդի ազդմամբ: Այս բեակցիան նկարագրված է միայն պ-մեթոքսի- և պ-էթոքսիբենզոֆենոնների օքսիմների համար:

KOH-ի էթիլենզլիկոլային լուծույթով կատարված վերախմբավորման արգասիքի հիդրոլիզով հանդիպակած սինթեզով ապացուցված է, որ այդ օքսիմները, բացի պ-մեթոքսիբենզոֆենոնօքսիմից, առաջացնում են պ-ալկոքսիբենզոյական և բենզոյական թթուների անիլիդների խառնուրդ: պ-Մեթոքսիբենզոֆենոնօքսիմն ընտրված պայմաններում վերախմբավորվում է, առաջացնելով միայն բենզոյական թթվի անիլիդիդ: Ելանյութ օքսիմներն ստացված են էթանոլի մեջ պիրիդինի ներկայությամբ հիդրօքսիլամինի քլորջրածնական աղի և պ-ալկոքսիբենզոֆենոնների փոխազդմամբ:

Բենզոլի քլորիդի և հեքսիօքսի- և հեպտիօքսիբենզոլիների փոխազդմամբ օ-ֆոսֆորական թթվի ներկայությամբ ստացված են շնկարագրված համապատասխան բենզոֆենոններ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Hanzsch, Ber., 24, 53 (1891).
2. T. Stephen, B. Bleloch, J. Chem. Soc., 1931, 886.
3. C. Torres, Annales Soc. espan fistquim, 24, 82 (1926). [C. A., 2, 2158<sup>a</sup> (1926)].
4. W. Bachmann, X. Barton, J. Org. Chem., 3, 300 (1939).
5. A. Reverdin, Ber. 42, 1524 (1907).
6. R. Selenski, M. Juric's, J. Am. Chem. Soc., 78, 1015 (1956).
7. J. Stahton, Pierks, J. Salsbury, J. Frideriksen, J. Am. Chem. Soc., 64, 1691 (1942).