

Z Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S.

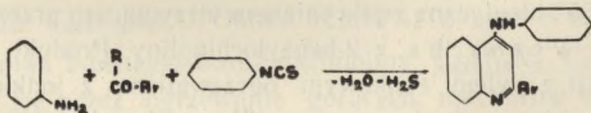
Wojciech DYMEK, Jan MOSZEW, Maria WOJTAŚ

O reakcjach metylo-benzylketonu z aniliną i olejkim fenylogorzecznym

Реакции метилбензилкетона с анилином и фенилгорчичным маслом

Reaktionen von Methyl-benzylketon mit Anilin und Phenylsenföl

Ketony aromatycznoalifatyczne o ogólnym wzorze $Ar-CO-R$ (Ar — aryl, R — alkil) ogrzewane z aniliną i olejkim fenylogorzecznym tworzą jak to stwierdziły badania K. Dziewońskiego i J. Moszewska (1) 2-arylo-4-aryloaminochinoliny według następującego schematu:



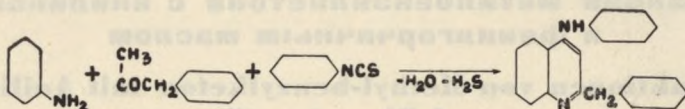
Stosując powyższą metodę z użyciem zamiast acetofenonu metylo-benzylketonu należało przypuszczać, że głównym produktem reakcji będzie 2-metylo-3-fenilo-4-anilinochinolina. Przypuszczenie powyższe opieraliśmy na następujących przesłankach:

- 1) metylobenzylketon traktowany bromem przemienia się w α -bromo- α -fenyloacetone.
- 2) W. Borsche i O. Verbach ogrzewając izatynę z metylobenzylketonem w roztworze alkoholowego KOH uzy-

skali jako główny produkt reakcji kwas 2-metylo-3-fenylocynchoninowy oprócz małych ilości kwasu 2-benzylocynchoninowego (2).

Reakcje powyższe wskazują, że w metylobenzyloketonie bardziej reaktywne są wodory grupy metylenowej, aniżeli grupy metylowej.

Wyniki doświadczeń wykazały jednak inny przebieg reakcji wskazując, że przy tego rodzaju kondensacjach w metylobenzyloketonie bardziej aktywną jest grupa metylowa. Przy ogrzewaniu metylobenzyloketonu z aniliną i olejkiem fenylogorczyznym uzyskaliśmy jako główny produkt reakcji 2-benzylo-4-anilinochinolinę (I. p. t. 184—186°), połączenie o charakterze zasady trzeciorzędowej tworzącą z kwasami krystaliczne sole jak chlorowodorek (p. t. 326—328°), pikrynian (p. t. 213—215°).

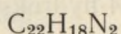


Stwierdzenie budowy powyższej zasady udało nam się wykazać w następujący sposób: Ogrzewając otrzymany produkt kondensacji metylobenzyloketonu z aniliną i olejkiem fenylogorczyznym z alkoholowym ługiem potasowym pod ciśnieniem, uzyskaliśmy połączenie rozpuszczalne w alkaliach o t. t. 215—217°, które poddane następnie destylacji z pyłem cynkowym przemieniło się w olej o charakterystycznym zapachu. Olej ten ogrzewany z kwasem pikrynowym tworzy sól o t. t. 154—155° identyczną z pikrynianem otrzymanym przez W. B o r s c h e i O. V e r b a c h a z 2-benzylochinoliny. Produkt otrzymany przy destylacji z pyłem cynkowym ogrzewaliśmy z jodkiem metylu w zamkniętej rurze, a uzyskany jodometylan wykazał identyczny punkt topnienia z otrzymanym jodometylanem przez wspomnianych badaczy.

Powyższa reakcja nadaje się do otrzymania innych pochodnych chinoliny tego rodzaju, przy ogrzewaniu np. metylobenzyloketonu z p-toluidyną i olejkiem p-tolylogorczyznym uzyskaliśmy połączenie o charakterze zasady trzeciorzędowej (t. t. 166—169°), którą należy określić jako 2-benzylo-4-p-toluidyno-6-metylocholinę. Zasada powyższa poddana działaniu alkoholowego KOH pod ciśnieniem ulega hydrolizie z wytworzeniem 2-benzylo-4-hydrokso-6-metylochinoliny (t. t. 240°).

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

2-benzyl-4-anilinochinolina (I)



Równomolarne ilości metylobenzylketonu i aniliny ogrzewa się w kolbie destylacyjnej na łaźni olejowej w temperaturze 200° przez 1 godzinę. Do nieco ochłodzonego roztworu dodaje się równoważną ilość olejku fenylogorczyzycznego z małym nadmiarem i ogrzewa następnie przez 3 godziny stopniowo podnosząc temperaturę stopu do 240°. Gorący produkt kondensacji zadaje się etanolem i zakwasza kwasem solnym do silnie kwaśnej reakcji. Wydzielony osad odsącza się, przemywa małą ilością etanolu, a następnie przekryształizowuje z etanolu.

Otrzymany chlorowodorek zadaje się 10% roztworem węglanu sodowego i gotuje przez pół godziny. Pod koniec gotowania dodaje się kilka kropel 50% roztworu wodorotlenku potasowego. Osad odsącza się, przemywa ciepłą wodą i krystalizuje z rozcieńczonego etanolu. Słupki o t. t. 184—186°.

Analiza: $C_{22}H_{18}N_2$. Oblicz. C 85,12%, H 5,80%, N 9,05%

Znalez. C 84,76%, H 5,37%, N 9,46%

Chlorowodorek 2-benzyl-4-anilinochinoliny. $C_{22}H_{18}N_2 \cdot HCl$, tworzy się przez działanie stężonym kwasem solnym na roztwór 2-benzyl-4-anilinochinoliny w etanolu. Igły z etanolu o t. t. 326—328°.

Analiza: $C_{22}H_{19}N_2Cl$. Oblicz. N 8,10% Znalez. N 8,52%.

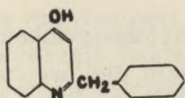
Pikrynian 2-benzyl-4-anilinochinoliny. $C_{22}H_{18}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, otrzymuje się przez ogrzewanie gorących roztworów 1 g zasady I i 0,75 g kwasu pikrynowego w etanolu. Kostki rombów z etanolu o t. t. 213—215° z rozkł.

Analiza: $C_{28}H_{21}N_5O_7$. Oblicz. N 12,99%. Znalez. N 13,40%.

Jodometylan 2-benzyl-4-anilinochinoliny. $C_{23}H_{21}N_2J$, uzyskuje się gdy 1 g zasady I, 1 ml jodku metylu i 1 ml alkoholu metylowego ogrzewa się w zatopionej rurze w temperaturze 110° przez 4 godziny. Zawartość rury wymywa się małą ilością metanolu z którego po pewnym czasie wydziela się krystaliczny osad, który przekryształizowuje się z alkoholu. Pomarańczowe słupki o t. t. 173—178° z rozkładem.

Analiza: $C_{23}H_{21}N_2J$. Oblicz. J 28,05% Znalez. J 28,38%.

2-benzylo-4-hydroksychinolina



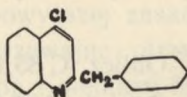
4 g chlorowodoroku zasady I, 28 g etanolu i 20 g wodorotlenku potasowego miesza się razem i ogrzewa w autoklawie przez 6 godzin w temp. 200°.

Produkt zmydlenia rozpuszcza się w wodzie, sączy i przesącz z adaje stęż. kwasem solnym. Wydzielony osad krystalizuje się z etanolu. Igły o t. t. 215—217°.

Analiza: $C_{16}H_{13}NO$. Oblicz. C 81,67%, H 5,56% N 5,95%.

Znalez. C 81,93%, H 5,50%, N 6,36%.

2-benzylo-4-chlorochinolina.



1 g 2-benzylo-4-hydroksychinoliny zadaje się 5 g pięciochlorku fosforu i nieco tlenochlorku fosforu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 1 godzinę. Produkt reakcji po oziębieniu wylewa się na lód, alkalizuje ługiem sodowym i po odsączeniu i przemyciu wodą wydzielony osad krystalizuje się z etanolu. Igły o t. t. 134—135°.

Analiza $C_{16}H_{12}NCl$. Oblicz. N 5,52%. Znalez. N 5,94%.

Pikrynian 2-benzylochinoliny. $C_{16}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

2 g 2-benzylo-4-hydroksychinoliny miesza się z 20 g pyłu cynkowego i umieszcza w runce jednostronnie zatopionej. Rurę podgrzewa się, stopniowo podwyższając temperaturę. Otrzymany destylat rozpuszcza się w etanolu i przeprowadza w pikrynian przez dodanie małej ilości kw. pikrynowego rozpuszczonego w etanolu i zagotowanie. Wydzielony produkt po przekrystalizowaniu topi się w temperaturze 154—155°.

Celem dokładnego stwierdzenia, że jest to pikrynian 2-benzylochinoliny powtórzono pracę W. Borsche i O. Verbacha i uzyskaną

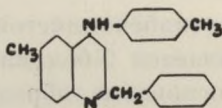
2-benzylchinolinę przeprowadzono w pikrynian. Uzyskane połączenie topiło się w temp. 154—155° i zmieszane z pikrynianem otrzymanym przez nas nie obniżało temp. topn.

Jodometylan 2-benzylchinoliny. $C_{16}H_{13}N$. (CH_3J).

1 g produktu destylacji z pyłem cynkowym uzyskanym z 2 g 2-benzyl-4-hydroksychinoliny zadano 1 ml jodku metylowego i 1 ml metanolu i ogrzewano w zatopionej rurze w 110° przez 4 godziny. Zawartość rury wymyto małą ilością metanolu, do roztworu dodano małą ilość eteru i wydzielony produkt po odsączeniu przekrystalizowano z wody. Pryzmy o t. t. 208° z rozkł. identycznym z podanym w literaturze.

Analiza: $C_{17}H_{16}NJ$. Oblicz. J 35,14%. Znaleź. J 35,14%.

2-benzyl-4-p-toluidyno-6-metylocholinina.



10 g p-toluidyny ogrzewa się z 12,5 g metylobenzylketonu na łaźni olejowej w temperaturze 200° w ciągu 1 godziny. Do nieco oziębionego stopu dodaje się 14 g olejku p-tolylgoreczycznego i następnie ogrzewa przez 3 godziny do temp. 240°. Gorący produkt reakcji zadaje się małą ilością etanolu i pozostawia do krystalizacji. Wydzielony krystaliczny osad oczyszcza się z etanolu. Igły o t. t. 166—168°.

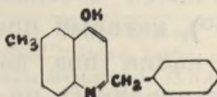
Analiza: $C_{24}H_{22}N_2$. Oblicz. C 85,16%, H 6,55%, N 8,28%.

Znaleź. C 84,80%, H 6,20%, N 8,34%.

Pikrynian. $C_{24}H_{22}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, uzyskuje się gdy 0,5 g wolnej zasady i 0,5 g kw. pikrynowego rozpuszcza się oddzielnie w etanolu na gorąco i po zlaniu roztworów krótki czas ogrzewa się do wrzenia. Błazki sześcioboczne o t. t. 243° z rozkł.

Analiza: $C_{30}H_{25}O_7N_5$. Oblicz. N 12,34%. Znaleź. N 12,32%.

2-benzyl-4-hydroksy-6-metylocholinina.



4 g zasady zadaje się 16 g KOH, 25 ml etanolu i ogrzewa w autoklawie przez 6 godzin w temp. 220°. Otrzymany produkt zmydlenia rozpuszcza się w wodzie sączy i zakwasza sęż. kwasem solnym. Wydzielony produkt krystalizuje się z etanolu. Igły o t. t. 240°.

Analiza: $C_{17}H_{15}ON$. Oblicz. N 5,62%. Znależ. N 6,09%.

L I T E R A T U R A

1. D z i e w o Ń s k i K. i M o s z e w J. — Roczniki Chem. 12, 482 (1932).
2. B o r s c h e W. i V o r b a c h O. — Lieb. Ann. Chem. 537, 22—38 (1938).

Р Е З Ю М Е

При нагревании метилбензилкетона с анилином и фенилгорчичным маслом получается 2-бензил-4-анилинхинолин (т. пл. 184—186°), третичное основание образующее кристаллические соли с кислотами: пикриновой (т. пл. 213—215°), соляной (т. пл. 326—328°).

При нагревании этого основания с иодистым метилом в запаянной ампуле образуется иодметилат (т. пл. 173—178° с разложением). Это же основание гидролизованное спиртным раствором едкого калия под давлением при температуре 200° превращается в 2-бензил-4-оксихинолин (т. пл. 215—217°), который при нагревании с PCl_5 и $POCl_3$ образует 2-бензил-4-хлорхинолин (т. пл. 134—135°).

Перегонка с цинковой пылью при повышенной температуре превращает 2-бензил-4-оксихинолин в 2-бензилхинолин, образующий с пикриновой кислотой соль (температура плавления 154—155°), а с иодистым метилом при нагревании в запаянной ампуле — иодметилат (т. пл. 208° с разложением), идентичные с полученными из 2-бензилхинолина синтезированного другим путем.

Конденсируя метилбензилкетон с п-толуидином и п-толилгорчичным маслом получается 2-бензил-4-п-толуидин-6-метилхинолин (т. пл. 166—169°), который при нагревании со спиртным раствором едкого калия под давлением превращается в 2-бензил-4-окси-6-метилхинолин (т. пл. 240°).

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Kondensation von Methyl-benzylketon mit Anilin und Phenylsöfnel erhält man als Hauptprodukt der Reaktion 2-Benzyl-4-anilinochinolin (F. 184—186°), eine tertiäre Base, die gut kristallisierende Salze (Pikrat F. 213—215°, Chlorhydrat F. 326—328°) und mit Jodmethyl in geschlossenem Rohr erhitzt (110°) Jodmethylat (F. 173—178° Zers.) gibt.

2-Benzyl-4-anilinochinolin verseift sich beim Erhitzen unter Druck mit alkoholischer Kalilauge (200°) zu 2-Benzyl-4-hydroxychinolin (F. 215—217°), welches mit PCl_5 und POCl_3 erwärmt, in 2-Benzyl-4-chlorchinolin übergeht. (F. 134—135°).

2-Benzyl-4-hydroxychinolin mit Zinkstaub destilliert übergeht in 2-Benzylchinolin, welches mit Pikrinsäure ein Pikrat (F. 154—155°) und mit Jodmethyl im Druckrohr erhitzt das Jodmethylat (F. 208° Zers.) gibt. Diese Verbindungen sind mit den, auf anderem Wege erhaltenen, identisch.

Kondensiert man Methyl-benzylketon mit p-Toluidin und p-Tolylsöfnel so erhält man 2-Benzyl-4-p-toluidino-6-methylchinolin (F. 166—168°), welches mit alkoholischer Kalilauge unter Druck (200°) erhitzt, in 2-Benzyl-4-hydroxy 6-methylchinolin übergeht (F. 240°).

