

STEFAN GOSZCZYŃSKI

STUDIA NAD CYKLIZACJĄ OKSYMÓW β-FENYLO-α,β-Nienasyconych ketonów Do Układu Chinolinowego

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 122 – GLIWICE 1964

SPIS TREŚCI

			Str
1.	Wst	ер	5
	1. 1.	Retrospektywny przegląd prac dotyczących zagadnienia cy- klizacji oksymów do układu chinolinowego	5
	1. 2.	Geneza i cel pracy	8
2.	Omé oksy	ówienie teoretycznych problemów związanych z cyklizacją zmów β-fenylo-α, β-nienasyconych ketonów .	10
3.	Bad	ania struktury przestrzennej oksymów pochodnych benzyli-	
	aene		20
	3. 1.	Konfiguracja wiązania oksymowego	22
	3. 2.	Konliguracja wiązania etylenowego w ketonach i oksymach benzylidenoacetonu i jego pochodnych	26
		3.2.1. Konfiguracja wiązania etylenowego w ketonach .	26
		3.2.2. Konfiguracja wiązania etylenowego w oksymach .	30
	3. 3.	Wpływ promieniowania ultrafioletowego na budowę prze- strzenna ketonów i oksymów pochodnych benzylidenoace-	
		tonu	36
		3. 3. 1. Charakterystyka widmowa lamp rtęciowych	37
		3. 3. 2. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na konfigu- rację wiązania etylenowego w ketonach	40
		3. 3. 3. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na konfigu- rację wiązania oksymowego	45
		3. 3. 4. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na widma elektronowe oksymów	47
4.	Cyk	lizacja oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych do	
	ukła	adu chinolinowego	49
	4, 1,	Cyklizacja oksymu benzylidenoacetonu za pomocą pięcio- tlenku fosforu	49
	4. 2.	Badania nad wpływem czynnika kondensującego na cykli- zację oksymów	53
	4. 3.	Cyklizacja octanów oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych	55
	4. 4.	Cyklizacja oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych o konfiguracji cis .	58
		4. 4. 1. Cyklizacja oksymów otrzymywanych z ketonów o konfiguracji cis	58
		4. 4. 2. Cyklizacja oksymów po ich naświetlaniu promienio- waniem ultrafioletowym .	59

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 122

P.3345/64

BRIGTERS

STEFAN GOSZCZYŃSKI

STUDIA NAD GYKLIZACJĄ OKSYMÓW /β-fenylo-α,/β-nienasyconycn ketonów do układu chinolinowego

PRACA HABILITACYJNA Nr 41

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 12. V. 1964 r.

GLIWICE 1964

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH · POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

Dział Nauki - Sekcja Wydawnictw Naukowych - Politechniki Śląskiej

Gliwice, ul. Konarskiego 23

 Nakl. 100+190
 Ark. wyd. 5,5
 Ark. druk. 7,2
 Papier powielaczowy kl. V, 70x100, 70 g

 Oddano do druku 19.10.1964
 Podpis. do druku 13.11.1964
 Druk ukoń. w listopadzie 1964

 Zam. 1651
 22.10.1964
 B-17
 Cena zł 6,90

Wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Wyrażam wdzięczność Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego, Senatowi i Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej za udzielenie mi stypendium naukowego.

Pani Prof. dr inż. Czesławie Troszkiewicz - Kierownikowi Ka tedry Chemii Organicznej Politechniki Śląskiej serdecznie dzię kuję za wiele cennych dyskusji, rad i sugestii wysuniętych w czasie opracowywania problemu stanowiącego przedmiot niniejszej pracy. Szczególna życzliwość jakiej doznawałem z Jej stro ny w trakcie wykonywania moich badań była tym niewymiernym, a tak ważnym czynnikiem, który dodawał zachęty w chwilach trudności i niepowodzeń i stwarzał atmosferę sprzyjającą spokojnej i wydajnej pracy.

1. WSTEP

1.1. Retrospektywny przegląd prac dotyczących zagadnienia cyklizacji oksymów do układu chinolinowego

Cyklizacja oksymów β -fenylo- α,β -nienasyconych związków karbonylowych, prowadząca do otrzymania odpowiednich chinolin w myśl reakcji:

 $\int_{R_1}^{R_2} - O(\int_{N}^{R_2} R_2 + H_2 O)$

wydaje się być jedną z teoretycznie najprostszych dróg syntezy tego waż nego układu heterocyklicznego. Olbrzymia ilcść prac poświęconych badaniom nad syntezą układu chinolinowego [1] świadczy o wielkiej wa-

dze tego problemu tak z punktu widzenia teoretycznego jak i po trzeb praktycznych, przemysłowych. Jest rzeczą uderzającą, że reakcja cyklizacji oksymów wymienionego typu nie była nigdy przedmiotem obszerniejszych badań. Kilka zaledwie opublikowanych w literaturze wzmianek związanych z tym zagadnieniem nie wyjaśnia najbardziej podstawowych problemów reakcji tego typu. Są to zresztą badania zupełnie wyrywkowe i sporadyczne budzące wiele zastrzeżeń i pozwalające przypuszczać, że niejasna in terpretacja uzyskanych danych doświadczalnych spowodowana jest popełnieniem zasadniczych pomyłek.

Zagadnienie cyklizacji oksymu β -fenylo- α,β -nienasyconego związku karbonylowego do układu chinolinowego zostało po raz pierwszy postawione w końcu ubiegłego stulecia przez Bambergera i Goldschmidta [2]. Punktem wyjścia były wcześniejsze badania Bambergera, który zauważył, że związki formazylowe pod działaniem kwaśnych środków kondensujących dają pochodne fenotriazyny w myśl reakcji:



Reakcję tę usiłowali cytowani autorzy rozszerzyć na odpowiednie fenylohydrazony związków karbonylowych. Wychodząc z fenolohydrazonu aldehydu cynamonowego spodziewano się otrzymać chinolinę.



Jako czynnik kondensujący stoso wano bezwodnik octowy oraz suchy chlorowodór w podwyższonej temperaturze. W wyniku reakcji otrzymano zasadowy produkt o za

pachu.chinoliny, który dawał pikrynian o temperaturza topnienia kilkanaście stopni niższej od t.t. pikrynianu chinoliny. Wydajność reakcji była jednak tak znikoma, że autorzy nie byli w stanie oczyścić produktu cyklizacji i zidentyfikować go w sposób pewny. Oczekując podobnego przebiegu reakcji w wypadku użycia oksymu aldehydu cynamonowego Bamberger i Goldschmidtspo dziewali się uzyskać lepsze wydajności chinoliny przy zastosowaniu czynnika kondensującego o silnym działaniu dehydratacyjnym:



Užycie pięciotlenku fosforu doprowadziło do uzyskania izochinoliny. Wydajność reakcji była również bardzo niska, jednak tak wolną izochinolinę, jak i

jej pikrynian udało się wyizolować w stanie czystym. Autorzy wyjaśniając mechanizm tej nieoczekiwanej przez nich cyklizacji przyjęli, że w pierwszym etapie reakcji następuje przegrupowanie beckmannowskie oksymu do formylostyryloaminy, która następnie cyklizuje do izochinoliny:



W następnym roku ukazała się krótka notatka Goldschmidta [3], w której opisano działanie pięciotlenku fosforu na oksym benzylidenoacetonu. W wyniku reakcji otrzymano zasadowy produkt krzepnący przy oziębianiu w wodzie z lodem i dający pikrynian o t.t. 223°C. Autor notatki przyjmuje, że reakcja ma tu również przebieg dwustopniowy: cyklizacja poprzedzana jest przegrupowaniem Beckmanna. Jednakże autor zupełnie nieoczeki-

wanie przyjmuje, że produktem reakcji jest izochinolina, mimo że jedynym racjonalnie spodziewanym produktem powinna być 1-metyloizochinolina. To bledne i nieumotywowane sformułowanie nie może być złożone na karb pomyłki: autor stwierdza, że "zamiast metyloizochinoliny powstała izochinolina" i stwierdzenie swoje popiera równaniem chemicznym, z którego wynika, że w cza sie cyklizacji następuje eliminacja grupy metylowej. Wvdaje się, że pomyłka mogła powstać na skutek bardzo zbliżonych temperatur topnienia pikrynianów metyloizochinoliny i izochinoliny. Zastanawiające jest, że autor nie podaje choćby tak łatwego do zrealizowania dowodu na identyczność otrzymanego produktu cyklizacji z izochinoliną, jakim byłoby wykonanie oznaczenia t.t. mieszaniny pikrynianów obu próbek.

Obie wymienione prace dotyczące badania cyklizacji oksymów doprowadziły do wniosku, że w efekcie takiej reakcji powstaje układ izochinolinowy. Badania te należy uznać za 'poszerzenie metody Bischlera-Napieralskiego w sensie dostarczenia modyfikacji, w której bezpośrednim wyjściowym substratem jest oksym ulegający przegrupowaniu beckmannowskiemu. Nie są to więc badania dotyczące bezpośredniej cyklizacji oksymu do układu hete rocyklicznego. Stanowią one jedynie połączenie dwu zagadnień: przegrupowania Beckmanna [4] i reakcji Bischlera-Napieralskiego [5]





7

Jedyną wzmianką spotykaną w literaturze, dotyczącą otrzymania układu chinolinowego w wyniku cyklizacji oksymu stanowi praca Burstina [6]. Autor twierdzi, że poddając cyklizacji oksym benzylidenoacetonu, za pomocą pięciotlenku fosforu, otrzymał mieszaninę 2-metylochinoliny i izochinoliny:

O-CH-CH C CH, P.D.

Wydajność cyklizacji była znikoma, przy czym nie udało się roz dzielić obu tych produktów. Ich obecność w mieszaninie poreakcyjnej autor stwierdził jedynie na drodze otrzymania Dewnych pochodnych i to w sposób, który budzić może szereg zastrzeżeń. Otrzymane w cytowanej pracy wyniki można by kwestionować już z teoretycznego punktu widzenia. Przyjmując przegrupowanie Beckmanna, jako przejściowe stadium reakcji, należało spodziewać sie otrzymania 1-metyloizochinoliny nie zaś izochinoliny. Wydaje się, że sugestia wypływająca z wcześniejszej i znanej autorowi pracy Goldschmidta, zaważyła na przyjęciu poglądu, że jednym z produktów cyklizacji jest izochinolina. Wydaje sie. że utrata grupy metylowej w warunkach cyklizacji jest nie do przyjęcia bez podania wyjaśnień rzucających światło na mechanizm reakcji. Takich jednak wyjaśnień jest brak w pracy Burstina. Wreszcie odnotować należy krótką wzmiankę [7], nie poparta materialem doświadczalnym, w której wysunięta jest hipoteza zakładająca, że oksymy β -fenylo- α, β -nienasyconych ketonów mogą cyklizować zarówno do układu chinolinowego jak i izochinolinowego. Autor przyjmuje, że konfiguracja wiązania oksymowego decyduje o kierunku reakcji. Brak zarówno jakichkolwiek danych eksperymentalnych jak i umotywowanych przesłanek teoretycznych zmusza do uznania hipotezy, zawartej w tej notatce za pogląd nieudowodniony i przyjęty całkiem dowolnie.

1.2. Geneza i cel pracy

W toku systematycznych badań, podjętych w Katedrze Chemii Orga nicznej Politechniki Sląskiej, nad możliwością syntezy rdzenia chinolinowego na drodze cyklizacji oksymów β -fenylo- α,β nienasyconych związków karbonylowych stwierdzono, że droga taka sta nowi realna możliwość otrzymania tego układu heterocyklicznego. Wykazano, że niektóre z oksymów wymienionego typu mogą ule gać cyklizacji bezpośrednio, inne dają chinoliny dopiero po zmianie konfiguracji wywołanej działaniem promieniowania ultra fioletowego. Oksym aldehydu α, β -dwumetylocynamonowego może stanowić przykład substratu ulegającego bezpośredniej cyklizacji do 3,4-dwumetyiochinoliny [8], natomiast oksymy benzylidenoacetonu i β -metylobenzylidenoacetonu dają odpowiednie

chinoliny po naświetlaniu ich promieniowaniem nadfioletowym [9]. Zaobserwowane fakty skłoniły do przyjęcia hipotezy, że czynnikiem decydującym o możliwości zamknięcia pierścienia i utworzenia rdzenia chinolinowego jest odpowiednia konfiguracja przy wiązaniu etylenowym. Biorąc z kolei pod uwagę, że na konfigurację tę zasadniczy wpływ będą miały podstawniki obecne

przy wiązaniu etylenowym, podjęto systematyczne studia nad ustaleniem wpływu tych podstawników na strukturę przestrzenną oksymu. Ogólny wzór oksymu β -fenylo- α,β -nienasyconego związku karbonylowego pozwala przewidywać

różnoraki wpływ podstawników R₁, R₂ i R₃ zarówno na budowę przestrzenną jak i reaktywność rozpatrywanego układu. Najbardziej zasadniczych zmian można oczekiwać w dwu krańcowych wypadkach: gdy R₁ jest wodorem lub gdy podstawnik ten jest jakimkolwiek rodnikiem. Ogólnie znane różnice w zachowaniu się aldoksymów i ketoksymów są wyrazem takiej właśnie zmiany podstawnika R₁. Natomiast rodzaj rodnika węglowodorowego R₁ (alkil lub aryl) prawdopodobnie nie będzie już zasadniczo wpływał na reaktywność ketoksymu. Może on zaledwie wpływać na konfigurację wiązania C=N.

W toku niniejszych badań ograniczyłem się celowo do jednego tylko rodnika R₁, którym zawsze była grupa metylowa. Sądziłem bowiem, że ograniczenie takie może przyczynić się do otrzymania jasnego obrazu wpływów jakie podstawniki R₂ i R₃ wywierają na strukturę i reaktywność oksymu z punktu widzenia reakcji cyklizacji. Podstawniki przy wiązaniu etylenowym (R₂ i R₃) kolejno wymieniałem ograniczając się prawie wyłącznie do najbardziej typowych substytuentów: wodoru, grupy metylowej i grupy fenylowej. Tak więc obiektem moich badań były:

Benzylidenoaceton	$(R_2 = H, R_3 = H)$
or-metylobenzylidenoaceton	$(R_2 = CH_3, R_3 = H)$
β -metylobenzylidenoaceton	$(R_2 = H, R_3 = CH_3)$
a -fenylobenzylidenoaceton	$(R_2 = C_6 H_5, R_3 = H)$
β -fenylobenzylidenoaceton	$(R_2 = H, R_3 = C_6 H_5)$

Mając na uwadze możliwie szerokie zbadanie problemu cyklizacji β -fenylc- α , β -nienasyconych ketoksymów przeprowadziłem szereg badań o charakterze ogólniejszym, których wyniki pozwoliłyby na wyrobienie sobie jasnego poglądu o roli i znaczeniu tych czynników budowy przestrzennej, które decydować będą o możliwości tworzenia układu chinolinowego. Tymi zagadnieniami o charakterze ogólnym i pomocniczym były problemy:

- 1) budowy przestrzennej ketonów i oksymów pochodnych benzylidenoacetonu z punktu widzenia wiązania etylenowego,
- 2) konfiguracji wiązania oksymowego,
- 3) wpływu promieniowania ultrafioletowego na ketony i oksy my pochodne benzylidenoacetonu.

Reakcję cyklizacji oksymów prowadzącą do układu chinolinowego zbadałem szczegółowiej na przykładzie oksymów β -fenylobenzylidenoacetonu. Oksym ten okazał się szczególnie korzystny do badań kinetycznych z tego względu, że możliwe było w jego wypadku wyeliminowanie wpływu izomerii cis-trans. Wpływ ten we wszystkich innych oksymach był czynnikiem, który komplikował przebieg procesu cyklizacji i nie pozwalał na wyciągnięcie pew nych wniosków z pomiarów kinetycznych.

Wreszcie osobnym zagadnieniem były problemy analityczne, których opracowanie warunkowało uzyskanie ilościowego obrazu przemian, tak samej cyklizacji jak i towarzyszących reakcji ubocznych. Konieczność posiadania odpowiednio czułego narzędzia analitycznego dla określania ilości tak substratów jak i produktów badanej reakcji stała się powodem opracowania metod ilo ściowego oznaczania oksymów i chinolin.

2. OMÓWIENIE TEORETYCZNYCH PROBLEMÓW

ZWIĄZANYCH Z CYKLIZACJĄ OKSYMÓW β -FENYLO- α , β -NIENASYCONYCH KETONÓW

Dla jasności dalszego wywodu wydaje się być rzeczą celową podanie kilku uwag o cherakterze teoretycznym, dotyczących zagadnień związanych z cyklizację oksymów β -fenylo- α , β -nienasyconych związków karbonylowych prowadzącą do otrzymania układu chinolinowego. Uwagi te pozwolą również na wyjaśnienie celowości prowadzonych pewnych kierunków badań, stojących w luźniejszym związku z samym problemem cyklizacji.

Można przewidywać, że najbardziej sprzyjające cyklizacji wa runki stwarzać będzie środowisko reakcji, w którym obecna będzie pewna ilość substancji o charakterze kwasu Lewisa. Oczekiwać wtedy można odszczepienia grupy OH wraz z parą elektro wą i równoczesnego powstania jonu z ładunkiem dodatnim na azocie:

 $\bigcirc -c = c - c - R + H^{\oplus} - \left[\bigcirc -c = c - c - R \right] - \bigcirc -c = c - c - R + H_2 C$

Utworzenie podstawionego amidu będzie jedną z dróg przejścia od nietrwałego stanu jonowego do stabilnego i uboższego w energię układu amidowego w wyniku migracji któregoś z rodników związanych z węglem karbonylowym:

 $\bigcirc c = c - c - k, \qquad \bigcirc c = c - c - k, \qquad \bigcirc c = c - c - c - k, \qquad H_2 O \qquad \bigcirc c - c - c - c - c + H_1 = h_2 O \qquad \bigcirc c - c - c - c - c + H_1 = h_1$

W wypadku, gdy R₁ = H stabilizacja może prowadzić do utworzenia nitrylu:

$$\bigcirc -c = c - c \rightarrow H \longrightarrow \bigcirc c = c - c \rightarrow H$$

Przedstawiony tu pogląd zawiera wiele uproszczeń i nie od zwierciedla faktycznego mechanizmu zachodzących przemian. Ba dania przegrupowania beckman-

nowskiego udowodniły bowiem, że migracja rodnika jest procesem, w którym nie następuje nigdy całkowite zerwanie więzi walencyjnej w obrębie drobiny. Rodnik ten np. nie traci czynności optycznej, jeżeli obecny jest w nim węgiel asymetryczny bezpośrednio związany z węglem karbonylowym. Tym niemniej w ogólnym rozważaniu ten uproszczony schemat przemian hipotecznego jonu z deficytem elektronowym na azocie odzwierciedla ogólną tendencję takiego układu do przemian stwierdzanych eksperymentalnie.

Ei

Istnieje jeszcze jedna droga prowadząca do utrwalenia rozpatrywanego układu jonowego. Utworzenie takiego kationu w drobinie, w której budowa steryczna warunkuje bezpośrednie przestrzenne sąsiedztwo azotu i pierścienia fenylowego pozwala przewidywać, że elektrofilowa substytucja w pierścieniu fenylowym może doprowadzić do przejścia na jeden z najniższych moż liwych stanów energetycznych tworząc rezonansowo utrwalony układ chinolinowy:



Te rozważania pozwalają zdać sobie sprawę z ważności dwu czynników, jakie należało uwzględnić przy badaniach nad cyklizacja oksymów omawianego typu do układu chinolincwego. Pierwszym z nich o najbardziej zasadniczym znaczeniu jest czynnik budowy przestrzennej oksymów z punktu widzenia ich konfiguracji przy wiązaniu etylenowym. Jeśli hipoteza przyjmująca taki przebieg reakcji cyklizacji jest słuszna to jest rzeczą oczywista, że utworzenie rdzenia chinolinowego będzie możliwe tylko wtedy, gdy wyjściowy oksym będzie posiadał konfigurację cis ze względu na rozmieszczenie grupy oksymowej i pierścienia fenylowego. Dotychczasowe niepowodzenia wszystkich usiłowań cy również klizacji oksymów, opisanych dotąd w literaturze mogą znaleźć swe wytłumaczenie przy założeniu, że poddawane próbom oksymy posiadały zawsze nieodpowiednią konfigurację trans.

Drugim czynnikiem, któremu należało poświęcić szczególną uwage był dobór odpowiedniego reaktywu, który aczkolwiek zdolny do odciągnięcia grupy OH z oksymu nie powodowałby przegrupowania Beckmanna. Jest to problem szczególnie trudny do rozwiązania, gdyż większość odczynników o charakterze kwaśnym wywołuje przegrupowanie beckmannowskie. Przegrupowanie to może być nie tylko reakcją konkurującą, wpływającą na obniżenie lub układu zgoła wyeliminowanie możliwości cyklizacji oksymu do chinolinowego - może ono też stwarzać prawdopodobieństwo DOWstawania rdzenia izochinolinowego w następczo zachodzącej kondensacii Bischlera-Napieralskiego. Cytowane we watepie prace

dostarczają dowodu na to, że obawy takie są jak najbardziej realne. Możliwość jednoczesnego powstawania obu układów hetero cyklicznych: chinolinowego i izochinolinowego może stwarzać bardzo poważne trudności natury eksperymentalnej z jednej stro ny i z drugiej nie mniej duże kłopoty w interpretacji uzyskiwanych wyników. Należało dobrać taki czynnik powodujący hetero lityczne rozerwanie wiązania N-O, który byłby nieaktywny \mathbf{z} punktu widzenia przegrupowania beckmannowskiego. Zauważono ođ dawna, że szereg estrów oksymów ulega samorzutnemu przegrupowaniu, a szybkość tego przegrupowania jest proporcjonalna do mocy kwasowej estryfikującego kwasu. Kuhara ustaliż szereg w ja kim wzrasta łatwość przegrupowania estrów oksymów, szereg ściśle związany ze stałą dysocjącji

 $CH_3COOH < C_6H_5COOH < C1CH_2COOH < C_6H_5SO_3H$

Należało spodziewać się, że octany oksymów będą tymi pochodnymi, które rokować będą największe nadzieje jako substraty dla badań nad cyklizacją oksymów do układu chinolinowego. Prze grupowanie beckmannowskie octanów oksymów zdarza się bowiem tyl ko w zupełnie wyjątkowych wypadkach.

Przedstawiona powyżej hipoteza zakładająca mechanizm elektrofilowej substytucji pierścienia fenylowego, mechanizm którym można byłoby tłumaczyć powstawanie chinolin w reakcji cyklizacji oksymów, nie daje podstaw do przewidywania zasadniczej różnicy w zachowaniu się izomerów warunkowanych podwójnym wiązaniem C = N. Łatwość bowiem powstawania jonu na skutek heterolitycznego rozerwania wiązania N-O powinna być nie zależna od konfiguracji przy wiązaniu oksymowym. Co najwyżej można by przewidywać pewne różnice w łatwości przegrupowania beckmannowskiego spowodowane większą skłonnością do migracji grupy aktualnie pozostającej w położeniu anti. Badania przegrupowania beckmannowskiego wykazały jednak, że wpływ taki W tym właśnie przegrupowaniu jest zupełnie drugoplanowy.

W świetle tych najbardziej ogólnych rozważań teoretycznych widać, że zagadnienie budowy przestrzennej oksymów, głównie zaś problem izomerii geometrycznej związanej z obecnością wiązania etylenowego wymaga szczególnej uwagi. Jak już wykazałem powyżej możliwości cyklizacji oksymu do chinoliny można się spodziewać tylko wtedy, gdy zapewnionę będzie przestrzenne sąsiedztwo Pierścienia fenylowego i grupy oksymowej. Sąsiedztwo takie będzie zrealizowane w izomerach cis. Należy jednak również przewidywać, że decydujące znaczenie dla rozpatrywanego za gadnienia cyklizacji będzie miała trwałość obu izomerów oraz możliwość wzajemnej ich przemiany.

Przyjmuje sie, że zjawisko stereoizomerii można obserwować tylko w takim wypadku, gdy energia aktywacji konieczna do wzajemnej przemiany izomerów wynosi co najmniej 15-20 kcal/mol.Istnienie takiego progu energetycznego stwarza możliwość wyjzolowania stereoizomerów o dostatecznie dużej trwałości w temperaturach niezbyt podwyższonych. Z drugiej strony wzajemna prze miana izomerów bedzie możliwa tylko wtedy, gdy energia aktywacji tej przemiany nie przekroczy wartości energii aktywacji dla jakiejkolwiek reakcji rozkładu drobiny, która to wartość dla większości związków organicznych leży w granicach 30-50 kcal/mol. Wyższy z reguly poziom energetyczny izomerów cis powoduje, że energia aktywacji przejścia izomer cis---izomer trans posiada wartość mniejszą niż energia aktywaćji przemiany odwrotnej. Stad też bardzo często obserwujemy jednokierunkowy przebieg przegrupowania prowadzący do otrzymania trwalszego izomeru trans, Przemiana odwrotna jest tylko wtedy możliwa. gdy zazwyczaj wyższy próg energetyczny przejścia od strony izomeru trans nie przekracza tej wartości, która stwarza już możliwość destrukcji drobiny.

Te rozważania o charakterze ogólnym wykazują jak duże znaczenie ma wysokość bariery energetycznej rozdzielającej izomery cis i trans oksymu, dla możliwości jego cyklizacji do ukła du chinolinowego. Wielkość tego progu będzie w dużej mierze warunkowana poziomem energetycznym obu izomerów.

Rozpatrywane oksymy β -fenylo- α,β -nienasyconych ketonów stanowią typowy przykład układu sprzężonego, który stabilizowany jest energią rezonansu. Efekt zawady przestrzennej ograni czający osiągnięcie koplanarności będzie w sposób zasadniczy zmniejszał energię rezonansu, a stąd podnosił poziom energetyczny drobiny. Wzory izomerów oksymu benzylidenoacetonu uwzględniające promienie Van der Waalsa atomów i rodników oraz długości poszczególnych wiązań jasno uwidaczniają, że w izomerze cis będzie występowała przeszkoda przestrzenna spowodowana zachodzeniem grupy oksymowej na wodór pierścienia fenylowego, w izomerze trans natomiast przeszkoda taka nie będzie miała miejsca:



Różnice w poziomie energetycznym warunkowane obecnością zawady przestrzennej będą oczywiście największe u oksymów benzylidenoacetonu (R₂ = H i R₃ = H). W wypadku pochodnych oksymu benzylidenoacetonu objętościowe rodniki R₂ i R₃ mogą wywołać zjawisko przeszkody przestrzennej także u izomerów trans i różnice poziomów energetycznych pomiędzy izomerami cis i trans mogą ulegać względnemu zmniejszeniu:



Tak więc objętość rodników R_2 i R_3 będzie miała duży wpływ na względną trwałość izomerów warunkowaną różnicami w wielkości energii rezonansu. I tak np. izomery etylenowe oksymu α -fe nylobenzylidenoacetonu mogą nie wykazywać zasadniczych różnic w energii wewnętrznej, co spowodcwane być może zawadą przestrzenną w układzie cis stilbenowym obecnym w izomerze trans oraz podobną co do wielkości przeszkodą w izomerze cis wynikającą z zachodzenia grupy oksymowej (lub metylowej - w drugiej konformacji) na wodór orto rdzenia fenylowego pozostającego w sprzężeniu:



Grupy metylowe przy podwójnym wiązaniu C = C mogą mieć oprócz raczej niewielkich wpływów przestrzennych zasadnicze znaczenie dla zmniejszenia energii aktywacji przejścia pomiędzy obu izomerami. Efekt nadsprzężenia może tu odgrywać decydującą rolę:



Wpływ taki łączyłby się zatem z łatwością izomeryzacji i miałby zasadnicze znaczenie dla możliwości cyklizacji oksymów.

Przyjmując jednokierunkowość reakcji cyklizacji, można wnio skować, że do cyklizacji zdolne będą nie tylko oksymy o konfiguracji cis, ale również takie izomery trans, dla których ener gia aktywacji przegrupowania będzie stosunkowo niska. Zmniejszenie energii aktywacji przejścia może być spowodowane podwyższeniem poziomu energetycznego izomeru trans na skutek obec ności zawady przestrzennej (jak w oksymie α -fenylobenzylidenoacetonu), bądź też obniżeniem bariery energetycznej dzięki obecności grup metylowych przy wiązaniu etylenowym. Te rozważania zobrazować można by następującym schematem:



Nie wchodząc oczywiście w zagadnienie bezwzględnych wielkcści poziomów energetycznych obu izomerów oraz wysokości progu energetycznego rozdzielającego stany drobiny w obu konfiguracjach wydaje sie, że ten jakościowy obraz można uznać za prawdopodobny. Następujące fakty wydają się dostarczać poparcia dla takiego rozumowania. Stosunkowo znaczna różnica w poziomach energetycznych dla obu izomerów benzylidenoacetonu może być łatwo wydedukowana z wielkości molowych współczynników absorpcji bedacych miara efektywności sprzeżenia. Dla izomerucis współczynnik ten ma wartość 10 000, odpowiednia wartość dla izomeru trans wynosi 23 000. A jednak cis benzylidenoaceton 0raz semikarbazon tego izomeru jest substancją praktycznie trwa łą, nie wykazującą tendencji do samorzutnego przechodzenia w izomer trans [10]. Fakt ten wskazuje na istnienie dostatecznie wysokiej bariery energetycznej nie pokonywanej przez pobudzenia cieplne odpowiadające energiom kinetycznym dla temperatur niezbyt wysokich. Wielkość tego progu energetycznego może ulegać dopiero dość znacznemu obniżeniu w obecności jonów wodo rowych spełniających role katalizatora.

Nie ma podstawy teoretycznej przypuszczać, aby w wypadku α -fenylobenzylidenoacetonu próg energetyczny izomeryzacji ulegał obniżeniu w porównaniu z benzylidenoacetonem. Natomiast efekt zawady przestrzennej zjawia się tu również dla izomeru trans. Stąd też przyjąć można, że poziom energetyczny izomeru trans α -fenylobenzylidenoacetonu musi leżeć znacznie powyżej poziomu trans-benzylidenoacetonu, a różnica poziomów dla obu izomerów tak α -fenylobenzylidenoacetonu jak i jego oksymu nie powinna być zbyt znaczna. Stwierdzona łatwość cyklizacji aldoksymu α, β -dwumetylocynamonowego [8] skłania do przypuszczenia że obecność grup metylowych przy wiązaniu etylenowym wywiera tu zasadniczy wpływ. Modelowe badania nad cyklizacją kwasu $\alpha-,\beta$ -dwumetylocynamonowego do 2,3-dwumetyloindenonu [11] wykazały, że cyklizacji ulegają oba izomery tego kwasu. Cyklizacja izomeru trans, poprzedzana zmianą konfiguracji zachodzi nadspodziewanie łatwo i przebiega z ilośr 'wą wydajnością. Te obserwacje pozwalają przyjąć, że zmiana konfiguracji przy obec ności dwu grup metylowych przy wiązaniu etylenowym jest przejściem o wyjątkowo niskim progu energetycznym.

Szczególną pozycję w zestawieniu oksymów poddawanych badaniom w toku niniejszej pracy zajmuje oksym β -fenylobenzylidenoacetonu ($R_2 = H$, $R_z = C_c H_5$). W związku tym bowiem wykluczona jest izomeria cis-trans, a badania nad jego cyklizacja do układu chinolinowego powinny dostarczyć najwiecej materiału łatwego do interpretacji, bo nie obciążonego nakładajacymi się wpływami wynikającymi z istnienia izomerii etylenowej. Wzór oksymu uwzględniający wielkość promieni Van der Waalsa wyraźnie jednak wskazuje, że sprzężenie w obrębie tej drobiny musi nastepować z pierścieniem fenylowym pozostającym w położeniu trans do grupy oksymowej:



Pierścień fenylowy w pozycji cis będzie na skutek zawady przestrzennej wychylony z płaszczyzny drobiny i będzie jedynie w niewielkim stopniu uczestniczył w rezonansie układu. W tym więc wypadku należałoby się spodziewać znacznego podobieństwa stanu energetycznego drobiny oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu i α -fenylobenzylidenoacetonu w konfiguracji trans. Tym niemniej w stanie pobudzenia sprzężenie z pierścieniem fenylowym w położeniu cis powinno zachodzić znacznie łatwiej niż przegrupowanie oksymu trans α -fenylobenzylidenoacetonu w izomer cis.

Jest rzecza oczywista, że u wszystkich oksymów omawianego typu oprócz czterech zasadniczych izomerów warunkowanych izome rią wiązania etylenowego i oksymowego możliwe są jeszcze dla każdego izomeru po dwie odmiany konformacyjne wynikające z obrotu wokół wiązania wegiel alfa - wegiel karbonylowy. Ograniczenie swobody tego obrotu powodowane przyjnowaniem przez to wiązanie charkteru częściowo podwójnego na skutek rezonansu drobiny pozwala brać pod uwagę występowania izomerii s-cistrans. Na ogół jednak współzawodniczące czynniki energetyczne rzadzace doborem konformacji nie są duże i wahają się w granicach od ułamka do kilku kcal/mol. Tak małe różnice powodują, że w zwykłych warunkach mamy do czynienia z równowagą dynamiczną pomiędzy dwoma konformacjami. W oksymach benzylidenoacetonu i jego pochodnych zahamowanie wolnego obrotu wokół wiązania węgiel alfa - węgiel karbonylowy zachodzi w wypadku wszystkich izomerów cis, a także u izomerów trans, gdy podstawniki R₂ i R₃ są dostatecznie objętościowe. Prawdopodobnie jednak nie są to tak duże przeszkody przestrzenne, aby było możliwe wyizolowanie izomerów. W każdym razie porównanie objętości grup metylowej i oksymowej, objętości w przybliżeniu tego samego rzędu sugerują, że obie formy konformacyjne będą wykazywały taką samą trwałość i nie będzie podstaw do przy pisywania którejkolwiek z nich przeważającego udziału w stanie równowagi dynamicznej.

Jeżeli chodzi o zagadnienie izomerii syn-anti wiązania oksy mowego to stabilizacja izomeru syn-metylo dzięki możliwości tworzenia mostka wodorowego pomiędzy grupą OH a wodorem grupy metylowej powinna powodować trwałość tego jednego tylko izo meru. Można przypuszczać, że zachodzić będzie daleko idąca ana logia pomiędzy trwałością izomerów oksymów acetofenonów i benzylidenoacetonów na skutek podobnego sprzężenia pomiędzy grupą oksymową, a rdzeniem aromatycznym. Wszystkie wzmianki literaturowe podają, że oksymy obu tych szeregów znane są tylko w po staci jednego izomeru o konfiguracji syn-metylo. Można przewidywać, że konfiguracja wiązania oksymowego nie powinna mieć za sadniczego wpływu na cyklizację oksymów do układu chinolinowego. Dopiero jednak pomiary szybkości reakcji cyklizacji oraz wydajności tego procesu w zależności od konfiguracji używanego oksymu mogą rozstrzygnąć ten problem w sposób definitywny.

3. BADANIA STRUKTURY PRZESTRZENNEJ OKSYMÓW POCHODNYCH BENZYLIDENOACETONU

Obecność dwu podwójnych wiązań: C=C i C=N- w rozpatry wanych oksymach pochodnych benzylidenoacetonu pozwala przewidywać istnienie dla każdego z nich czterech izomerów przestrzennych. Będą to pary izomerów cis-trans i syn-anti. Ustalenie konfiguracji wiązania oksymowego jest zagadnieniem Drostym, ponieważ przegrupowanie beckmannowskie oksymu może dostarczyć jednoznacznego dowodu na przestrzenne rozmieszczenie podstawników przy wiązaniu >C=N-. Przypisanie natomiast badanym oksymom konfiguracji ze względu na wiązanie etylenowe jest problemem trudnym, który nie mógł być rozwiązany bez przeprowadzenia bardziej wnikliwych badań o charakterze porównawczym. Punktem wyjścia było ustalenie konfiguracji wiazania etylenowego w β -fenylo- α,β -nienasyconych ketonach. macierzystych substancjach dla badanych oksymów. To zagadnienie mogło być wy jaśnione przy pomocy reakcji haloformowej. Dysponując już wiarygodnymi danymi co do konfiguracji ketonów przeprowadziłem studia porównawcze ich widm w nadfiolecie, a wyniki tych badań pozwoliły przenieść uzyskane korelacje na analogiczny szereg oksymów.

W tablicy 1 zestawiono własności ketonów, w tablicy 2 podane są własności oksymów będących obiektem badań w toku niniejszej pracy.

Własności	benz;	lidenoacetonu	1	jego	poc	hodnyc	h
-----------	-------	---------------	---	------	-----	--------	---

Keton	Temp.top. ^O C	Temp.wrzenia ^O C	Temp.top. semikarbazonu
Benzylidenoaceton (trans)	41-42	136–137/15 mm	188–189
Benzylidenoaceton (cis)	olej	52-54/0,06 mm	175-177
x-M etylobenzyli- denoaceton	37-38	133-134/12 mm	206-207
β -Metylobenzyli- denoaceton	36-37	126-127/12 mm	189 19 0
α-Fenylobenzyli- denoaceton	56-57	192-193/10 mm	205-206
β-Fenylobenzyli- denoaceton	olej	136-137/0,6 mm	200-201

Tablica 2

Temperatury topnienia oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych oraz ich octanów i benzoesanów

Oksyn	Temp.top. oksymu	Temp.top. octanu	Temp.top. benzoesanu
Benzylidenoacetonu	120-121	91-92	148 - 149
α-Metylobenzyli- denoacetonu	108-110	57 - 58	121-122
β-Metylobenzyli- denoacetonu	89–90	olej	78-79
α-Fenylobenzyli- denoacetonu	157–158	92-93	73-74
3-Fenylobenzyli- denoacetonu	98-99	88-89	121-122
β-Fenylobenzyli- denoacetonu	123125	80-81	147-148

3.1. Konfiguracja wiązania oksymowego

Przegrupowanie beckmannowskie jest reakcja stereospecyficzna jeżeli prowadzone jest ono w warunkach wykluczających zmiane konfiguracji wyjściowego oksymu. Zasługą Meisenheimera było wykazanie, że przegrupowanie Beckmanna połączone jest z migracją rodnika pozostającego w położeniu anti w stosunku do grupy wodorotlenowej oksymu [12]. Stwierdzenie tego faktu STALD się podstawą do uznania przegrupowania beckmannowskiego za uni wersalną metodę wyznaczania konfiguracji wiązania oksymowego. Najbardziej zachowawczymi warunkami przegrupowania, przy których nie następuje zmiana konfiguracji, jest działanie na oksym w roztworze eterowym pięciochlorkiem fosforu w temperaturze pokojowej [13-16]. Czysty izomer oksymu daje wtedy zawsze jeden tylko podstawiony amid kwasowy, którego budowa pozwala na przypisanie jednoznacznej konfiguracji dla wyjściowego oksy mu.

W wyniku przegrupowania benzylidenoacetonu i jego pochodnych należało spodziewać się otrzymania bądź metyloamidów kwasów cynamonowych, bądź też acetylowych pochodnych styryloamin w zależności od konfiguracji użytego oksymu:



Przegrupowanie prowadzące do otrzymania metyloamidu kwasu cynamonowego (w myśl reakcji a) stwierdziłem tylko w jednym wypadku oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu o t.t. 123-125°C. Tak więc oksym ten posiada konfigurację anti-metylo. Wszystkie inne oksymy przy przegrupowaniu dawały bądź odpowiednie acetylostyryloaminy lub też produktami reakcji były związki karbonylowe, których budowa pozwalała przyjąć, że reakcja przebiegała wg schematu b. Wyjściowe oksymy zatem posiadały konfigurację syn-metylo. Zestawienie otrzymanych głównych produktów przegrupowania beckmannowskiego oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych zestawiono w tablicy 3.

Przemiana oksymu α -metylobenzylidenoacetonu pod działaniem PCl₅, w wyniku której otrzymałem z dobrą wydajnością (80%) metylobenzyloketon stanowiła przykład nieopisanego dotychczas przebiegu przegrupowania beckmannowskiego.Wydzielenie zarówno desoksybenzoiny jak i N-acetylo- β -fenylostyryloaminy po przegrupowaniu oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu pozwalało przypuszczać, że tworzący się w wyniku przegrupowania keton jest wtórnym produktem powstającym przez hydrolizę acetylowej pochodnej aminy:

$$\bigcirc -CH = C - C - CH_3 - - \bigcirc -CH = C - NH \cdot COCH_3 - \frac{\bigcirc}{H_2 0} \bigcirc -CH_2 - CO + H_2 NCOCH_3$$

Wyizolowanie acetamidu ze środowiska reakcji po przegrupowaniu potwierdziło to przypuszczenie.

Ten nietypowy przebieg hydrolizy amidów przebadałem na przy kładach wszystkich N-acetylostyryloamin uzyskanych z przegrupowania oksymów pochodnych benzylidenoacetonu. Hydrolizę przeprowadzałem przez ogrzewanie amidów z 10%-wym kwasem solnym. Reakcja miała przebieg bardzo szybki i w każdym wypadku prowadziła do oczekiwanego związku karbonylowego: aldehydu przy β -podstawionych amidach i ketonu przy amidzie α -podstawionym. Wyniki przeprowadzonych prób zestawione są w tablicy 4.

Wyjątkowa podatność do hydrolizy w środowisku kwaśnym amidów omawianego typu może tłumaczyć niepowodzenia prób wyizolowania N-acetylo- β -metylostyryloaminy po przegrupowaniu oksymu α -metylobenzylidenoacetonu. Mimo najbardziej zachowawczych warunków tak przegrupowania jak i hydrolizy kompleksu z PC1₅ jedynym produktem reakcji był zawsze metylobenzyloketon. Można przypuszczać, że wpływ grupy metylowej stabilizuje formę mezoTablica 3

Produkty przegrupowania Beckmanna oksymów benzylidenoacetonu

	Konfiguracja oksymu		syn-metylo	syn-metylo	syn-metylo		syn-metylo	syn-metylo	anti-metylo
	owania	własności fizyczne	t•t. 1130 1140C	t.wrz. 93-94 12mmHg	t.t. 126- 127 ^o C	t.t. 59- 60 ⁰ C	t.t. 1740 1760 C	t.t. 163-0 1640C	t.t. 1320 1330C
1 jego pochodnych	Glówny produkt przegrup	Wzór	с ₆ н ₅ сн=сн ин сосн ₃	c ₆ H ₅ cH ₂ cocH ₃	$c_{e^{H_5}}c_{a_3}^{e} = c_{H, NH, COCH_3}$	c ₆ H ₅ • cH ₂ • co • c ₆ H ₅	с ₆ н ₅ , сн=син, сосн ₅	(c ₆ H ₅) ₂ c=ch NH cocH ₃	c(c ₆ ^H ₅) ₂ : c=chconnch ₃
	Okeym	t.t.	120 <mark>0</mark> 121 ⁰ C	108 <mark>0</mark> 110 ⁰ C	890°C	157 1570		98 <mark>0</mark> 0	1230 1250 C
		Wzór	с ₆ н ₅ . сн=сн. с(ион) с ₆ н ₂ .	C ₆ H ₅ CH-C-C(NOH) CH ₃ CH ₃	$c_{6}H_{5} \cdot c_{7} = CH_{5} \cdot c_{13}$	$c_{\rm c.HcH} = c_{\rm c.c(NOH)}$	CH3	(c ₆ H ₅) ₂ ; c=cH, c(NOH) cH ₅	(c ₆ H ₅) ₂ : c=cH, c(NOH) cH ₃

24

Tablica 4

Hydroliza N-acetylostyryloamin w ośrodku 10%-wego HCl

		ma of the	Semikar-	Wydajność
Amid	Produkt hydrolizy	fiz.	bazon t.t.	zw.karbony- lowego (%)
N-acetylostyrylosmins C ₆ H ₅ . CH=CH.NH.CO.CH ₃	Aldehyd fenylooctowy C ₆ H ₅ .cH ₂ .CHO	t.wrz. 82- 85/13 mm	1550 1560 C	61,3
N-acetylo-x-metylostyry- loamina Ph.C(Me)=CH.NH.COCH ₃	Aldehyd hydratropowy C ₆ H ₅ .CH(CH ₃).CHO	t.wrz. 95°C/12	1510C	80,5
N-acetylofenylostyry- loamina (Ph)2:C=CH.NH.COCH3	Aldehyd dwufenylgoottowy $(C_6H_5)_2 = CH_*CHO$	t.wrz. 171- 175/14 mm	160 ⁵ C	75,4
N-acetylo-8-fenylosty- ryloamina Ph.CH=C(Ph).NH.COCH ₃	Desoksybenzoina C ₆ H ₅ .CH ₂ .CO.C ₆ H ₅	t.t. 53- 603c	1860 187 ⁰ C	83,3

meryczną amidu, która jest odpowiedzialna za łatwo zachodzące rozszczepienie wiązania C=N- w ośrodku kwaśnym:

 $\bigcirc - \overset{cH}{\bigcirc} \overset{cH}{\leftarrow} \overset{cH}{\rightarrow} \overset{cH}{\leftarrow} \overset{cH}{\rightarrow} \overset{cH}{\leftarrow} \overset{cH}{\leftarrow} \overset{cH}{\rightarrow} \overset{cH}{\leftarrow} \overset{cH}{\leftarrow} \overset{cH}{\rightarrow} \overset{cH}{\leftarrow} \overset{cH}{$

Przeprowadzone oznaczenia konfiguracji wiązania oksymowego w oksymach benzylidenoacetonu i jego pochodnych wykazały, że trwałym izomerem jest izomer sy-metylo. Trwałość ta jest spowodowana najprawdopodobniej możliwością tworzenia mostka wodorowego, pomiędzy grupą wodorotlenową i wodorem grupy metylowej:



Interpretację taką można spotkać w pracach poświęconych zagadnieniu izomerii wiązania oksymowego w β -fenylo- α,β -nienasyconych oksymach [17, 18].

3.2. <u>Konfiguracja wiązania etylenowego w ketonach i oksymach</u> benzylidenoacetonu i jego pochodnych

3.2.1. Konfiguracja wiązania etylenowego w ketonach

Reakcja utlenienia metyloketonów podchlorynem w ośrodku alkalicznym, prowadząca do otrzymania odpowiednich kwasów karboksylowych stanowi najprostszą metodę ustalenia konfiguracji przy wiązaniu etylenowym dla wszystkich ketonów pochodnych ben zylidenoacetonu. Temperatura topnienia kwasu cynamonowego powstałego w wyniku reakcji haloformowej pozwala na przypisanie mu jednoznacznej konfiguracji. Z dużym prawdopodobieństwem moż na przyjąć, że taką samą konfigurację posiada wyjściowy keton. Literatura notuje próby ustalenia na tej drodze konfiguracji wszystkich ketonów, będących obiektem zainteresowania w niniej szej pracy [19-22]. We wszystkich wypadkach stwierdzano powstawanie kwasu nienasyconego o konfiguracji trans. W tablicy 5 zestawiono wyniki uzyskane jako rezultat reakcji haloformowej.

Tablica 5

Keton		Kwas	Konfigu-		
nazwa t.t.		nazwa	t.t.	racja	
Benzylidenoaceton	41-42	cynamonowy	132 - 133	trans	
α-Metylobenzyli- denoaceton	37-38	α-metylo- cynamonowy	73-80	trans	
β-Metylobenzyli- denoaceton	36-37	β-metylo- cynamonowy	98– 99	trans	
α-Fenylobenzyli- denoaceton	56-57	∝-fenylo- cynamonowy	173 -1 74	trans	

Produkty utleniania benzylidenoacetonu i jego pochodnych podchlorynem sodu

Stwierdzenie konfiguracji trans u wszystkich ketonów pochodnych benzylidenoacetonu pozwalało przypuszczać, że ich wid ma w nadfiolecie powinny wykazywać duże analogie dzięki obecności identycznego układu chromoforowego o strukturze:



Ewentualne różnice w widmach należało odnieść do efektów sterycznych powodowanych objętością rodników R₁ i R₂. Pojawiające się przeszkody przestrzenne mogą utrudniać, bądź nawet uniemożliwiać przyjęcie przez układ chromoforowy

struktury płaskiej. Przeszkody takie będą podnosiły bardziej energię stanu pobudzonego niż stanu podstawowego, a zatem będą zwiększały energię pobudzenia. Stąd λ_{max} dla najbardziej długofalowego pasma absorpcji będzie przesunięte hipsochromowo natomiast prawdopodobieństwo pobudzenia będzie znacznie zmriej szone, co znajdzie swój wyraz w obniżeniu wartości absorpcji.

Obecność przeszkody przestrzennej może łatwo być wykazana za pomocą wzorów uwzględniających długości poszczególnych wiązań oraz wielkość promieni Van der Waalsa. Korelacja pomiędzy takimi wzorami a widmami elektronowymi pozwala na wyciąganie w pełni uzasadnionych wniosków co do konfiguracji przestrzennej badanych związków.

Widma ketonów przedstawione są na rys. 1, w tablicy 6 zestawiono wartości długości fali dla maksimum absorpcji oraz wielkości molowych współczynników absorpcji.

Tablica 6

15000

6 max Amax Keton mµ Benzylidenoaceton (trans) 285 22500 Benzylidenoaceton (cis) 280 10000 *a*-Metylobenzylidenoaceton 276 19000 β -Metylobenzylidenoaceton 278 16000 α -Fenylobenzylidenoaceton 293 17000 β -Fenylobenzylideno-

Wartości λ_{max} i ℓ_{max} dla benzylidenoacetonu i jego pochodnych

Porównanie widm wszystkich ketonów o konfiguracji trans wykazuje, że ich molowe współczynniki absorpcji są we wszystkich wypadkach wyższe od analogicznej wabtości dla cis- benzyli denoacetonu. Można przypuszczać, że zmniejszenie efektywnej długości chromoforowego układu sprzężonego przy przejściu od izomeru toms-benzylidenoacetonu do izomeru cis jest tym decydującym czynnikiem, który powoduje przeszło dwukrotne zmniejszenie wartości & . Dość znaczne różnice w intensywności absorpcji u poszczególnych pochodnych benzylidencacetonu o konfiguracji trans mogą być łatwo wytłumaczone wystepowaniem przeszkody przestrzennej sprzeciwiającej się przyjęciu przez drobinę układu koplanarnego. Istnieje dobra zgodność jakościo-

290

aceton



Rys.1. Widma ketonów

29

wa pomiędzy wielkością obniżenia absorpcji u poszczególnych ketonów w stosunku do wartości dla trans-benzylidenoacetonu, a objętością podstawników przy wiązaniu etylenowym wprowadzonych w miejsce wodoru w drobinie benzylidenoacetonu. Jednak stale wyższe, w stosunku do cis-benzylidenoacetonu, wartości $\ell_{\rm max}$ dla wszystkich badanych ketonów wyraźnie wskazują na ich konfigurację trans.

3.2.2. Konfiguracja wiązania etylenowego w oksymach

Widma elektronowe oksymów nie wykazują zasadniczych różnic W stosunku do widm odpowiadających im związków karbonylowych [23]. Prawidłowość taka może być z góry przewidywana po uwzględnieniu faktu, że zarówno związki karbonylowe jak i ich oksymy posiadają bardzo zbliżoną strukturę, która odpowiedzialna jest za absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. Grupa karbonylowa C=0 i wiązanie podwójne C=N w oksymach sa chromoforami, w których ruchliwość elektronów z nie powinna różnić się w zasadniczy sposób. Sporządzenie widm oksymów i porównanie ich z widmami macierzystych ketonów pochodnych benzylidenoacetonu pozwoliło na wykrycie pewnych prawidłowości. które występują we własnościach spektroskopowych tych dwu szeregów związków. Widma oksymów zdjęto z roztworów metalonowych w warunkach jakie stosowałem przy sporządzaniu widm ketonów. Na rys. 2-6 zestawione są parami widma ketonów i ich oksymów. Porównanie tych widm pozwala stwierdzić, że oksymy wykazują silniejszą absorpcję oraz prześunięcie hipsochromowe maksimum absorpcji w stosunku do odpowiadających im ketonów. Wartości liczbowe λ_{max} i ε_{max} oraz zmiany w wielkości molowego współczynnika absorpcji i przesunięcia w długości fali pomiędzy oksymami i ketonami podane są w tablicy 7.





Keton



Oksym



Rys.2. Widma trans-benzylidenoacetonu i jego oksymu



Oksym







Keton



Keton



Oks; m





Oksym



Rys.5. Widma &-fenylobenzylidenoacetomu i jego oksymu



Keton









33

Tablica 7

Nazwa		λmax	⁸ max	$\lambda_{\text{oksym}} - \lambda_{\text{keton}}$	^f oksym ⁻ keton
Benzylideno-	keton	285	22500		
aceton	oksym	281	33000	- 4 mµ	+ 10500
∝-Metylo-	keton	276	19000		5000
aceton	oksym	268	24000	- 0 mµ	+ 5000
β -Metylo- benzylideno-	keton	278	16000	- 11 mµ	+ 1000
aceton	oksym	267	17000		+ 1000
α-Fenylo- benzvlideno-	keton	293	17000	- 9 mµ	+ 1500
aceton	oksym	284	18500		+ 1900
β -Fenylo-	keton	290	15000	- 5 mµ	+ 3500
aceton	oksym syn-Me	295	18500		+))00
	oksym anti-Me	285	15500	- <u>> m</u> µ	+ 500

Porównanie stałych spektroskopowych ketonów i oksymów pochodnych benzylidenoacetonu

Podobnie jak w wypadku ketonów pochodnych benzylidenoacetonu, także i ich oksymy wykazuja znaczne wahania wielkości molowych współczynników absorpcji w zależności od objetości podstawników obecnych przy wiązaniu etylenowym. Wzory.uwzgledniają długości poszczególnych wiązań oraz wielkość promieni Van der Waalsa [24], załączone do wykresów na rys. 2-6 obrazowo tłumaczą stwierdzane doświadczalnie różnice w stalych spektroskopowych badanych oksymów. Wzory te wykazują również, że dla oksymów o konfiguracji syn-metylo nie należy się 11czyć z pojawieniem się dodatkowej przeszkody przestrzennej przy przejściu z ketonu do oksymu (w przybliżeniu równe promienie Van der Waalse dla tlenu i azotu). Niższa absorpcja oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu o konfiguracji anti-metylo w

stosunku do absorpcji izomeru syn-metylo znajduje wytłumaczenie w większej zawadzie przestrzennej u izomeru anti. Uwzględniając hiperchromowy i hipsochromowy efekt grupy oksymowej w stosunku do grupy karbonylcwej można stwierdzić, że wszystkie badane oksymy posiadają taką samą konfigurację przy wiązaniu etylenowym jak macierzyste ketony – wszystkie są izomerami trans. Zestawione na rys. 7 widma oksymów uwidaczniają to w spo sób nie budzący wątpliwości, szczególnie jeżeli porównać je z widmami ketonów przedstawionymi na rys. 1.

3.3. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na budowę przestrzenną ketonów i oksymów pochodnych benzylidenoacetonu

Zmiana konfiguracji przy wiązaniu etylenowym może być wywoływana działaniem czynników zarówno chemicznych jak i fizycznych [25]. Najbardziej uniwersalnym i szeroko stosowanym czynnikiem powodującym przegrupowanie izomerów geometrycznych jest krótkofalowe promieniowanie elektromagnetyczne. Naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym jest często jedyną metodą uzyskania pewnych izomerów niedostępnych na bezpośredniej drodze syntetycznej. Metoda taka stosowana jest często na skalę preparatywną, a stopień przegrupowania jest niejednokrotnie bardzo wysoki [26]. Działanie promieniowania nadfioletowego zwykle prowadzi do przemiany, w wyniku której z izomeru trwalszego powstaje izomer bogatszy energetycznie, a więc mniej trwały.

Taki właśnie przypadek zachodzi przy ketonach i oksymach pochodnych benzylidenoacetonu. Jedynie benzylidenoaceton o kon figuracji cis mógł być otrzymany w wyniku celowo dobranej metody preparatywnej. Częściowe uwodornienie wiązania acetylenowego, prowadzące do uzyskania związku etylenowego o konfiguracji cis nie mogło być a priori zastosowane dla pochodnych benzylidenoacetonu posiadających podstawniki przy wiązaniu $C=C_{\sim}^{\prime}$ Przy naświetlaniu ketonów pochodnych benzylidenoacetonu o konfiguracji trans należało oczekiwać ich przegrupowania do izomerów cis, co było już uprzednio stwierdzone także na przykładach analogicznych związków [27-31]. Istniała jednak poważna i uzasadniona obawa, że oksymowanie ketonów o konfiguracji cis


Rys.7. Widma oksymów

w środowisku kwaśnym będzie się łączyło ze zmianą konfiguracji przy wiązaniu etylenowym, jak stwierdziłem to już uprzednio w przypadku oksymowania cis-benzylidenoacetonu. Naświetlanie zaś oksymów o konfiguracji trans mogło powodować zmiany konfiguracji nie tylko wiązania etylenowego, lecz również podwójnego wiązania C-N-.

Z tego właśnie względu należało osobno zbadać wpływ jaki wywiera promieniowanie ultrafioletowe na konfigurację wiązania etylenowego oraz niezależnie od tego wyjaśnić oddziaływanie tego promieniowania na konfigurację wiązania oksymowego. Pierwszy etap badań mógł być przeprowadzony na przykładach ketonów pochodnych benzylidenoacetonu, u których zmiany zachodzić mogły jedynie w obrębie wiązania etylenowego. Naświetlanie izomerów oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu pozwalało na śledzenie zmian następujących jedynie w konfiguracji wiązania oksymowego.

Źródłami promieniowania ultrafioletowego o dostatecznie dużym, dla celów preparatywnych, natężeniu może być bezpośrednie światło słoneczne lub też promieniowanie lamp rtęciowych. Ponieważ napromieniowanie światłem słonecznym jest ze względów praktycznych bardzo utrudnione i nie daje możliwości uzyskiwania powtarzalnych wyników, przeto badania swe przeprowadzałem głównie przy stosowaniu lamp kwarcowych, jako źródeł promienio wania nadfioletowego.

3.3.1. Charakterystyka widmowa lamp rtęciowych

Wstępne badania wykazały, że moc prądowa lampy rtęciowej bardzo często nie stoi w żadnym prostym stosunku z ilością emito wanej energii promienistej w zakresie nadfioletu. Zachodziła przeto konieczność bliższego scharakteryzowania używanych lamp tak, aby obserwowane wpływy promieniowania ultrafioletowego można było odnieść do ściśle sprecyzowanych warunków stosowanych w przeprowadzanych badaniach.

Na rys. 8 podane są widma dwu lamp rtęciowych: FAMED-1 typ LK 8 (22 V, 2,4 A) oraz HANAU typ S 300 (220 V, 2,5 A). Forównanie widm obu lamp wykazuje, że lampa HANAU posiada sto-



Rys.8. Widms emisyine lamp rieciowych



sunkowo wysokie "tło" odpowiadające ciągłemu widmu w zakresie od ok. 225 mm aż do obszaru widzialnego. Widmo lampy FAMED jest stosunkowo czystym widmem liniowym wykazującym znacznie słabszą emisję ciągłą dopiero od ok. 300 mu. Porównując wielkość pola pod krzywą, które jest miarą zaczernienia kliszy, a więc jednocześnie miarą ilości emitowanego promieniowania, widać, że wydajność lampy HANAU jest kilkakrotnie wyższa, mimo w przybliżeniu równej mocy prądowej. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że efektywność lampy HANAU, jeżeli chodzi o oddziaływanie na zmiany konfiguracji, była również kilkakrotnie wyższa. Z tego też względu lampę tę stosowałem jako źródło pro mieniowania ultrafioletowego w toku niniejszych badań.

Naświetlanie ketonów i oksymów prowadziłem w różnych rozpuszczalnikach i z tego względu należało zbadać jakie fragmenty widma lampy rtęciowej są przez dane rozpuszczalniki absorbowane. Problem ten rozwiązałem sporządzając zdjęcia widm lampy HANAU po przepuszczeniu promieniowania przez 1 cm warstwy stosowanych rozpuszczalników. Okazało się, że metanol i cykloheksan nie powodują zauważalnych zmian w zarejestrowanych widmach: otrzymane krzywe pokrywały się praktycznie z krzywą dla lampy HANAU przedstawioną na rys. 8. Widma uzyskane po przepuszczeniu promieniowania przez warstwy bezwodnika octowego, ksy lenu, benzenu i tetraliny zestawione na rys. 9 jasno obrazują, jakie zakresy widma są całkowicie zaabsorbowane przez te rozpuszczalniki.

3.3.2. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na konfigurację wiązania etylenowego w ketonach

Różnice w konfiguracji wiązania etylenowego w benzylidenoaceto nie znajdują bardzo zasadniczy wyraz w widmie elektronowym, jak wykazałem to zarówno na podstawie rozważań teoretycznych, oraz na drodze eksperymentalnej. Można przewidywać, że analogiczne zmiany w widmie związane z konfiguracją wiązania etylenowego będzie się obserwowało u wszystkich ketonów pochodnych benzylidenoacetonu, gdzie zawada przestrzenna w izcmerach trans nie będzie zbyt duża. W wypadkach tych przegrupowanie izomeru trans w izomer cis powinno zaznaczać się znacznym obniżeniem wartości molowego współczynnika absorpcji oraz hipsochromowym przesunięciem maksimum absorpcji. Zmiany w stałych spektroskopowych powinny być natomiast nieznaczne w wypadku α -fenylobenzylidenoacetonu, gdzie zawada przestrzenna występuje zarówno u izomeru trans jak i u izomeru cis.

Przeprowadzone badania w pełni potwierdziły oczekiwane prawidłowości. Przedstawione na rys. 10 krzywe obrazują zmiany jakie zachodzą w widmie benzylidenoacetonu po kolejno przedłużanym czasie naświetlania roztworów metanolowych. Naniesione na wykres widmo cis benzylidenoacetonu pozwala na oszacowanie stopnia przegrupowania. Załączone do wykresu na rys. 10 wzory strukturalne trans i cis benzylidenoacetonu obrazowo wyjaśniają przyczynę tak znacznego obniżenia absorpcji roztworów trans benzylidenoacetonu podczas naświetlania.

Podobne zmiany w widmach elektronowych następowały w wypadku neświetlania metanolowych roztworów α -metylobenzylidenoace tonu i β -metylobenzylidenoacetonu (rys. 11 i 12). Naświetlanie natomiast roztworów & -fenylobenzylidenoacetonu prowadzi do zmiany jego konfiguracji, ale odzwierciedlenie tej zmiany w widmie elektronowym nie jest już tak uderzające. Następuje wprawdzie wyraźne hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji. ale obniżenie wartości molowego współczynnika absorpcji jest bardzo njeznaczne. Przedstawione na rys. 13 widma α-fenylobenzylidenoacetonu po różnych czasach naświetlania jego roztworów metanolowych pokazują zmiany w widmie na skutek przegrupowania izomeru trans w izomer cis. Załączone wzory strukturalne uwzględniające promienie Van der Waalsa wyjaśniaja przyczyny niewielkiego obniżenia intensywności absorpcji przeszkoda przestrzenna w izomerze cis jest tylko nieznacznie zwie kszona w porównaniu z wielkością tą dla izomeru trans.

Pomiary ilościowe zmian absorpcji metanolowych roztworów benzylidenoacetonu, α -metylobenzylidenoacetonu i β -metylobenzylidenoacetonu przedstawiono na rys. 14. Jak widać z wykresów zmniejszenie wartości molowego współczynnika absorpcji ma początkowo (w czasie nie przekraczającym 60 sec) charakter prostoliniowy, co odpowiada zerowemu rzędowi reakcji przegrupowania. Jest to typowy przebieg reakcji fotochemicznej dla



Trans-benzylidenoaceton



Trans-Q-metylobenzylidenoaceton



Cis-benzylidenoaceton



Rys.10. Naświetlanie benzylidencacetonu



Cis-C-metylobenzylidenoacetop



Rys.11. Naświetlanie & - wetylobenzylidenaacstonu





Trans-β-metylobenzylidenoaceton



Cis- β -metylobenzylidenoaceton





Trans-O-fenylobenzylidenoaceton



Cis-of-fenylobenzylidenoaceton



Rys.13. Naświetlanie &-fenylobenzylidenoacetonu



Rys.14. Naświetlanie metanolowych roztworów ketonów lempą rtęciową "Hanau"





Rys.15. Naświetlanie izomerów oksymu S-fenylobenzylidenoacetonu

Rys.16. Naświetlanie okoymu a-metylobenzylidenoacetonu

roztworów o dostatecznie dużym stężeniu substratu. Z wartości molowych współczynników absorpcji dla cis-benzylidenoacetonu (10000) i trans-benzylidenoacetonu (22500) oraz dla roztworu naświetlonego do osiągnięcia stanu równowagi (13000) można było obliczyć stopień zmiany konfiguracji. Obliczenie takie wykazuje, że roztwór metanolowy benzylidenoacetonu przy naświetlaniu lampa rteciową w warunkach wyżej podanych zawiera w sta nie równowagi 75% izomeru cis i 25% izomeru trans. Występowanie punktu izozbestycznego na rys. 10 do 13 wykazuje, że naświetlanie ketonów łączy się jedynie ze zmianą ich konfiguracji geometrycznej i procesowi temu nie towarzyszą żadne inne przemiany uboczne. Z tego właśnie względu wyciągnięcie wniosku co do składu mieszaniny izomerów w stanie równowagi dynamicznej jest usprawiedliwione. Można przypuszczać, że podobne stosunki obu izomerów wystepują również u innych ketonów pochodnych benzylidenoacetonu po ich naświetleniu. Stwierdziłem, że naświetlone roztwory metanolowe wykazują dużą trwałość w czasie pod względem ich wartości absorpcji. Dowodzi to, że nie zachodzi samorzutna zmiana konfiguracji u izomeru cis. Jeżeli jednak do roztworów takich wprowadzi sie nawet niewielkie ilości chlorowodoru można obserwować szybki samorzutny wzrost molowego współczynnika absorpcji do wartości znalezionej dla czy stego izomeru trans. Ten fakt tłumaczy dlaczego przy oksymowaniu cis-benzylidenoacetonu w środowisku kwaśnym otrzymywałem oksym o konfiguracji trans: obecne w roztworze jony wodorowe katalizuja przejście izomer cis-- izomer trans.

3.3.3. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na konfigurację wiązania oksymowego

Wpływ oddziaływania krótkofalowego promieniowania elektromagnetycznego na konfigurację wiązania oksymowego mógł być zbadany jedynie w takim wypadku, gdy nie zachodziła możliwość zmian strukturalnych w obrębie innych fragmentów drobiny. Oksy my β -fenylobenzylidenoacetonu stanowiły z tego właśnie względu odpowiednie obiekty dla zamierzonych badań. Wykluczona w ich wypadku możliwość izomerii cis-trans zezwalała na zbadanie zmian zachodzących jedynie w konfiguracji wiązania C=N- pod wpływem naświetlania.

Wstępne badania wykazały, że oksymy 3 -fenylobenzylidenoace tonu ulegają pod wpływem promieniowania lampy rtęciowej zmianom, które w głównej mierze można odnieść do zmian w konfiguracji wiązania oksymowego. Jednakże dłuższe naświetlanie oksymów powoduje występowanie w ich widmach takich zmiga. które trzeba odnieść do destrukcji całej drobiny oksymu. W identycznych warunkach prowadzone naświetlanie roztworów macierzystego ketonu, β -fenylobenzylidenoacetonu, nie powodowało zmian w jego widmie elektronowym. Można zatem przyjąć, że rozpad dro biny oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu pod wpływem DIOMIGniowania rozpoczyna się od wlazania C=N- i przebiega dalej prowadząc do produktów nie wykazujących już maksimum absorpcji w obszarze 280-290 mµ.

Okazało się jednak, że te uboczne niekorzystne zmiany mogą być w dużej mierze wyeliminowane, jeżeli naświetlanie prowadzi się poprzez filtr, który stanowi 1 cm warstwa ksylenu. Wygaszenie całego promieniowania o długości fali poniżej 290 mµ po woduje zmniejszenie do minimum ubocznych reakcji rozkładu, za który odpowiedzialna jest ta krótkofalowa część widma emitowanego przez lampę rtęciową.

Stwierdziłem, że w wyniku naświetlania absorpcja izomeru sy _-metylo oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu maleje. natomiast absorpcja izomeru anti-metylo rośnie. Po pewnym czasie krzywe absorpcji praktycznie pokrywają się, co świadczy o usta leniu się w roztworze równowagi dynamicznej pomiedzy oboma izo merami, Na rys. 15 przedstawiono widma obu izomerów oksymu β-fenylobenzylidenoacetonu oraz widmo mieszaniny izomerów pozo stających w równowadze w naświetlanym roztworze metanolowym. Z wartości absorpcji obu izomerów oraz wartości absorpcji W stanie równowagi dynamicznej obliczałem dla tego stanu wzajemny stosunek izomerów. Obliczenia te wykazują, że w naświetlonym roztworze obecne jest 90% izomeru anti-metylo i 10% izomeru syn-metylo. Jak można sie było spodziewać, równowaga prze sunięta jest znacznie na korzyść energetycznie bogatszego izomeru anti-metylo.

3.3.4. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na widma elektronowe oksymów

Badania wpływu naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych, u których możliwa była zmiana konfiguracji zarówno w obrebie wiazania etylenowego jak i oksymowego dostarczyły materiału znacznie trudniejszego do interpretacji. W wypadku wszystkich oksymów naświetlanie powodowało początkowo szybki spadek absorpcji roz tworów, jakościowo podobny do zmian obserwowanych przy naświetlaniu ketonów. Na wykresach widm nie zaznaczał się jednak punkt izozbestyczny, co wskazywało na równolegle przebiegające zmiany konfiguracji przy obu podwójnych wiązaniach. Nie obserwowałem ustalania się stanu równowagi, a w miarę przedłużania czasu naświetlania absorpcja roztworu stale, choć nieznacznie, spadała. Stosowanie filtrów pochłaniających bardziej krótkofalowe części widma emitowanego przez lampe częściowo zapobiegało tej fotochemicznej destrukcji oksymu, ale nigdy nie mogła być ona całkowicie wyeliminowana. Stwierdziłem, że za te reakcje rozkładu jest w pewnym stopniu odpowiedzialna zawartość tlenu w naświetlanym roztworze. Napromieniowanie bowiem roztwo rów w atmosferze azotu wywoływało mniejsze zmiany destrukcyjne znajdujące swe odbicie w zniekształceniu widma. Na rys. 16 podane są przykładowo widma oksymu & -metylobenzylidenoacetonu po różnych czasach naświetlania jego roztworów metanolowych. Podobne w charakterze zmiany widm zachodzące pod wpływem promieniowania lampy rteciowej obserwowałem także w wypadku wszystkich innych oksymów pochodnych benzylidenoacetonu.

Wynik tych doświadczeń wykazał, że zmiana konfiguracji wiązania etylenowego u oksymów pochodnych benzylidenoacetonu w skali preparatywnej może napotykać na poważne trudności. Stoso wanie bowiem bardziej stężonych roztworów będzie pociągać za sobą konieczność znacznego przedłużenia czasu naświetlania. To z kolei może powodować daleko idącą destrukcję oksymu. W celu oszacowania stopnia rozkładu poszczególnych oksymów pod wpływem promieniowania ultrafioletowego sporządziłem ich roztwory metanolowe o stężeniu ok. 2.10⁻³M i poddawałem je naświetlaniu lampą HANAU. Co pewien czas z naświetlanego roztworu pobie rałem próbki i oznaczałem oksymy metodą opisaną w punkcie 5.1 niniejszej pracy. Wyniki oznaczeń podane są w tablicy 8.

Tablica 8

Wyniki ilościowego oznaczania oksymów

po różnych czasach naświetlania ich roztworów metanolowych

	Czas naświetla-	Oznaczona ilość
Oksym	nia oksymu w h	oksymu w %
	0	99,1
Benzylidenoacetonu	1	97,0
1	2	90,3
	3	84,6
	0	101,0
a-Metylobenzylideno-	1	88,5
acetonu	2	81,0
	3	70,4
	0	101,3
B-Metylobenzylideno-	1	93,3
acetonu	2	88,0
	3	79,5
	0	100,2
	1	87,0
a-renylobenzylideno-	2	74,2
acetonu	3	61,6
6- Fenylobenzylideno-	0	98,5
acetonu (izomer syn-metylo)	1	95,4
	2	93,4
	3	91,8

Zestawione w tablicy 8 wyniki wykazują, że rozpad oksymu za chodzący pod wpływem promieniowania ultrafioletowego jest w wy padku niektórych oksymów bardzo znaczny. Przeprowadzone doświadczenia pozwalają przewidywać, że dobór czasu oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na oksymy może mieć znaczenie dla osiągnięcia maksymalnego stężenia izomeru cis w naświetlanym roztworze.

4. CYKLIZACJA OKSYMÓW BENZYLIDENOACETONU I JEGO POCHODNYCH DO UKŁADU CHINOLINOWEGO

Badania nad reakcją cyklizacji oksymów benzylidenoacetonu i je go pochodnych poprzedziłem powtórzeniem doświadczeń Burstina [6], stanowiących jedyną wzmiankę, popartą materiałem doświadczalnym, w której autor stwierdza utworzenie rdzenia chinolino wego w wyniku cyklizacji oksymu. Jednoczesne powstawanie układu izochinolinowego sugerowało, że przegrupowanie beckmannowskie było konkurującą, współbieżną reakcją. Niejasności natury teoretycznej zawarte w pracy Burstina oraz budzące zastrzeżenia dowody na obecność chinaldyny w produkcie cyklizacji, skło niły mnie do krytycznego ustosunkowania się do wniosków w pracy tej wysuniętych.

Następnym etapem badań było dobranie czynnika kondensującego oraz znalezienie takich warunków cyklizacji, w których prze grupowanie beckmannowskie oraz reakcja Bischlera-Napieralskiego byłyby całkowicie wykluczone. W warunkach tych oznaczyłem wydajności cyklizacji dla poszczególnych oksymów oraz zbadałem wpływ promieniowania ultrafioletowego na wydajności chinolin. Poczyniłem również wstępne próby mające na celu uzyskanie dowodów potwierdzających przypuszczalny mechanizm reakcji.Wreszcie zbadałem kinetykę cyklizacji oksymów β -fenylobenzylidenoacetonu.

4.1. Cyklizacja oksymu benzylidenoacetonu za pomocą pięciotlen ku fosforu

Oksym benzylidenoacetonu poddałem działaniu P₂O₅ z zachowaniem warunków stosowanych przez Burstina [6]. Z uzyskanego produktu o charakterze zasadowym sporządziłem widma w nadfiolecie za pomocą rejestrującego spektrofotometru UNICAM SP-700 w roztworze 0,01 n HCl i 0,01 n NaOH. Na rys. 17 podane jest widmo produktu cyklizacji w roztworze alkalicznym w zestawieniu z widmami 1-metyloizochinoliny, 2-metylochinoliny i izochinoliny. Porównanie widm wyraźnie wskazuje, że produkt cykli zacji jest czystą 1-metyloizochinoliną: maksima absorpcji przy 31.2, 32.4, 35.4, 36.8 i 38.1 kK (1 kK = 10^3 cm⁻¹) dla pro duktu cyklizacji i 1-metyloizochinoliny nie wykazuja najmniejszych odstępstw. Twierdzenie Burstina, że jednym z produktów cyklizacji jest izochinolina nie znalazło potwierdzenia w wyniku doświadczenia, które przeprowadziżem. Widmo izochinoliny wykazuje charakterystyczne przesuniecia hipsochromowe maksimów. Ponadto brak w nim maksimum 35.4 kK. natomiast zaznacza się maksimum oscylacyjne przy 31.9 kK, nieobecne w widmie 1-me tyloizochinoliny. Zidentyfikowanie produktu cyklizacji jako 1-metyloizochinoliny, nie zaś izochinoliny, jest faktem, które go należało się spodziewać. Bowiem przegrupowanie beckmannowskie benzylidenoacetonu musi prowadzić do otrzymania N-acetylostyryloaminy, a jej dalsza cyklokondensacja dawać może tylko 1-metyloizochinoline.

O ile jednak utrata grupy metylowej w warunkach opisanej cy klizacji mogła być łatwo kwestionowana, to tworzenie sie 2metylochinoliny było teoretycznie usprawiedliwione. Tym niemniej porównanie widma produktu cyklizacji z widmen 2-metylochi noliny pozwala na całkowicie pewne wykluczenie obecności chinaldyny w uzyskanym produkcie. Bardzo silne maksimum absorpcji leżące przy 31.8 kK dla 2-metylochinoliny pokrywa sie dokładnie w tym punkcie z minimum u 1-metyloizochinoliny. Z tego też względu nawet bardzo mała domieszka 2-metylochinoliny 1-metyloizochinolinie może być wykryta na drodze spektrofotometrycznej w sposób nie budzący wątpliwości. Brak jakiegokolwiek zniekształcenia w obszarze 31.8 kK w widmie produktu cyklizacji w porównaniu z widmem l-metyloizochinoliny Dozwala stwierdzić z całą pewnością, że cyklizacja oksymu benzylidenoacetonu w warunkach podawanych przez Goldschmidta i Burstina nie prowadzi do otrzymania układu chinolinowego. Także widmo produktu cyklizacji w roztworze 0,01 n HCl przedstawione na rys. 18 aczkolwiek nie daje podstawy do rozróżnienia pomiedzy izochinoliną i 1-metyloizochinoliną pozwala na wykluczenie obecności 2-metylochinoliny w badanej substancji. Stosunkowo wysoki molowy współczynnik absorpcji chinaldyny przy liczbie falowej 31,6 kK spowodowałby powstanie na krzywej absorpcji w tym obszarze jeżeli nie dodatkowego maksimum, to przynajmniej

Rys.18. Forównanie widme produk tu oyklızsoji okuymu benzylidenoscetonu ze pomocą P₂O₅ z widmenni izochinoliny, 1-metyloizochinoliny i 2-metylochinoliny w roztworze 0,01 n HOI



Rys.17. Porówmanie widma produk tu cyklizacji oksymu benzylidenoacetonu za pomocą P₂O₅ z widmami izochinoliny, 1-metyloizochinoliny i 2-metylochinoliny w roztworze O,01 n NaOH



wyraźnego "barku", gdyby w produkcie występowała pewna iloáć 2-metylochinoliny. Brak tego rodzaju zmian w widmie stanowi je szcze jeden dowód na to, że jedynym produktem o charakterze zasadowym powstającym przy cyklizacji oksymu benzylidenoacetonu za pomocą pięciotlenku fosforu jest 1-metyloizochinolina.

Dowodem, który posłużył Burstinowi do wyciągniecia wniosku, że jedynym z produktów cyklizacji oksymu benzylidenoacetonu jest 2-metylochinolina, było uzyskanie żółtego barwnika na dro dze ogrzewania otrzymanej zasady z bezwodnikiem kwasu ftalowego. Otrzymanemu produktowi o t.t. 237°C autor przypisuje wzór.



W toku przeprowadzonych doświadczeń stwierdziłem- .e 1-metyloizochinolina kondensuje z bezwodnikiem ftalowym dając rów-

nież żółty barwnik o t.t. 240°C identyczny (nie daje depresji t.t.) z produktem uzyskanym przez ogrzewanie bezwodnika ftalowego z zasadą otrzymaną po cyklizacji oksymu benzylidenoacetonu za pomocą P205. Tak więc "chinoftalon" Burstina posiada wzór:



udowadniający na jeszcze jednej drodze, że badana zasada jest 1-metyloizochinolina.

Otrzymanie przez Burstina kwasu karbonowego 0 t.t. 156°C (z rozkł.), w wyniku utlenienia produktu cyklizacji stanowiło drugi dowód na rzekomą obecność w nim 2-metylochinoliny. Zbliżone tempera-

tury topnienia kwasu chinaldynowego (156°C rozkł.) i kwasu izo chinolino-l-karboksylowego (161°C z rozkł.) moga tłumaczyć przyczynę popełnienia pomyłki w interpretacji uzyskanego wyniku.

O obecności izochinoliny Burstin wnosi z powstawania czerwonego barwnika przy ogrzewaniu produktu cyklizacji z benzotrójchlorkiem i chlorkiem cynku. Barwnika tego autor bliżej nie identyfikuje zakładając, że powstaje on z równomolarnych ilości chinaldyny, izochinoliny i benzotrójchlorku. Założenie takie ma charakter całkiem dowolny i nie stanowi dowodu na obecność izochinoliny.

Jest rzeczą oczywistą, że zarówno Goldschmidt jak i Burstin nie dysponując możliwością badań spektrofotometrycznych, mogli napotykać na większe trudności przy identyfikacji związków otrzymywanych z syntezy. Tym niemniej przeprowadzenie zupełnie prostych prób mogło i wówczas doprowadzić do poprawnych wniosków.

Jak stwierdziłem, pikrynian otrzymanej z cyklizacji oksymu benzylidenoacetonu zasady, posiada w stanie surowym t.t. 220-223°C. Pozostaje to w zgodzie z obserwacja Goldschmidta, który dla pikrynianu tego znalazł t.t. 223°C. Stwierdziłem dalej, że po krystalizacji temperatura topnienia tego pikrynianu wzrosła do 228-229°C i nie dawał on depresji po zmieszaniu z pikrynianem autentycznej próbki 1-metylojzochinoliny. Natomiast pikrynian izochinoliny wykazuje t.t. 225-226°C i daje wyraźna depresje temperatury topnienia z pikrynianem produktu cyklizacji. Jest rzeczą charakterystyczną, że Burstin nie opisał prób otrzymania pikrynianu uzyskanej zasady. Pikrynian taki mógłby posiadać temperature topnienia leżącą poniżej 194°C (t.t. pikrynianu 2-metylochinoliny) w wypadku, gdyby zasadowy produkt był rzeczywiście mieszaniną 2-metylochinoliny i izochinoliny.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń i po krytycznym rozważeniu wyników podanych w pracy Burstina można stwierdzić z całą pewnością, że autor ten nie otrzymał układu chinolinowe go w wyniku cyklizacji oksymu. Tak więc problem syntezy chinolin na drodze cyklizacji oksymów β -fenylo- α,β -nienasyconych związków karbonylowych pozostał nierozwiązany do chwili podjęcia systematycznych badań, których kontynuację stanowi niniejsza praca.

4.2. Badania nad wpływem czynnika kondensującego na cyklizację oksymów

Dobór czynnika kondensującego był zagadnieniem o pierwszoplano wym znaczeniu. Czynniki o charakterze kwasów Lewisa powodują przegrupowanie Beckmanna a w pewnych wypadkach utworzony podstawiony amid kwasowy może ulegać cyklizacji, dając układ izochinolinowy. Powtórzona praca Burstina, opisana w poprzednim rozdziale, dostarczyła przykładu na taki właśnie przebieg reakcji.

W toku obecnych badań zwróciłem szczególna uwagę na możliwość zastosowania estrów jako bezpośrednich substratów cyklizacji. Stwierdzono, że tatwość przegrupowania beckmannowskiego estrów oksymów zależy od mocy kwasowej estryfikującego kwasu [32, 33]. Estry kwasu siarkowego oraz kwasów arylosulfonowych mogą ulegać przegrupowaniu już podczas ich ogrzewania W roztworze [34, 35], natomiast octany oksymów ulegają przegrupowaniu tylko wtedy, gdy w roztworze obecny jest mocny kwas mineralny. Tak zwana mieszanina Beckmanna: nasycony roztwór bezwódnego chlorowodoru w mieszaninie bezwodnika octowego 1 kwasu octowego stwarza warunki przegrupowania, natomiast w nie obecności chlorowodoru reakcja ta nie zachodzi. Z tego właśnie względu można było przypuszczać, że octany oksymów będą odpowiednimi substratami dla badań nad cyklizacją omawianego typu.

W pierwszej fazie badań wykonałem doświadczenia. których celem było sprawdzenie, czy octany oksymów moga ulegać cyklizacji oraz zbadanie i jakościowe oznaczenie ewentualnych iei. produktów o charakterze zasadowym. Przeprowadziłem dwie serie doświadczeń: ogrzewanie poszczególnych oksymów w bezwodniku octowym oraz ich octanów w roztworze dekaliny. Z produktów reakcji wydzieliłem za pomocą destylacji z parą wodną ewentualne składniki zasadowe i na drodze spektrofotometrycznej sprawdzałem w uzyskanym destylacie obecność chinolin i izochinolin, których tworzenia można było oczekiwać w wyniku cyklizacji danego oksymu. W żadnym wypadku nie stwierdziłem najmniejszych pasm absorpcji odpowiadających izochinolinom, natomiast w większości wypadków znalazłem maksima absorpcji przynależne odpowiednim chinolinom. Zdobyłem w ten sposób dowód. że cyklizacja oksymów w środowisku bezwodnika octowego oraz cyklizacja ich octanów w roztworze dekaliny prowadzi do otrzymania układu chinolinowego, natomiast w powyższych warunkach nie powstaje układ izochinolinowy.

Przeprowadzone również próby cyklizacji wszystkich oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych przy pomocy tlenochlorku fosforu w roztworze ksylenu dały wynik, który jednoznacznie udowodnił, że w tym wypadku produktami o charakterze zasadowym są wyłącznie izochinoliny. Stwierdziłem na drodze spektrofotometrycznej, obecność pasm absorpcji oczeliwanych izochinolin nie,wykrywając jednocześnie charakterystycznych dla chinolin maksimów.

Tak więc przeprowadzone badania udowodnił, że cyklizacja oksy mów, może prowadzić do powstania zarówno kkładu chinolinowego, jak i izochinolinowego w zależności od użytego czynnika konden sującego.

4.3. Cyklizacja octanów oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych

Przeprowadziłem doświadczenia, których celem było określenie wydajności cyklizacji poszczególnych oksymów będących obiektem badań. Reakcję cyklizacji prowadziłem w roztworze bezwodnika octowego, dekaliny i tetraliny.

Przy próbach cyklizacji oksymów benzylidenoacetonu, α -metylobenzylidenoacetonu i β -metylobenzylidenoacetonu we wrzącym bezwodniku octowym stwierdzałem jedynie ślady odpowiednich chi nolin. Oksym α -fenylobenzylidenoacetonu w tych samych warunkach cyklizował z wydajnością rzędu 1,5%, natomiast oksymy β -fenylobenzylidenoacetonu dawały 2-metylo 4-fenylochinolinę z wydajnością około 90%. Nie obserwowałem przy tym różnic w wydajności przy cyklizacji izomerów syn i anti tego ostatniego oksymu.

Cyklizacja w tym ośrodku dostarczyła materiału trudnego do interpretacji ze względu na ubocznie zachodzące reakcje kondensacji prowadzące do otrzymania wysokodrobinowych, bezpostaciowych produktów. Te uboczne reakcje zachodzące w znacznie mniej szym stopniu przy cyklizacji octanów oksymów w roztworze tetraliny i dekaliny. Jednakże cyklizacja w roztworze tetraliny prowadzi do otrzymania pewnych ilości ubocznego produktu o cha rakterze zasadowym, który w dużym stopniu utrudnia ilościowe oznaczenia chinolin. Można przyjąć, że zasada ta jest wtórnym produktem powstającym na skutek substytucji rdzenia aromatycznego tetraliny przez kation tworzący się z dysocjacji octanu oksymu. Cyklizacja w roztworze dekaliny daje czyste chinoliny i stosowanie tego rozpuszczalnika okazało się ze względów prak tycznych najbardziej korzystne. Uzyskane wyniki cyklizacji octanów w roztworze dekaliny, prowadzonej w temperaturze wrzenia tego rozpuszczalnika (193°C) przedstawione są na rys. 19 i 20. Uwidaczniają one, że zachodzi zasadnicza różnica w wydajności chinolin pomiędzy oksymami β -fenylobenzylidenoacetonu i wszystkimi innymi oksymami poddawanymi cyklizacji.



Rys.19. Cyklizacja octanów oksymów o konfiguracji trans we wrzącej dekalinie



Rys.20. Cyklizacja octanów oksynów w dekalinie

Woksymach &-fenylobenzylidenoacetonu, w których wykluczona jest izomeria dis-trans, a stad zapewnione jest sąsiedztwo grupy oksymowej i pierścienia fenylowego cyklizacja przebiega \mathbf{z} wysoka wydajnościa zarówno w środowisku bezwodnika octowego jak i w obojętnych rozpuszczalnikach typu weglowodorowego. Natomiast pozostałe oksymy, u których stwierdziłem konfigurację trans cyklizuja ze znikomo małymi wydajnościami, a obserwowane różnice w wydajnościach u poszczególnych oksymów można prawdopodobnie odnieść do zmiany konfiguracji pod wpływem podwyższonej temperatury. Uzyskane wydajności chinolin dla DOBZCZOgólnych octanów oksymów układają się w szereg

benzylidenoaceton (BA) $< \alpha$ -metylo BA $< \beta$ -metylo BA $< \alpha$ -fenylo BA.

Szereg ten zatem obrazuje łatwość zachodzącego przegrupowania izomerów trans w izomery cis pod wpływem podwyższonej temperatury. Łatwość ta może być tłumaczona wielkością przeszkody przestrzennej u izomerów trans, której miarą jest wielkość molowego współczynnika absorpcji. Trwałość izomeru trans jest od wrotnie proporcjonalna do wielkości zawady przestrzennej w nim występującej. Im trwałość ta jest większa tym mniejsze prawdopodobieństwo przegrupowania w energetycznie bogatszy izomer cis. Zestawione w tablicy 9 wydajności cyklizacji dla poszczególnych oksymów w porównaniu z wielkościami ich molowych współ czynników absorpcji wykazują dość dobrą równoległość.

Tablica 9

Oksym	BA	a -metyloBA	β-metyloBA	x-fenyloBA
Wydajność % cyklizacji	0,2	0,6	1,4	20
3	33000	24000	17000	18500

Porównanie wydajności cyklizacji i molowych współczynników absorpcji oksymów

Jedynie znacznie wyższa wydajność cyklizacji oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu w stosunku do wydajności pozostałych oksy mów o konfiguracji trans nie znajduje odbicia w wielkości jego molowego współczynnika absorpcji. Można jednak przypuszczać, że wielkość ta (18500) jest sumą absorpcji układu trans - benzylidenoacetonu i układu cis-stilbenowego. Absorpcja ugrupowania cis-stilbenu, który w oksymie tym występuje, a którego absorpcja leży przy 280 mµ z dużym prawdopodobieństwom uczestniczy w tej wielkości. Stwierdzone stosunkowo duże różnice pomiędzy wielkościami molowych współczynników absorpcji oksymów «-metylobenzylidenoacetonu i ß-metylobenzylidenoacetonu oraz pozo stające w związku z tym różnice w wydajności cyklizacji, trudno jest tłumaczyć różnicami w wielkości zawady przestrzennej u obu tych oksymów. W każdym razie wzory Van der Waalsa różnic takich nie usprawiedliwiają. Najprawdopodobniej spowodowane są one większym udziałem struktury rezonansowej oksymu β -metylobenzylidenoacetonu, która jest tutaj stabilizowana energia rezonansu na skutek sprzężenia grupy metylenowej z pierścieniem fenylowym.

4.4. Cyklizacja oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych o konfiguracji cis

Przeprowadzone próby cyklizacji oksymów o konfiguracji trans wykazały, że uzyskiwane wydajności chinolin są bardzo małe. Należało się spodziewać, że oksymy o konfiguracji cis będą cyklizowały z dobrą wydajnością na co wskazywały doświadczenia przeprowadzone na oksymach β -fenylobenzylidenoacetonu.

Istniały dwie możliwości otrzymania oksymów o konfiguracji cis. Jedną z nich było oksymowanie cis ketonów, druga polegała na zmianie konfiguracji przy wiązaniu etylenowym w oksymach o konfiguracji trans pod działaniem promieniowania ultrafioletowego.

4.4.1. <u>Cyklizacja oksymów otrzymywanych z ketonów o konfigu</u> racji cis

Przeprowadzone próby o trzymania oksymu cis-benzylidenoacetonu wykazały, że oksymowanie w środowisku kwaśnym prowadzi do uzyskania oksymu o konfiguracji trans. Można przyjać, że jony wcdorowe obecne w ośrodku, w którym prowadzona jest reakcja. 88 odpowiedzialne za to przegrupowanie. Z drugiej jednak strony działanie hydroksyloaniny na α,β -nienasycone ketony w środowisku zasadowym daje izoksazoliny [36]. Z tego właśnie wzgledu oksymowanie ketonów o konfiguracji cis, uzyskiwanych bądź Z syntezy (benzylidenoaceton), bądź też przez naświetlanie ketonów trans (we wszystkich innych wypadkach), przeprowadzałem w roztworze o pH = 7. Uzyskiwany produkt, będący mieszaniną 0ksymu i odpowiedniej izoksazoliny poddawałem bezpośrednio cyklizacji przez ogrzewanie w roztworze bezwodnika octowego. Wydajności cyklizacji we wszystkich wypadkach wahały się w szerokich granicach od kilku do kilkunastu procent. Mimo przestrzegania stale tych samych warunków tak oksymowania jak 1

cyklizacji uzyskiwanie powtarzalnych wyników było niemożliwe. Rozbieżności wyników można tłumaczyć zarówno powstawaniem izoksazolin i oksymów w zmiennych stosunkach, jak również zachodzącym w różnym stopniu przegrupowaniem izomeru cis w izomer trans. Przeprowadzone doświadczenia udowodniły jednak, że możliwość cyklizacji β -fenylo α, β -nienasyconych oksymów do układu chinolinowego warunkowana jest przede wszystkim konfiguracją cis przy wiązaniu etylenowym.

4.4.2. Cyklizacja oksymów po ich naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym

Octany oksymów o konfiguracji trans poddawałem naświetlaniu lampą rtęciową w roztworach bezwodnika octowego, ksylenu i tetraliny. Dobór rozpuszczalników podyktowany był chęcią wygaszenia przez nie bardziej krótkofalowej części widmy, która od powiedzialna jest za destrukcje oksymów. Naświetlone roztwory octanów oksymów ogrzewałem do wrzenia przez okres czasu, ustalony eksperymentalnie, konieczny do osiągnięcia maksymalnej wy dajności chinolin. Stwierdziłem, że wydajności cyklizacji wzra staja poczatkowo proporcjonalnie do długości naświetlania, narozpuszczalniki stepnie nieznacznie ulegają obniżeniu. Użyte wykazywały jednak szereg wad, które uniemożliwiały przeprowadzenie dokładniejszych, porównawczych badań ujmujących zależność pomiędzy czasem naświetlania i wydajnością cyklizacji, a budowa oksymu. Cyklizacji w bezwodniku octowym towarzyszyły reakcje o bližej niezidentyfikowanym charakterze, w wyniku któ rych powstawały produkty smoliste. Szczególnie wrażliwy na działanie bezwodnika octowego był oksym β -metylobenzylidenoacetonu. Cyklizacja w ksylenie przybiegała wolno, a wydajności były niewielkie i wykazywały duże rozrzuty. Stwierdziłem przy tym. że chinoliny uzyskane z cyklizacji naświetlanych roz tworów ksylenowych zawierają zanieczyszczenia zasadowe zniekształcające widma chinolin w obszarze krótkofalowym. Podobne zanieczyszczenia stwierdzałem przy cyklizacji w roztworze tetraliny. Reakcja w tym rozpuszczalniku przebiegała szybko, ale oznaczenia chinolin mogły być przeprowadzane jedynie w opar-

ciu o pomiary różnicy absorpcji dla roztworów kwaśnych i zasadowych. Oznaczenia takie były utrudnione i obarczone dość poważnymi błędami. Z tego względu badania zależności pomiędzy czasem naświetlania octanów oksymów o konfiguracji trans, a wy dajnością cyklizacji prowadziłem w roztworze dekaliny. Wprawdzie należało się w tym wypadku liczyć z zachodzącą w większym stopniu destrukcją oksymu pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, jednak uzyskiwane po cyklizacji chinoliny nie



Rys.21. Cyklizacja octanów oksymów po naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym

wykazywały praktycznie żadnych zanieczyszczeń. Uzyskane wyniki badań zobra zowane są na rys. 21. Uwidaczniają one że maksymalne wydajności cyklizacji, w warunkach opisanych dla tego doświad czenia w części eksperymentalnej, uzyskuje się po 6 godzinnym naświetlaniu. Wydajności te wynoszą dla octanów oksy mów odpowiednio: Benzylidenoaceton -10%, α -metylobenzylidenoaceton - 21%, β -metylobenzylidenoaceton - 23% i α -fenylobenzylidenoaceton - 28%. W mia

rę dalszego naświetlania wydajności cyklizacji nieznacznie maleją, najwyraźniej u α -fenylobenzylidenoacetonu, co tłumaczyć można rozkładem oksymu pod wpływem naświetlania. Uprzednio opi sane wyniki oznaczania oksymów po różnych czasach naświetlania zestawione w tablicy 8 również wykazały, że oksym α -fenylobenzylidenoacetonu jest najbardziej wrażliwy na działanie krótkofalowego ultrafioletu.

Uzyskane wyniki przedstawiały materiał trudny do interpretacji ze względu na wpływ dużej ilości czynników, które decydowały o sumarycznej wydajności cyklizacji. Wyższa, niż w pozo stałych wypadkach wydajność cyklizacji oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu spowodowana jest zapewne równolegle zachodzącymi procesami cyklizacji izomeru cis i przegrupowaniem pozostającego w równowadze izomeru trans pod wpływem podwyższonej tem peratury. Jak stwierdziłem poprzednio oksym ten ulega cyklizacji w znacznie wyższym stopniu niż pozostałe oksymy o konfiguracji trans. Niska wydajność cyklizacji oksymu benzylidenoacetonu może być wyjaśniona szczególnie, w tym wypadku, szybkim przegrupowaniem się oksymu o konfiguracji cis w izomer trans przy katalitycznym działaniu kwasu octowego tworzącego się w trakcie cyklizacji. Ta zmiana konfiguracji zachodzi zapewne, choć w mniejszym stopniu, również u wszystkich innych naświetlanych i cyklizowanych oksymów, co znajduje swój wyraz w niezbyt wysokich uzyskiwanych wydajnościach cyklizacji.

4.5. <u>Próba potwierdzenia przypuszczalnego mechanizmu cykliza-</u> cji

Można przyjąć, że najbardziej prawdopodobny mechanizm cyklizacji β -fenylo- α,β -nienasyconych oksymów do układu chinolinowego polega na elektrofilowej substytucji rdzenia benzenowego przez kation z ładunkiem dodatnim na atomie azotu, powstający w wyniku heterolitycznego rozszczepienia wiązania N-O w oksy mie lub jego estrze:



Uaktywnienie pierścienia fenylowego w położeniu orto do bocznego łańcucha, gdzie następuje atak kationu, powinno ułatwiać zamknięcie pierścienia. To z kolei winno zamanifestować się zwiekszeniem szybkości reakcji, a w pewnych wypadkach także podwyższeniem wydajności reakcji cyklizacji. Wydajność cyklizacji oksymu a -fenylobenzylidenoacetonu leżąca w granicach ok. 20% powinna być podwyższona, gdyby założony mechanizm cyklizacji był słuszny. Na obecnym etapie badań postanowiłem porównać wydajności cyklizacji oksymu 3-fenylo-4-(m-meto ksyfenylo)-but-3-en-2-onu i oksymu 3,4-dwufenylobut-3-en-2-onu (a-fenylobenzylidenoacetonu).

Pełna analogia metod otrzymywania zarówno tego ketonu posiadającego grupę metoksylową, jak i jego oksymu z metodami prowadzącymi do uzyskania or-fenylobenzylidenoacetonu i jego oksymu pozwala przypuszczać, że konfiguracja zarówno przy wiązaniu etylenowym jak i oksymowym w obu ketonach i oksymach była identyczna. Nie wydaje się również, aby obecność grupy meto ksylowej mogła wywierać wpływ na łatwość w zmianie konfiguracji przy wiązaniu etylenowym, następującej pod wpływem podwyższonej temperatury. Tak więc wzrost wydajności cyklizacji w wy padku oksymu, w którym pierścień fenylowy uaktywniony jest pod względem substytucji elektrofilowej, byłby dowodem na taki wła śnie mechanizm cyklizacji.

Można przewidywać, że cyklizacja oksymu 3-fenylo-4-(m-metoksyfenylo)-but-3-en-2-onu będzie prowadziła do otrzymania dwu produktów reakcji: 2-metylo-3-fenylo-6-metoksychinoliny i 2-me tylo-3-fenylo-8-metoksychinoliny, na skutek uaktywnienia przez grupę metoksylową zarówno pozycji orto jak i para:



Uzyskanie w wyniku cykliza-

cji mieszaniny dwu izomerycznych chinolin utrudniało w znacznym stopniu problem ilościowego oznaczania wydajności cyklizacji. Metoda spektrofotometryczna nie mogła znaleźć tu zastosowania, a chromatografia gazowa nie rokowała nadziei na

możliwość jej wykorzystania dla celów analitycznych ze względu na ibyt małą lotność oczekiwanych produktów w reakcji. Z tego wzg edu oznaczeń ilościowych dokonywałem na drodze wagowej. określając masę chlorowodorku zasady powstałej w wyniku cyklizacji. W celu uzyskania porównywalnych wyników oznaczania wydajności cyklizacji wykonywałem dwie równoległe, w identycznych warunkach prowadzone próby cyklizacji octanów oksymów 3,4-dwufenylobut-3-en-2-onu i 3-fenylo-4-(m-metoksyfenylo)-but 3-en-2-onu we wrzącej dekalinie. Wyekstrahowane kwasem solnym zasady oznaczałem na drodze grawimetrycznej jako ich chlorowodorki. Szczegóły eksperymentalne podane są w części doświadczalnej. Obliczone wydajności cyklizacji wynosiły dla oksymu 3,4-dwufenylobut-3-en-2-onu 22%, zaś dla oksymu 3-fenylo-4-(mmetoksyfenylo)-but-3-en-2-onu 28,5% wydajności teoretycznej. Trzykrotnie powtórzone próby cyklizacji wykazywały stale ten sam stosunek wydajności, przy czym odchylenia oznaczeń dla poszczególnych prób leżały w granicach \pm 1%. Z uzyskanych chloro wodorków zasad wytrąciłem w roztworze alkoholowym ich pikryniany w ilości ok. 15% dla oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu i ok. 21% dla oksymu 3-fenylo-4-(m-metoksyfenylo)-but-3-en- 2onu w stosunku do ilości oczekiwanej teoretycznie. Temperatura topnienia pikrynianu otrzymanego po cyklizacji oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu wynosiła 165-167°C, po krystalizacji 168-169°C.

Natomiast pikrynian produktu cyklizacji oksymu z grupą meto ksylową posiadał nieostrą temperaturę topnienia 176-182°C. Z pikrynianu tego przez frakcjonowaną krystalizację otrzymałem dwa produkty o ostrych temperaturach topnienia. Jeden z nich posiadał t.t. 217-217,5°C, drugi wykazywał t.t. 194-195°C. Sto sunek ilości obu tych frakcji można w przybliżeniu oszacować na odpowiednio 2:1.

Przypisanie odpowiedniej budowy każdemu z otrzymanych izomerów było możliwe na drodze porównania własności przynajmniej jednego z nich z własnościawi izomeru o wiadomej budowie.W tym celu zsyntetyzowałem 2-metylo-3-fenylo-8-metoksychinolinę 1 stwierdziłem, że jej pikrynian posiadał t.t. 194-195°C oraz nie dawał depresji temperatury topnienia po zmieszaniu z frakcją pikrynianu o tej samej temperaturze topnienia uzyskaną TTZOZ cyklizacje oksymu 3-fenylo-4-(m-metoksyfenylo-)but-3-en-2-onu. Tak wiec w wyniku tej cyklizacji w większej ilości powstająca chinolina, której pikrynian ma t.t. 217-217.5°C jest 2-metylo-3-fenvlo-6-metoksychinolina, zaś z mniejszą wydajnością tworzący się produkt, którego pikrynian posiada t.t. 194-195°C jest 2-metylo-3-fenylo-8-metoksychinoling.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że uaktywnienie rdze nia benzenowego względem substytucji elektrofilowej przez wpro wadzenie doń grupy metoksylowej w odpowiednią pozycję, powoduje zwiększenie wydajności cyklizacji. Wyraźny, obserwowany wzrost wydajności świadczy, że substytucja elektrofilowa leży u podstaw badanej reakcji. Jednakże stosunkowo niewielkie (o ok. 6%) podwyższenie wydajności wskazuje, że decydującym czynnikiem warunkującym zamknięcie pierścienia jest budowa przestrzenna oksymu, tak jak wskazywały na to już poprzednio poczynione obserwacje. Efekty mezomeryczne podstawników oddziaływujące na reaktywność rdzenia aromatycznego ulegającego substytucji wywierają wpływ na łatwość zachodzącej cyklizacji,jest to jednak wpływ o znaczeniu podrzędnym.

4.6. <u>Badania kinetyki reakcji yklizacji oksymów β-fenyloben-</u> zylidenoacetonu

Obserwacje poczynione przy próbach cyklizacji obu izomerów oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu w środowisku bezwodnika octowego oraz ich octanów w roztworach tetraliny i dekaliny wykazały, że zamknięcie pierścienia prowadzi do otrzymenia 2-metylo-4-fenylochinoliny z wydajnością sięgającą, w odpowiejnie dobranych warunkach, ponad 90% wydajności teoretycznej.

W czasie wstępnych prób zaobserwowałem, że wydajności cykli zacji oksymów 3-fenylobenzylidencacetonu w ośrodku bezwodnika octowego zależą w znacznym stopniu od sposobu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej. Stwierdziłem, że utrzymywanie mieszaniny w stanie łagodnego wrzenia przez ogrzewanie w łaźni clejowej daje maksymalne wydajności rzędu 60-70%, podczas gdy bezpośrednie ogrzewanie naczynia reakcyjnego palnikicz na siatce metalowej prowadzi do uzyskania chinoliny z wydajnością 90-95%. Podobne choć znacznie mniejsze różnice w wydajności ob--serwowałem przy różnym sposobie ogrzewania do wrzenia roztworów octanów w dekalinie. Te fakty pozwoliży wysunąć przypuszczenie, że o szybkości reakcji, a stąd o wydajności decydować może temperatura ścianek naczynia reakcyjnego. Zachodząca szyb ciej na ich powierzchni cyklizacja wpływa na podwyższenie WYdajności zmniejszając możliwość przebiegu konkurujących reakcji ubocznych. Pomiary szybkości cyklizacji, które mogły stano wić podstawe do wyznaczania kinetyki reakcji, musiały być prowadzone w ściśle określonych warunkach gwarantujących powtarzalność wyników. Warunki te opisane są w cześci doświadczalnej.

4.6.1. Wpływ konfiguracji wiązania oksymowego na szybkość cyklizacji

Pomiary szybkości cyklizacji obu izomerów oksymu 3-fenolybenzylidenoacetonu w ośrodku bezwodnika octowego w temperaturach 150. 160 i 170°C wykazały, że konfiguracja wiązania oksymowego nie wywiera wpływu na kinetykę procesu. Nie obserwowałem różnic w granicach błędu pomiarowego. w szybkościach reakcji i wydajności. Podobnie nie stwierdziłem różnic przy cyklizacji obu izomerycznych octanów oksymu & -fenylobenzylidenoacetonu podczas ich ogrzewania w roztworze dekaliny w temperaturach 170. 180 i 190°C. Można stad przyjać, że konfiguracja przy wią zaniu C=N- nie wywiera wpływu na szybkość tworzenia sie kationu z ładunkiem na azocie, bądź też, że zmiana tej konfiguracji jest procesem zachodzącym w wyżej podanych warunkach \mathbf{z} tak dużą szybkością, że nie znajduje on odbicia w wypadkowej szybkości reakcji cyklizacji. Przeprowadzone próby cyklizacji octanów obu izomerów w bezwodniku octowym w temperaturze 140°C pozwoliły uchwycić pewne różnice w szybkości reakcji w pierwszej fazie jej przebiegu. Szybkość cyklizacji dla izomeru anti-metylo była wtedy mniejsza niż dla izomeru syn-metylo, co zobrazowane jest na rys. 22.

Można przyjąć, że mniejsza szybkość cyklizacji oksymu o kon figuracji anti-metylo w pierwszej fazie reakcji spowodowana jest przegrupowaniem się tego izomeru w izomer syn-metylo. Jed



Pys.22. Cyklizacja octanów izomcrów oksymów β-fenylohenzylidenoacetonu

nakże stosunkowo powolny przebieg cyklizacji w temperaturze 140° C i małe wydajności chinoliny w pierwszym stadium reakcji powodują, że ilościowe oznaczenia przyrostów ilości produktu lub ubytków ilości substratu są obarczone znacznymi błędami. Z tego względu uzyskiwane wyniki mogły być wykorzystane jedynie do jakościowego określenia różnic obserwowanych przy cyklizacji obu izomerów oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu.

4.6.2. Wyznaczenie rzędu reakcji, stałych szybkości, współczynników temperaturowych szybkości oraz energii aktywacji

Pomiary szybkości cyklizacji oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu o konfiguracji syn-metylo w roztworze bezwodnika octowego oraz octanu tego izomeru w roztworze dekaliny dały podstawę do wyznaczenia rzędu reakcji, stałych szybkości, współczynników temperaturowych oraz energii aktywacji.

Podstawiając wartości liczbowe pomiarów do przypuszczalnie możliwych wzorów kinetycznych na stałą k sprawdziłem, że dla wzoru reakcji pierwszego rzędu wartość stałej nie ulega większym wahaniom. Stwierdziłem również, że półokres reakcji nie zależał od stężenia oksymu w roztworze, co także wskazywało na reakcję pierwszego rzędu. Wzór ogólny dla reakcji pierwszego rzędu

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{a}{a - x} \tag{1}$$

można było uprościć przyjmując dla stężenia początkowego oksymu wartość a = 1 i podając stężenia oksymu (c) w ułamkach molowych obliczanych z ilości oznaczanej chinoliny (x)

$$k = 2,303 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \lg \frac{1}{c}$$
 (1a)

Stałą szybkości możne było również obliczać z wartości okresu połowicznej przemiany, znajdywanej na drodze graficznej, korzystając z wzoru

$$k = \frac{0.693}{71}$$
(2)

Współczynniki temperaturowe szybkości reakcji

obliczałem ze średnich wartości stałych szybkości reakcji. Energie aktywacji obliczałem z wzoru

$$E = \frac{4,575 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$
(3)

gdzie k_1 i k_2 były stałymi szybkości odpowiednio dla temperatur T_1 i T_2 .

4.6.2.1. Kinetyka cyklizacji w ośrodku bezwodnika octowego

Pomiary szybkości cyklizacji oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu o konfiguracji syn-metylo w roztworze bezwodnika octowego prowadziłem w temperaturach 150, 160 i 170°C. Uzyskane wyniki pomiarów kinetycznych podane są w tablicach 10-12, graficznie przedstawiono je na rys. 23. Wartości te w układzie lg c/t leżą, w granicach błędów doświadczalnych, na prostych, co potwierdza, że badana cyklizacja jest reakcją pierwszego rzędu. Odczytane z wykresów tych, przedstawionych na rys. 24 wartości okresu połowicznej przemiany ($\tau_1^{150} = 198$ min; $\tau_1^{20} = 77$ min; z

 $t_{170}^{170} = 33$ min:) pozwalały na obliczenie stałych szybkości k₁₅₀

= 0,0035, k_{160} = 0,0090 oraz k_{170} = 0,0210 wykazujących dobrą zgodność ze średnimi wartościami stałych szybkości w tabli cach 10-12.

Tablica 10

Czas w min	Ilość chinoliny x	Ilość oksymu c = l-x	<u>1</u> c	$k = 2,303.\frac{1}{\tau}.\lg \frac{1}{c}$
15	0,380	0,620	1,615	0,0320
30	0,515	0,485	2,060	0,0242
60	0,705	0,295	3,390	0,0205
120	0,900	0,100	10,000	0,0191
180	0,920	0,080	12,500	0,0141
			średni	a: 0,0220

Pomiary szybkości cyklizacji oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu w bezwodniku octowym w temp. 170°C

Tablica 11

Pomiary szybkości cyklizacji oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu w bezwodniku octowym w temp. $160^{\circ}C$

lg 1

średnia: 0,00868

Tablica 12

Pomiary szybkości cyklizacji oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu w temp. 150°C

Czas w min	Ilość chinoliny X	Ilość oksymu c = 1-x	<u>1</u> c	$k = 2,303 \cdot \frac{1}{7} \cdot \lg \frac{1}{6}$
60	0,190	0,810	1,24	0,00357
120	0,350	0,650	1,54	0,00359
180	0,455	0,545	1,84	0,00338
240	0,560	0,440	2,28	0,00344
300	0,605	0,395	2,53	0,00311

średnica: 0,00341

4.6.2.2. Kinetyka cyklizacji octanu w roztworze dekaliny

Cyklizację octanu oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu o konfigu racji syn-metylo w roztworze dekaliny prowadziłem w temperaturach 170, 180 i 190°C. Otrzymane wyniki pomiarów szybkości cyklizacji podane są w tablicach 13-15, zaś na rys. 25 przedstawiono je graficznie w układzie czas-wydajność cyklizacji. Wartości te w układzie logarytmicznym na rys. 26 tworzą linie















Rys.26. Cyklizacja octanu oksymu w roztworse dekaliny

proste co wskazuje, że cyklizacja jest reakcją pierwszego rzędu. Znalezione wartości czasów połowicznej przemiany (τ_1^{170} =

= 117 min; $\tau_{1}^{180} = 56$ min; oraz $\tau_{1}^{190} = 26$ min.) dawały podstawę do obliczenia stałych szybkości k₁₇₀ = 0,00592, k₁₈₀ = = 0,0124 oraz k₁₉₀ = 0,0266 pozostających w zgodności ze średnimi wartościami tych stałych podanych w tablicach 13-15.

Tablica 13

Pomiary szybkości cyklizacji octanu oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu w dekalinie w temp. 190°C

Czas w min.	Ilość chinoliny	Ilošć oksymu	<u>1</u>	$k = 2,303.\frac{1}{7}.1g\frac{1}{c}$
		0 - 1 - A		
10	0,200	0,800	1,25	0,0223
20	0,395	0,605	1,65	0,0253
30	0,545	0,455	2,20	0,0262
45	0,690	0,310	3,22	0,0260
60	0,795	0,205	4,87	0,0262
90	0,910	0,090	11,10	0,0267

średnia: 0,0253

Tablica 14

Pomiary szybkości cyklizacji octanu oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu w dekalinie w temp. $180^{\circ}C$

Czas w min.	Ilość chinoliny x	Ilość oksymu c = l - x	<u>1</u> c	$k = 2,303 \cdot \frac{1}{t} \cdot \lg \frac{1}{c}$
30	0,290	0,710	1,41	0,0115
60	0,485	0,515	1,94	0,0111
90	0,645	0,355	2,82	0,0115
120	0,790	0,210	4,76	0,0129
180	0,910	0,090	11,10	0,0134
240	0,950	0,050	20,00	0,0124

średnia:

0,0121

Tablica 15

Pomiary szybkości cyklizacji octanu oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu w dekalinie w temp. 170°C

Czas w min	Ilość chinoliny x	Ilość oksymu c = l - x	<u>1</u> c	$k = 2,303 \cdot \frac{1}{7} \cdot \lg \frac{1}{c}$
30	0,160	0,840	1,19	0,00576
60	0,285	0,715	1,40	0,00553
90	0,400	0,600	1,66	0,00564
150	0,600	0,400	2,50	0,00598
250	0,800	0,200	5,00	0,00645
-1				

średnia: 0,00587

4.6.2.3. Obliczenie współczynników temperaturowych szybkości oraz energii aktywacji

Uzyskane wartości stałych szybkości cyklizacji oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu o konfiguracji syn-metylo- w roztworze



bezwodnika octowego oraz jego octa nu w roztworze dekaliny dały podstawę do wyliczenia współczynników temperaturowych reakcji oraz energii aktywacji.

Ogólna zależność szybkości od temperatury opisana równaniem Arrheniusa

$$\lg k = B - \frac{A}{m}$$

Rys.27. Zależność stażej szybkości od temperatury

przedstawiona jest dla badanej reakcji na rys. 27.
Wartości współczynników temperaturowych wynosza:

dla cyklizacji w bezwodniku dla cyklizacji w dekalinie octowym

 $\frac{k_{170}}{k_{160}} = \frac{0.02200}{0.00868} = 2.53$ $\frac{k_{190}}{k_{180}} = \frac{0.0255}{0.0121} = 2.11$ $\frac{k_{160}}{k_{150}} = \frac{0.00868}{0.00341} = 2.55$ $\frac{k_{180}}{k_{170}} = \frac{0.01210}{0.00587} = 2.06$

Wartości energii aktywacji obliczone wg wzoru (3) wynoszą odpowiednio

dla cyklizacji w bezwodniku	dla cyklizacji w dekalinie
octowym	
$T_2 = 443^{\circ}K_{*}T_1 = 433^{\circ}K$	$T_2 = 463^{\circ}K; T_1 = 453^{\circ}K$
$k_2 = 0,0220; k_1 = 0,00866$	$k_2 = 0,0255; k_1 = 0,0121$
E = 35 400 cal/mol	E = 31 100 cal/mol
$T_2 = 433^{\circ}K_{\rm s}$ $T_1 = 423^{\circ}K$	$T_2 = 453^{\circ}K; T_1 = 443^{\circ}K$
$k_2 = 0,00868$, $k_1 = 0,00341$	$k_2 = 0,0121; k_1 = 0,00587$
E = 34 200 cal/mol	E = 28 900 cal/mol

Wyższe wartości aktywacji dla cyklizacji prowadzonej w bezwodniku octowym w porównaniu z wartościami dla reakcji w roztworze dekaliny można tłumaczyć sobie powstawaniem solwatów w tym pierwszym rozpuszczalniku. Energia aktywacji w bezwodniku octowym jest więc prawdopodobnie. sumą ciepła solwatacji i energii aktywacji w takich rozpuszczalnikach węglowodorowych, niesolwatujących, jakich przykładem może być dekalina.

5. CZĘŚĆ ANALITYCZNA

Problemy analityczne stanowiły integralną część niniejszych studiów poświęconych reakcji cyklizacji oksymów β -fenylo- α,β nienasyconych ketonów do układu chinolinowego. Posiadanie odpo wiednio dokładnych metod oznaczania tak oksymów, jako substratów badanej reakcji, jak też chinolin, stanowiących jej produkty, było zagadnieniem o podstawowym znaczeniu. Metody bowiem takie warunkowały uzyskanie danych ilościowych niezbędnych dla śledzenia przebiegu reakcji zachodzącej niejednokrotnie z bardzo małą wydajnością.

Przeprowadzenie pomiarów kinetycznych było niemożliwe bez dysponowania odpowiednio dokładnym i czułym aparatem analitycz nym. Specyfika badanego zagadnienia zmusiła do opracowania nowej metody oznaczania oksymów oraz znalezienia szeregu warunków stwarzających podstawę dla ilościowych oznaczeń chinolin na drodze spektrofotometrycznej. Ewentualność powstawania również układu izochinolinowego stała się przyczyną konieczności wyznaczenia stałych spektrofotometrycznych dla wszystkich izochinolin, których tworzenia można było oczekiwać.

5.1. Metoda ilościowego oznaczania oksymów

Podstawą dotychczas opisanych w literaturze metod ilościowego oznaczania oksymów jest ich hydroliza, prowadząca do otrzymania związku karbonylowego i hydroksylozminy. Oznaczenie tych produktów hydrolizy pozwala na wyliczenie zawartości oksymu w analizowanej próbce. Tak więc metody oznaczania oksymów można podzie lić na dwie zasadnicze grupy: na metody oparte na ilościowym oznaczeniu związku karbonylowego oraz na metody sprowadzające się do określenia zawartości hydroksyloaminy po hydrolizie oksymu. Wydaje się, że metody oparte na oznaczaniu hydroksyloaminy są bardziej ogólne i pewniejsze z dwu względów. Po pierwsze, metodami takimi można analizować próbki, w których obecny jest wolny związek karbonylowy, a więc będą to metody o cha rakterze bardziej uniwersalnym. Po drugie, wiązanie C = N - OH jest w wiekszości wypadków najbardziej reaktywnym fragmentem dro

Tablica 16

Wyniki oznaczania oksymów w obecności chinolin

	Ilość Wzięto		Oznaczono			
Oksym	Chinolina	chinoliny mg	oksymu mg	Fe ²⁺	O ksyn mg	Oksym %
Oksym benzy- lidenoaceto- nu t.t.120- 121°C	2-metylo- chinolina	15,64 31,28 78,20	31,86 31,86 31,86 31,86 31,86	22,2 21,9 21,9 22,1	32,04 31,61 31,61 31,90	100,6 99,2 99,2 100,1
0ksym <i>a-me-</i> tylo-BA t.t.108-110	2,3-dwu- metylo- chinolina	16,05 32,10 80,25	35,03 35,03 35,03 35,03	22,1 22,4 22,5 22,4	34,66 35,13 35,29 35,13	98,9 100,3 100,7 100,3
Oksym β-me- tylo-BA t.t.89-90°C	2,4-dwu- metylo- chinolina	16,22 32,44 81,10	34,72 34,72 34,72 34,72 34,72	22,0 21,9 22,1 21,8	34,51 34,35 34,66 34,19	99,4 98,9 99,8 98,5
Oksym <i>x</i> -fe- nylo-BA t.t.157-158°C	2-metylo- 3-fenylo- chinolina	22,13 44,26 110,65	47,85 47,85 47,85 47,85	22,6 22,6 22,4 22,5	48,01 48,01 47,59 47,80	100,4 100,4 99,4 99,9
Oksym β -fe- nylo-BA (syn-metylo) t.t.98-99°C	2-metylo- 4-fenylo- chinolina	21,81 43,62 109,05	46,92 46,92 46,92 46,92	22,0 21,8 22,1 22,0	46,74 46,31 46,95 46,74	99,6 98,7 100,1 99,6
Oksym & -fe- nylo-BA (an- ti-metylo) t.t.123-125°C	2-metylo- 4-fenylo- chinolina	22,03 44,06 110,15	47,11 47,11 47,11 47,11 47,11	22,4 22,2 22,2 22,3	47,59 47,16 47,16 47,37	101,0 100,1 100,1 100,6
Octen oksymu β -Ph-BA (syn-metylo) t.t.88-89 C	2-metylo- 4-fenylo chinolina	21,21 42,42 106,05	55,20 55,20 55,20 55,20 55,20	21,9 21,7 21,8 21,8	54,76 54,26 54,51 54,51	99,2 98,3 98,7 98,7
Octan oksy- mu β -Ph-BA (anti-metylo) t.t.80-81 C	2-metylo- 4-fenylo- chinolina	21,83 43,66 109,15	53,75 53,75 53,75 53,75 53,75	21,3 21,5 21,3 21,5	53,26 53,76 53,26 53,76	99,1 100,0 99,1 100,0

5

biny oksymu i można się spodziewać, że w jego obrębie zachodzić będą w pierwszej kolejności zmiany połączone z jego rozbi ciem. Wynikiem takiej destrukcji może być z większym prawdopodobieństwem związek karbonylowy, niż wolna hydroksyloamina, będąca połączeniem o stosunkowo małej trwałości. Ten właśnie wzgląd zadecydował o doborze metody, dla której podstawą jest oznaczenie hydroksyloaminy według Raschiga [37].

Metoda polega na redukcji hydroksylaminą soli żelazowej do żelazawej i na kolorymetrycznym oznaczeniu tej ostatniej za po mocą fenantroliny. Metoda ma charakter uniwersalny i nadaje się do oznaczania zarówno aldoksymów jak i ketoksymów, także w obecności amidów kwasowych będących produktami przegrupowania Beckmanna oznaczanego oksymu oraz chinolin powstających w wyniku cyklizacji oksymu.

Wyniki oznaczania oksymów benzylidenoacetonu i jego pochodnych w obecności chinolin będących produktami ich cyklizacji zestawione są w tablicy 16. Podane również w tablicy 16 rezultaty oznaczeń octanów oksymów wskazują, że w warunkach opraco wanej metody hydroliza octanów oksymów zachodzi ilościowo.

5.2. Metoda oznaczenia chinolin i izochinolin

5.2.1. Dobór i zasada metody

Opracowanie metody jakościowego i ilościowego oznaczania chinolin i izochinolin posiadało podstawowe znaczenie w badaniach nad cyklizacja oksymów do układu chinolinowego. Biorac pod uwage. że reakcja cyklizacji może prowadzić nie tylko do układu chinolinowego, lecz również izochinolinowego, a także przebiegać niejednokrotnie z bardzo małą wydajnością, należało dysponować dokładną metodą ilościowego oznaczania małych ilości chinolin i izochinolin. Przy doborze metody kierowano się tymi właśnie przesłankami. Okazało się, że metoda spektrofotometryczna bardzo dobrze nadaje się zarówno dla celów identyfikacji poszczególnych chinolin i izochinolin, jak również dla ilościowego oznaczania.

Chinolina jak również jej homologi i pochodne, posiada charakterystyczne widmo w nadfiolecie (rys. 28). Krzywa absorpcji ma zasadniczo różny kształt dla roztworów w rozpuszczalnikach organicznych i roztworów wodnych o odczynie alkalicznym oraz dla roztworów w odczynie kwaśnym. W roztworach pierwszych, absorpcja wywołana jest przez drobiny niezdysocjowane, w roztworach kwaśnych za pochłanianie promieniowania odpowiedzialny jest jon chinoliniowy.





Rys.29. Porównanie widm chinoliny i naftalenu

Widmo niezjonizowanej chinoliny wykazuje daleko idące analogie z widmem naftalenu (rys. 29). Możemy wyróżnić w nim trzy pasma absorpcji. Przyjmując oznaczenia wprowadzone przez Clara [38] dla poszczególnych pasm absorpeji u skondensowanych układów aromatycznych weglowodorowych bedziemy mieli również dla chinoliny dlugofalowe pasmo α , sasiadujące z nim pasmo p oraz krótkofalowe pasmo β . Pasmo α dla chinoliny posiada wyraźnie zaznaczoną strukture oscylacyjna (podobnie jak naftalen), pasmo p natomiast w odróżnieniu od naftalenu wykazuje tylko jedno łagodne maksimum absorpcji. Długości fal poszczególnych pasm dla naftalenu i chinoliny są bardzo zbliżone, natomiast wyraźnie zaznaczają się różnice w ich intensywności. Zaburzenie symetrii układu na skutek obecności atomu azotu powoduje zniesienie przejść zakazanych i stąd pasmo jest znacz nie intensywniejsze u chinoliny niż u naftalenu.

Pasmo & dla chinoliny i jej pochodnych jest bardzo charakterystycznym fragmentem widma i mogło ono stanowić podstawę dla identyfikacji poszczególnych chinolin. Wysoka absorpcja w tym paśmie pozwala na łatwą identyfikację chinolin w roztworach bardzo rozcieńczonych (rzędu 10⁻⁴M). Zakwaszenie takich roztworów daje bardzo znaczne podwyższenie absorpcji w obszarze tego pasma co stanowi dodatkową podstawę dla oznaczeń jakościowych.

Ilościowe oznaczenia mogą opierać się zarówno na pomiarach absorpcji roztworu alkalicznego jak i kwaśnego. Oznaczenie ilo ściowe chinolin w produktach cyklizacji oksymów mogło być zakłócane obecnością zanieczyszczeń wykazujących dość silną absorpcję w tym zakresie. Abstrahując od stosunkowo prostego spo sobu oddzielenia na drodze chemicznej chinolin od wszystkich zanieczyszczeń nie posiadających charakteru zasadowego,istniała zawsze możliwość oznaczeń ilościowych w oparciu o różnicę absorpcji pomiędzy formą zjonizowaną (w roztworach kwaśnych), a niezjonizowaną (w roztworach zasadowych) dla najbardziej długofalowego maksimum absorpcji.

Powyżej omówione własności spektroskopowe chinolin oraz ich interpretacja mogą być przeniesione bez większych zmian na układ izochinolinowy. Istnieją jednak dość charakterystyczne różnice, które pozwalają odróżnić te dwa układy heterocykliczne na podstawie ich widm w nadfiolecie. Pasmo α dla izochinolin leży w bardziej długofalowej części widma niż analogiczne pasmo chinolin i posiada znacznie mniej wyraźną strukturę oscylacyjną. Najbardziej uderzające różnice uwidaczniają się przy po równaniu widm dla roztworów kwaśnych i zasadowych u obu tych szeregów związków heterocyklicznych. Dla izochinolin następuje bardzo znaczne przesuniecie batochromowe pasma długofalowego po zakwaszeniu, podczas gdy u chinolin przesunięcie to jest stosunkowo niewielkie. Drugą istotną różnicą jest występowanie pasma p w roztworach kwaśnych izochinolin, u chinolin natomiast obserwujemy całkowity zanik maksimum absorpcji w tym obszarze przy przejściu do roztworów, w których obecny jest jon chinoliniowy.

77

5.2.2. Wyznaczenie stałych spektroskopowych

Jakościowa identyfikacja oraz ilościowe oznaczenia chinolin i izochinolin były możliwe po sporządzeniu ich widm w nadfiolecie i wyznaczeniu stałych spektroskopowych. Istotne znaczenie miała sprawa posiadania wzorców o wysokim stopniu czystości. Syntezy chinolin i izochinolin dobrałem w taki sposób. aby możliwie wyeliminowane było powstawanie jakichkolwiek izomerów. W wypadkach, w których istniały podejrzenia, że synteza może nie przebiegać jednokierunkowo, wzorzec otrzymywałem na dwu niezależnych drogach i porównywałem jego widma. W tablicy 17 zestawione sa własności fizyczne chinolin i izochinolin oraz temperatury topnienia ich pikrynianów, które niejednokrotnie były również używane do celów identyfikacyjnych.

Wyznaczenie długości fal odpowiadających maksimum absorpcji oraz molowych współczynników absorpcji dla poszczególnych chinolin i izochinolin poprzedzone było sporządzeniem ich widm w zakresie 240-370 m μ , obejmującym pasma α i p. Otrzymane wykresy widm, zestawione na rys. 30-40, stanowiły podstawę dla celów identyfikacyjnych, a także posługiwałem się nimi przy stwierdzaniu czystości produktów otrzymywanych w wyniku cyklizacji oksymów.

Najbardziej dogodnymi analitycznymi długościami fal z prak tycznego punktu widzenia były długości odpowiadające maksimom najbardziej długofalowym. Zakłócające wpływy podłoża nie wchodziły wtedy praktycznie w rachubę. Uzyskane wielkości stałych spektroskopowych zestawione są w tablicy 18.

5.2.3. Metodyka oznaczeń ilościowych

Stwierdziłem, że roztwory wodne wszystkich chinolin i izochinolin stosują się do prawa Lamberta-Beera w zakresie stężeń, którym odpowiadały optymalne odczyty absorpcji. Obliczeń dokonywałem metodą algebraiczną w oparciu o wartości molowych współ czynników absorpcji zestawione w tablicy 18. Wyższe wartości absorpcji dla roztworów kwaśnych powodowały, że pomiary absorpcji w tym odczynie były bardziej użyteczne dla celów ilościowych. W wypadkach, gdy istniała obawa, że w fotometrowanym

Tablica 17

Własności chinolin i izochinolin

Nazwa	Temp. top. C	Temp. wrzenia C	Współcz. zał.św.	Temp.top. pikrynianu
2-metylochino- lina	-	110,5-111/9 mm	1,6098	193,5-194
2,3-dwumetylo- chinolina	69 -7 0	_		228,5-229
2,4-dwumetylo- chinolina	-	101-101,5/3mm	1,6038	194,5-195
2-metylo-3-fe- nylochinolina	-	152 - 152 , 5/0,9mm	1,6562	168-169
2-metylo-4-fe- nylochinolina	98-98,5		I	205-206
izochinolina	24-25	112-113/12 mm	1,6171	225-226
l-metylo-izo- chinolina	-	84-85/1,5 mm	1,6122	228-229
1,3-dwumetylo- izo-chinolina	-	134-135/15 mm	1,5978	181,5-182
1,4-dwumetylo- izo-chinolina	-	130 13 2/12 mm	1,6005	226-227
1-metylo-3-fe- nylo-izo-chi- nolina	47 ,5- 48,5	-	-	202-203
1-metylo-4-fe- nylo-izo-chino- lina	78–7 9		-	226-226,5

Rys.30-40. Widma chinolin i izochinolin

Spektrofotometr UNICAM SP-70

Peremetry oznaczenia: Naczyńko kwarcowe, szerokość 1 cm Roztwór wzorocwy: woda Skala: 0 - 100% Tłumienia: 2 Lamps wodorowa Nr filtru: 1, rozdz.: 3 Przymat, fotopowielacz Szybkość przesuwu papieru: 40"/h

Roztwory wodne o stęż. 10⁻⁴M (rys.34 - stęż. 5.10⁻⁵M) w 0.01 n HCl i 0.01 n NaOH





Rys.30. 2-metylochinolina

Rys.31. 2.3-dwmetylochinolina



Rys.35. Inochinolina



Rys.35. 1-metyloizochinolina



Rys.37. 1,3-dwumetyloizochinelina













Rys.40. 1-metylo-4fenyloizochinolina

81

Rys.38. 1,4-dwumetyloizochinolina

Stale spektroskopowe pasma *x* dla chinolin i izochinolin

Nazwa	Odczyn	Długość fali dla maksimum absorpcji λ_{max}	Molowy współ absorpcji ^ć max	log£
2-metylochi-	kwaśny	316	8300	3,92
nolina	zasadowy	314	4100	3,61
2,3-dwumetylo-	kwaśny	319	9900	3,39
chinolina	zasadowy	316	5500	3,74
2.4-dwumetylo-	kwaśny	314	9300	3,97
chinolina	zasadowy	314	3900	3,59
2-metylo-3-fe-	kwaśny	322	9400	3,97
nylochinolina	zasadowy	318	4900	3,69
2-metylo-4-fe- nylochinolina	kwaśny	319	13000	4,12
	zasadowy	317	4900	3,69
Izochinolina	kwaźny	331	4400	3,64
	zasadowy	319	3200	3,50
1-metvlo-izo-	kwaśny	331	4800	3,68
chinolina	zasadowy	321	3500	3,54
1.3-dwwetvlo-	kwaśny	342	5200	3,71
izochinolina	zasadowy	329	3500	3,54
1.4-dwimetylo-	kwaśny	335	5300	3,72
izochinolina	zasadowy	325	3600	3,56
1-metylo-3-fe- nylo-izochino- lina	kwaśny	347	7300	3,86
	zasadowy	324	3900	3,59
1-metylo-4-fe-	kwaśny	338	9200	3,96
lina	zasadowy	326	6800	3,83

roztworze mogły być obecne zanieczyszczenia wykazujące absorpcję w obszarze analitycznej długości fali, oznaczenia przeprowadzałem metodą różnicową przez pomiary absorpcji roztworów o takim samym stężeniu w 0,01 n HCl i 0,01 n NaOH. Metoda pozwalała niekiedy na łatwą eliminację podłoża zakłócającego oznaczenia ilościowe. Oznaczenia chinolin i izochinolin przeprowadzone na próbkach o wysokim stopniu czystości wykazały, że błędy oznaczeń w oparciu o molowe współczynniki absorpcji roztworów kwaśnych wahają się w granicach = 1,5%. Oznaczenia metodą różnicową obarczone są błędani = 3%.

Oznaczanie chinolin i izochinolin na drodze spektrofotometrycznej w produktach otrzymywanych w wyniku cyklizacji oksy mów było możliwe dopiero po wstępnych operacjach mających na celu usunięcie wszystkich zanieczyszczeń wykazujących absorpcje w obszarze analitycznej długości fali. Zasadowy charakter chinolin i izochinolin dawał podstawę do prostych i skutecznych metod wyodrębniania ich z mieszaniny poreakcyjnej. Metody te polegały na ekstrakcji rozcieńczonym kwasem solnym skladników zasadowych oraz na destylacji z parą wodną składników obojetnych z roztworów kwaśnych i czystych zasad z roztworów alkalicznych. Na drodze doświadczalnej znalazłem warunki, które zapewniały ilościowe oddestylowanie danej chinoliny lub izo chinoliny z parą wodną. Stwierdziłem, że warunki takie moga być ujęte w zależność pomiędzy ilością danej zasady organicznej obecnej w próbce, a objętością zebranego destylatu. Zależność taka jest miarą lotności substancji z parą wodną, a przeprowadzone doświadczenia wykazały, że wszystkie badane chinoliny i izochinoliny można podzielić na dwie zasadnicze grupy lotności. Chinolina i izochinolina, a także ich jedno i dwupodstawne pochodne metylowe posiadają stosunkowo dużą lotność z parą wodną i nie wykazują większych różnic pod tym względem. Natomiast dwupodstawne pochodne z rodnikiem metylowym i fenylowym stanowią drugą grupę o znacznie mniejszej lotności. Krzy we obrazujące lotność z parą wodną tych dwu grup przedstawione są na rys. 41, gdzie przykładowo podana jest zależność pomiędzy ilością zebranej w destylacie 2,4-dwumetylochinoliny 1 2-metylo-4-fenylochinoliny, a objętością destylatu.

Oznaczenia ilościowe chinolin i izochinolin w oparciu o war tości molowych współczynników absorpcji dla roztworów kwaśnych, poddawanych wyodrębnianiu za pomocą destylacji z parą wodną obarczone są błędem nie przekraczającym -3%.



Rys.41. Lotność z parą wodną chinolin (do destylacji wzięto 1 milimol zasady)

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzone studia nad cyklizacją oksymów β -fenylo- α , β nienasyconych ketonów do układu chinolinowego obejmowały trzy zasadnicze kierunki badań. Badania te miały na celu: ustalenie budowy przestrzennej oksymów, znalezienie zależności pomiędzy budową oksymów, a ich zdolnością do cyklizacji oraz opracowanie odpowiednich metod analitycznych.

Poniżej zestawiam w streszczeniu uzyskane wyniki.

1. Badania budowy przestrzennej oksymów benzylidenoacetonu 1 jego pochodnych.

a. W oparciu o wyniki przegrupowania beckmannowskiegorstwier dziłem, że trwałymi izomerami oksynów omawianego typu są izomery syn-metylo. Izomer o konfiguracji anti-metylo udało się wyizolować jedynie w wypadku oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu.

84

- b. Przegrupowanie Beckmanna badanych oksymów o konfiguracji syn-metylo za pomocą PCl₅ daje odpowiednie N-acetylostyryloaminy, bądź też związki karbonylowe, których tworzenie można odnieść do niezwykle łatwo zachodzącej hydrolizy acylowanej enaminy w środowisku kwaśnym. Przegrupowanie oksymów alfa podstawionych pochodnych benzylidenoacetonu stanowi przykład nieopisanego dotychczas przebiegu tej reakcji.
- c. Analiza porównawcza widm w nadfiolecie ketonów i oksymów pozwoliła na jednoznaczne przypisanie tym ostatnim konfi guracji przy wiązaniu etylenowym. Stwierdziłem, że wszystkie badane oksymy posiadają konfigurację trans.
- d. Wykazałem, że wpływ promieniowania ultrafioletowego na ketony i oksymy polega na ich przegrupowaniu w izomery bogatsze energetycznie. W wyniku naświetlania powstają izomery cis ze względu na wiązanie etylenowe i izomery anti-metylo warunkowane obecnością wiązania C=N-.

2. Badania cyklizacji oksymów

- Powtarzając pracę Burstina stwierdziżem, że produktem cyklizacji oksymu benzylidenoacetonu za pomocą pięciotlenku fosforu jest 1-metyloizochinolina. Wykazałem, że w warunkach tych nie powstaje układ chinolinowy.
- b. Stwierdziłem, że cyklizacja oksymów omawianego typu może prowadzić zarówno do układu chinolinowego jak i izochinolinowego. O kierunku reakcji decyduje użyty czynnik kondensujący. Cyklizacja octanów oksymów daje układ chinolinowy, podczas gdy cyklizacja zachodząca pod działaniem tlenochlorku fosforu prowadzi do otrzymania odpowiednich izochinolin.
- c. Wykazałem, że konfiguracja przy wiązaniu etylenowym jest czynnikiem decydującym o możliwości zamknięcia pierścienia i utworzenia rdzenia chinolinowego. Do cyklizacji zdolne są nie tylko oksymy o konfiguracji cis, lecz również te oksymy o konfiguracji trans, u których istnieje możliwość zmiany konfiguracji w warunkach cyklizacji.

- d. Zbadałem wpływ naświetlania oksymów promieniowaniem ultrafioletowym na wydajność ich cyklizacji. Obserwowane podwyższenie wydajności cyklizacji u oksymów naświetlanych można odnieść do zmian w ich konfiguracji przy wiązaniu etylenowym.
- e. Przeprowadziłem próbę wyjaśnienia mechanizmu cyklizacji. Próba ta wydaje się potwierdzać przypuszczenie, że u pod staw tej reakcji leży elektrofilowa substytucja pierścienia benzenowego.
- f. Zbadałem kinetykę reakcji cyklizacji oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu. Stwierdziłem, że cyklizacja jest reakcją pierwszego rzędu oraz wyznaczyłem stałe szybkości, współczynniki temperaturowe szybkości oraz energię aktywacji dla octanu tego oksymu w roztworach bezwodnika octowego i dekaliny.

3. Badania nad zagadnieniami analitycznymi związanymi z cyklizacją oksymów.

- a. Opracowałem nową uniwersalną metodę oznaczania oksymów na drodze kolorymetrycznej. Metoda może służyć zarówno do badań nad cyklizacją oksymów, jak również może być wy korzystana przy badaniach przegrupowania Beckmanna.
- b. Znalazłem warunki ilościowego oznaczania chinolin i izochinolin na drodze spektrofotometrycznej. Sporządziłem ich widma w nadfiolecie w większości nienotowane przez literaturę.

Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących ogólnych wniosków.

O możliwości cyklizacji oksymów β -fenylo- α, β - nienasyconych ketonów decyduje w pierwszym rzędzie ich budowa przestrzenna. Budowa ta uzależniona jest od izomerii warunkowanej obecnością dwu podwójnych wiązań: etylenowego i oksymowego. Istotne znaczenie dla cyklizacji posiada konfiguracja przy wiązaniu etyle nowym. O wydajności cyklizacji rozstrzyga nie tylko konfiguracja cis oksymu, lecz również trwałość tego izomeru w warunkach cyklizacji. Wielkie znaczenie dla możliwości cyklizacji oksymów omawianego typu mają podstawniki obecne przy wiązaniu etylenowym. Wywierają one wpływ na względną trwałość izomerów cis i trans poprzez efekty zawady przestrzennej lub nadsprzężenia. Szczególną pozycję stanowią oksymy β -fenylobenzylidenoacetonu u których wykluczona jest możliwość izomerii cistrans. Badania przeprowadzone na ich przykładzie dostarczyły materiału, który pozwolił na zbadanie kinetyki cyklizacji. Budowa przestrzenna oksymów β -fenylobenzylidenoacetonu, która warunkuje sąsiedztwo pierścienia fenylowego i grupy oksymowej, .powoduje, że wydajności cyklizacji są w tym wypadku bardzo wysokie, osiągając ponad 90% wydajności teoretycznej.

Cyklizacja oksymów β -fenylo- α , β -nienasyconych ketonów stwarza nową drogę syntezy układu chinolinowego. Stanowi ona przykład nieznanej dotychczas możliwości syntezy rdzenia chinolinowego, polegającej na wytworzeniu wiązania pomiędzy atomem azotu, obecnym w bocznym łańcuchu, a pozycją orto rdzenia aromatycznego.

7. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7.1. Otrzymywanie ketonów pochodnych benzylidenoacetomu

 α -Podstawione pochodne otrzymywano przez kondensację aldehydu benzoesowego z odpowiednim ketonem w obecności bezwodnego chlo rowodoru. W warunkach tych reaktywność wykazuje jedynie grupa metylenowa ketonu, podczas gdy przy kondensacji w środowisku zasadowym może być zaangażowana zarówno grupa metylenowa jak i metylowa ketonu [39, 40]. β -Podstawione pochodne uzyskiwano w reakcji chlorków odpowiednich kwasów cynamonowych z dwumetylokadmem, bądź też przez działanie chlorków kwasowych na ester malonowy i następną hydrolizę produktu kondensacji połączoną z dekarboksylacją. 7.1.1. <u>Benzylidenoaceton (trans)</u> - otrzymywano przez kondensację aldehydu benzoesowego z acetonem wobec rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu [41]. Próbkę otrzymanego ketonu oczyszczono dla celów spektrofotometrycznych przeprowadzając go w semikarbazon. Semikarbazon przekrystalizowano z rozcieńczonego etanolu (t.t. 188-189°C), zhydrolizowano przez ogrzewanie z 30%-wym roztworem kwasu szczawiowego i oddestylowano z parą wodną. Destylat wyekstrahowano eterem, wyciąg eterowy wysuszono bezwodnym MgSO₄ i po odpędzeniu rozpuszczalnika keton oddestylowano w próżni zbierając frakcję wrzącą w granicach 136-137°C/15 mm. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z eteru naftowego otrzymano lekko kremowe blaszki o t.t. 41-42°C.

7.1.2. <u>cis-benzylidenoaceton</u> otrzymano przez częściowe uwodornienie 4-fenylobut-3-in-2-onu w obecności palladu osadzonego na węglanie wapnia zgodnie z procedurą podaną przez [10]. Wyjściowy keton acetylenowy uzyskano z sodowej pochodnej fenyloacetylenu przez działanie bezwodnikiem octowym [42] Otrzymany cis-benzylidenoaceton był jasnożółtym olejem o t. wrz. 56-57/0,05 mm.

7.1.3. a-Metylobenzylidenoaceton (wg modyfikacji [43])

Mieszaninę 70 g (0.66 mola) aldehydu benzoesowego 1 50 g (0,69 mola) butanonu oziębiono w lodzie z solą do -10°C i przy dalszym chłodzeniu zaabsorbowano w niej 12 g (0.33 mola) bezwodnego chlorowodoru. Mieszaninę pozostawiono na noc w temp. 0°C. Dodano eteru (200 ml) i wytrząsano trzykrotnie z wodą, a następnie wielokrotnie z 10%-wym roztworem wodorotlenku sodu. Przemyto woda do odczynu obojetnego i roztwór eterowy wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu. Po odpędzeniu eteru D020stałość destylowano w próżni zbierając frakcję w granicach 130-140°C/15 mm w ilości 61.8 g w postaci żółtego oleju. Przy powtórnej destylacji uzyskano 49.8 g produktu wrzącego w temp. 132.5-134.5°C/12 mm co stanowi 47.2% teorii. Jasnożółty olej przy oziebianiu zakrzepł na krystaliczną masę. Po przekrystalizowaniu z eteru naftowego otrzymano bezbarwne kryształy formie grubych igieł o t.t. 36-38°C.

Dla celów spektrofometrycznych otrzymany keton oczyszczono przez semikarbazon w analogiczny sposób jak benzylidenoaceton uzyskując produkt o t.t. 37-38°C.

7.1.4. B-Metylobenzylidenoaceton

Kwas β -metylocynamonowy otrzymano metodą Reformackiego wg [44] uzyskując 48% wydajności produktu o t.t. 95-97°C. Chlorek kwasowy otrzymano z wydajnością 94% działając na kwas chlorkiem tionylu. Chlorek β -metylocynamoilu posiadał t.wrz. 133-135°C/ 11 mm. β -Metylobenzylidenoaceton otrzymywano z chlorku β -metylocynamonowego na dwu drogach.

A. Reakcja chlorku kwasowego z dwumetylokadnem Syntezę przeprowadzono wg [21] uzyskując keton o t.t. 35-37°C z wydajnością 58,2%.

B. Reakcja chlorku kwasowego z malonianem dwuetylowym [45] W kolbie okrągłodennej zaopatrzbnej w chłodnicę zwrotną umieszczono 10.8 g (0.45 gramoatomu) magnezu metalicznego, 12 ml absolutnego etanolu i 2 ml czterochlorku wegla. Po lekkim 0grzaniu rozpoczęła się samorzutna reakcja. Po 15 minutach zawartość kolby ochłodzono i dodano przez chłodnice zwrotna 160 ml bezwodnego eteru i nastepnie wkraplano mieszanine 72 g(0.44 mola) malonianu etylowego, 40 ml absolutnego etanolu i 50 ml bezwodnego eteru. Zawartość kolby utrzymywała się samorzutnie w stanie energicznego wrzenia. Po dodaniu całej ilości malonianu kolbę zaopatrzono w rurkę chlorowapniową i ogrzewano na łaźni wodnej przez dwie godziny do całkowitego rozpuszczenia magnezu. Do ciepłego roztworu wkraplano 72,2 g (0,4 mola)chlor ku kwasowego rozpuszczonego w 80 ml bezwodnego eteru. Następowała energiczna reakcja egzotermiczna połączona z wrzeniem eteru. Po dodaniu chlorku kwasowego mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia przez 30 minut. Zawartość kolby oziębiono, dodanc lodu i 10%-wego kwasu solnego do uzyskania dobrego rozdziału faz. Warstwę eterową rozdzielono, przemyto wodą, roztwo rem kwaśnego węglanu sodu i wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu. Po oddestylowaniu eteru pozostało 111 g żółtego oleju.

Produkt ten zadano mieszanina 16 ml steżonego kwasu siarkowego, 120 g kwasu octowego i 80 ml wody i ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po 4 godzinach ogrzewania wydzielanie dwutlenku wegla praktycznie ustało. Zawartość kolby oziębiono i zobojętniono 20%-wym roztworem wodorotlenku sodu. Produkt oleisty wyekstrahowano eterem. Wyciąg eterowy wysuszono i po odpędzeniu eteru pozostałość destylowano w próżni zbierajac frakcje wrząca w granicach 125-130°C/11 mm. Otrzymano 39.2 g ketonu co stanowi 61,2% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z eteru naftowego otrzymano produkt w postaci bladożółtych słupków o t.t. 35-37°C.

Próbkę β -metylobenzylidenoacetonu oczyszczone dla celów spektrofotometrycznych poprzez semikarbazon (t.t. 189-190°) o-trzymując igły o t.t. 36-37°C.

7.1.5. α -Fenylobenzylidenoaceton

Keton ten otrzymano analogicznie jak α -metylobenzylidenoaceton z 26,8 g (0,2 mola) fenyloacetonu 21,2 g (0,2 mola) aldehydu benzoesowego absorbując w mieszaninie 2,4 g (0,066 mola) bezwodnego chlorowodoru. Uzyskano 27,2 g frakcji wrzącej w temp 189-192°C/9 mm co stanowi 61,3% wydajności teoretycznej. Po krystalizacji z lekkiej benzyny otrzymano bezbarwne kryształy o t.t. 55-57°C.

Dla celów spektrofotometrycznych próbkę ketonu oczyszczono przez semikarbazon (t.t. 205-206°C) otrzymując produkt o t.t. 56-57°C.

7.1.6. <u>α-Fenylo-m-metoksybenzylidenoaceton (3-fenylo-4-/m-</u> metoksyfenylo/-but-3-en-2-on)

Keton ten otrzymano w identyczny sposób jak α-fenylobenzylidenoaceton stosując w miejsce aldehydu benzoesowego równoważną ilość aldehydu m-metoksybenzoesowego. Produkt był żółtym olejem o t.wrz. 185-187°C/0,3 mm. Wydajność 33,7% teorii.

7.1.7. β-Fenylobenzylidenoaceton

Keton ten otrzymano z chlorku kwasu β -fenylocynamonowego w re akcji z dwumetylokadmem. Chlorek kwasowy uzyskiwano na dwu dro gach: w reakcji Kharascha [46], działając na 1,1-dwufenyloetylen chlorkiem oksylilu oraz przez działanie chlorkiem tionylu na kwas β -fenylocynamonowy, otrzymany w reakcji Reformackiego.

W kolbie okragłodennej zaopatrzonej w chłodnice zwrotna. wkraplacz i silne mieszadło typu Hershbergera sporządzono roztwór zwiazku Grignarda wychodzac z 12 g (0.5 gramoatomu) паgnezu i 50 g (0.525 mola) bronku metylu w 200 ml bezwodnego eteru. Roztwór oziebiono i małymi porcjami dodawano podczasmie szania 47 g (0.256 mola) bezwodnego chlorku kadmu. Z łaźni wod nej oddestylowano eter. dodano do kolby 250ml bezwodnego benzenu i przy energicznym mieszaniu oddestylowywano z łaźni wodnej mieszanine eteru i benzenu do momentu, w którym pary destylatu uchodzące do chłodnicy osiągały 70°C. Umieszczano z po wrotem chłodnicę zwrotną i przy energicznym mieszaniu wkraplano roztwór 50 g (0,2 mola) chlorku kwasowego w 100 ml bezwodnego benzenu. Zachodziła silna reakcja egzotermiczna połączona z energicznym wrzeniem roztworu. Po wkropleniu całej ilości chlorku kwasowego zawartość kolby mieszano intensywnie przez dalsze 30 minut, a następnie po ochłodzeniu wylano na 16d zadany 100 ml stężonego kwasu solnego. Oddzielono warstwę benzenowa, przemyto ją dwukrotnie wodą oraz roztworem kwaśnego weglanu sodu i suszono bezwodnym siarczanem magnezu, Po odpedzeniu benzenu pozostałość poddano destylacji próźniowej zbierając 37 g produktu o t. wrz. 191-198°C/12 mm. Przy powtór nej destylacji zebrano frakcję o t.wrz. 135-137°C/0,6 mm w ilo ści 33 g co stanowi 74% wydajności teoretycznej. Otrzymany keton był jasnożółtym olejem nie wykazującym tendencji do krystalizacji, $n_{D}^{20} = 1,6149$. (wg [47] keton ten jest olejem **DO**siadającym $n_D^{25} = 1,6165$, natomiast [48] podaje dla niego t.t. 33°C).

Część otrzymanego ketonu oczyszczono dla celów spektrofotometrycznych poprzez semikarbazon (t.t. 200-201°C) uzyskując produkt o t.wrz. 148-149/1.5 mm.

91 -

7.2. Otrzymywanie oksymów

Możliwość powstawania izoksazolin z $\alpha_{\mu}\beta$ -nienasyconych ketonów pod działaniem hydroksylaminy w środowisku zasadowym 36 stała się przyczyną opracowania specjalnej procedury, która zapewniała zachowanie kwaśnego odczynu ośrodka podczas oksymowania ketonów.

7.2.1. Ogólna procedura otrzymywania oksymów

13.9 g (0.2 mola) chlorowodorku hydroksyloaminy rozpuszczano w 30 ml wody, dodawano 0.1 mola ketonu, ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i dodawano mętanolu do uzyskania .jednorodnego roztworu. Do wrzącego roztworu wkraplano w ciągu 15 minut 4 g (0.1 mola) wodorotlenku sodu rozpuszczonego w 10 ml wody. Po wkropleniu ługu roztwór ogrzewano do wrzenia przez dalsze 5 minut, a następnie oziębiano. Oksymy & -metylobenzylidenoace tonu i & -fenylobenzylidenoacetonu wykrystalizowywały z roztwo ru w postaci pięknie wykształconych igieł, które odsaczono. przemywano rozcieńczonym metanolem i suszono na powietrzu. Pozostałe oksymy wydzielano z roztworu po oksymowaniu na innej drodze. Pod częściowo zmniejszonym ciśnieniem odpędzano metanol, dodawano wody do rozpuszczenia ewentualnie wydzielających sie soli nieorganicznych i oksym ekstrahowano trzykrotnie benzenem. Roztwór benzenowy suszono bezwodnym siarczanem magnezu. rozpuszczalnik oddestylowano z łaźni wodnej początkowo pod ciś nieniem atmosferycznym, pod koniec zaś, w próżni. Oksym przekrystalizowywano z lekkiej benzyny, cykloheksanu lub rozcieńczonego etanolu. Wydajności oksymów leżały w granicach 70-90%.

Wszystkie oksymy, z wyjątkiem okymu β -fenylobenzylidenoace tonu, posiadały temp. top., zestawione w tablicy 2, identyczne lub zbliżone do podawanych przez literaturę (oksym 3-fenylo-4-(m-metoksyfenylo)-but-3-en-2-onu posiadał t.t. 143-144°C).

Oksym β -fenylobenzylidenoacetonu wykazywał nieostrą t.t. leżącą w granicach 77-90°C. Wzmianki literaturowe podają dla tego oksymu t.t. 88°C [48] oraz 92,5-94°C [47]. Otrzymany oksym krystalizowany z lekkiej benzyny dawał dwa rodzaje krysz tałów: igły i romby. Po mechanicznym ich rozdzieleniu i wielokrotnej krystalizacji otrzymano izomer krystalizujący z benzyny w formie igież o t.t. 98-99°C oraz romby o t.t.123-125°C. Analiza izomeru o t.t. 98-99°C:

dla wzoru: C₁₆H₁₅ON - obliczono: 5,90% N otrzymano: 6,01% N Analiza izomeru o t.t. 123-125^oC: dla wzoru: C₁₆H₁₅ON - obliczono: 5,90% N otrzymano: 5,93% N

Próby oksymowania cis-benzylidenoacetonu wg opisanej procedury dawały oksym o konfiguracji trans. Podobna zmiana konfiguracji została opisana przy próbach otrzymania 2,4-dwunitrofenylohydrazonu cis-benzylidenoacetonu [10].

Przeprowadzono również próby oksymowania cis-ketonów (cisbenzylidenoacetonu i ketonów uzyskiwanych po naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym izomerów trans) w środowisku o od czynie obojetnym. Roztwór wodno-metanolowy chlorowodorku hydroksyloaminy zadawano ługiem do osiągnięcia pH = 7, dodawano keton i przez stopniowe wprowadzanie dalszych ilości roztworu wodorotlenku sodu utrzymywano stężenie jonów wodorowych na tym samym poziomie. Kontrolę odczynu przeprowadzano za pomocą wska źników lub na drodze potencjometrycznej. W wyniku tak prowadzonego oksymowania otrzymywano produkty niejednorodne, zwykle w postaci oleju, bedace najprawdopodobniej mieszaniną oksymu i izoksazoliny. Rozdzielenie ich na drodze chromatograficznej nie dało rezultatu. Produkty oksymowania w stanie surowym używano bezpośrednio do prób cyklizacji.

7.2.2. <u>Octany oksymów</u> - otrzynywano przez zadanie oksymu bezwodnikiem octowym użytym w nadmiarze 50% i ogrzanie mieszaniny na łaźni wodnej do temperatury 50°C. Następnie mieszaninę rozcieńczano cykloheksanem i ochładzano w wodzie z lodem do temperatury +5°C. Wydzielony kryształ odsączano, przemywano cykloheksanem i krystalizowano z cykloheksanu lub lekkiej benzyny.

7.2.3. <u>Benzoesany oksymów</u> - uzyskiwano przez traktowanie pi rydynowych roztworów chlorkiem benzoilu. Obserwowano silną reakcję egzotermiczną. Do roztworu dodawano nadmiaru 10%-wego roztworu wodorotlenku i silnie wytrząsano do zaniku zapachu chlorku benzoilu. Wytrącony osad benzoesanu odsączano, przemywano rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu, a następnie wodą do zaniku reakcji alkalicznej w przesączu. Produkt krysta lizowano z rozcieńczonego etanolu. Temperatury topnienia poszczególnych octanów i benzoesanów podane są w tablicy 2 (octan oksymu 3-fenylo-4-(m-metoksyfenylo)-but-3-en-2-onu posiadał t.t. 94-95°C).

7.3. Próby zmiany konfiguracji wiązania oksymowego

Wytrącanie chlorowodorków oksymów z roztworów w rozpuszczalnikach niepolarnych i następny ich rozkład za pomocą alkaliów oraz zmydlenie estrów oksymów w środowisku zasadowym są uważane za najbardziej uniwersalne metody zmiany konfiguracji przy wiązaniu oksymowym [49]. Próby zmiany konfiguracji oksymu benzylidenoacetonu poprzez jego chlorowodorek [50] stanowią jedyny przykład opisywany przez literaturę dla oksymów α,β -nienasyconych ketonów.

Chlorowodorki wytrącano z roztworów oksymów w benzenie, cykloheksanie i eterze przez wysycanie ich bezwodnym chlorowodorem. Odsączony i przemyty rozpuszczalnikiem chlorowodorek rozkładano nadmiarem roztworu węglanu sodu. Wolny oksym odsączeno i krystalizowano. W żadnym wypadku nie obserwowano zmian w kon figuracji oksymów: ich t.t. nie ulegały zmianie. Także powtórzenie opisanych w literaturze [50] prób otrzymania oksymu ben zylidenoacetonu o konfiguracji anti-metylo nie doprowadziło do zamierzonego celu.

Zmydlanie octanów i benzoesanów za pomocą 10%-wego roztworu wodorotlenku sodu prowadziło również do reageneracji oksymu o niezmienionej konfiguracji.

7.4. Przegrupowanie beckmannowskie oksymów

Ogólna procedura przegrupowania: Oksym rozpuszczano w minimalnej ilości bezwodnego eteru i dodawano porcjami stechionetryczya ilość sproszkowanego piecio-

94

chlorku fosforu podczas mieszania i chłodzenia. Obserwowano słaby efekt cieplny, stopniowe przechodzenie pięciochlorku fosforu do roztworu i jednoczesne wytrącanie się kompleksu w postaci krystalicznej lub ciężkiego oleju. Mieszaninę pozosta wiano w temperaturze pokojowej na przeciąg 1 godziny, następnie wylewano na drobno potłuczony lód i natychmiast oddzielano warstwę eterową. Warstwę organiczną, po ewentualnym uzupełnieniu eteru, przemywano nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodu. Ekstrakt eterowy suszono bezwodnym siarczanem magnezu, oddestylowywano eter i pozostałość krystalizowano z cykloheksanu i rozcieńczonego etanolu, bądź też destylowano w próżni.

7.4.1. Przegrupowanie oksymu benzylidenoacetonu

5 g oksymu dało po przegrupowaniu 4,1 g (82% wyd.) surowego produktu w postaci żółtej krystalicznej masy częściowo podbiegniętej olejem. Po dwukrotnej krystalizacji otrzymano 1,6 g jasnokremowych blaszkowatych kryształów o t.t. 113-114°C. Obserwowano silne obniżenie t.t. po zmieszaniu z metyloamidem kwasu cynamonowego o t.t. 111-112°C. Dla N-acetylostyryloaminy literatura [5] podaje t.t. 105-106°C.

Analiza:

dla wzoru C₁₀H₁₁OH - obliczono: 8,69% N otrzymano: 8,81% N

7.4.2. Przegrupowanie cksymu & -metylobenzylidenoacetonu

17,5 g oksymu dało po przegrupowaniu 11,0 g produktu o t.wrz. 91-95°C/12 mm. Przy powtórnej destylacji zebrano frakcję wrzącą w granicach 93-94°C/12 mm, która dawała pozytywne reakcje na grupę karbonylową. Semikarbazon posiadał t.t. 184-185°C i nie dawał depresji temp. top. po zmieszaniu z semikarbazonem autentycznej próbki metylobenzyloketonu.

Analiza semikarbazonu:

dla wzoru C₁₀H₁₃OH₃ - obliczono: 21,98% N otrzymano: 22,09% N

7.4.3. Przegrupowanie oksymu β -metylobenzylidenoacetonu

5 g oksymu dało po przegrupowaniu 4,2 g jasnożółtego krystalicznego produktu, który po przekrystalizowaniu (3,8 g - 76% wyd.) wykazywał t.t. 126-127°C. Jego hydroliza do aldehydu hydratropowego wykazała, że jest to N-acetylo- α -metylostyryloami na. Produkt po zmieszaniu z metylcamidem kwasu β -metylocynamonowego o t.t. 124-125°C dawał silną depresję temp. top. (93-96°C).

Analiza:

dla wzoru C₁₁H₁₃ON - obliczono: 7,99% N otrzymano: 8,03% N

7.4.4. Przegrupowanie oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu

10 g oksymu dało po przegrupowaniu 8,1 g krystalicznego produktu topiącego się w szerokich granicach. Produkt ten poddano destylacji z parą wodną. Część lotna z parą wodną krystalizowała w odbieralniku i posiadała t.t. 55-59°C, po krystalizacji z rozcieńczonego etanolu temp. top. wzrosła do 59-60°C. Substancja nie dawała depresji temp. top. po zmieszaniu z dezoksybenzoiną, depresji nie obserwowano również dla próbek semikarbazonów otrzymanych z uzyskanego produktu i dezoksybenzoiny (t.t. 147-148°C). Wydajność dezoksybenzoiny wynosiła 4,3 g co stanowi 52% wyd. teoretycznej.

Część nielotna z parą wodną po odsączeniu i przekrystalizowaniu z etanolu posiadała t.t. 174-176°C zgodną z temp. top.po daną przez [51] dla N-acetylo-β-fenylostyryloaminy. Wydajność amidu 2.0 g co stanowi 20% wydajności teoretycznej.

Analiza:

dla wzoru C₁₆H₁₅ON - obliczono: 5,90% N otrzymano: 5,98% N.

7.4.5. Przegrupowanie oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu o t.t. 98-99°C

2 g oksymu dało po przegrupowaniu 1,4 g (70% wyd.) produktu o t.t. 159-163°C. Po krystalizacji z etanolu otrzymano długie igły wykazujące t.t. 163-164°C. Dla N-acetyloa-fenylostyryloaminy podawana jest t.t. 161°C [52].

Analiza:

dla wzoru C₁₆H₁₅ON - obliczono: 5,90% N otrzymano: 6,06% N.

7.4.6. Przegrupowanie oksymu β -fenylobenzylidencacetonu o t.t. 123-125°C

0,8 g oksymu po przegrupowaniu dało 0,45 g (56% wyd.) produktu o t.t. 129-133°C (po krystalizacji 132-133°C), który nie wykazywał depresji temp. top. po zmieszaniu z metyloamidem kwasu β -fenylocynamonowego o t.t. 133-135°C.

Analiza:

dla wzoru C₁₆H₁₅ON - obliczono: 5,90% N otrzymano: 6,04% N.

7.5. Otrzymywanie metyloamidów kwasów cynamonowych

Chlorki kwasowe otrzymane z kwasów działaniem chlorku tionylu wytrząsano z 300%-wym nadmiarem 30%-wego wodnego roztworu mety loaminy. Wytrącone krystaliczne grudki amidu przemywano wodą, 5%-wym roztworem wodorotlenku sodu, wodą i po dokładnym odsączeniu krystalizowano z rozcieńczonego etanolu.

7.6. Hydroliza N-acetylostyryloamin w środowisku kwaśnym

Ogólna procedura hydrolizy: 0,5-1,0 milimola amidu ogrzano do wrzenia z 10 ml 10%-wego kwa su solnego. Następowało natychmiastowe upłynnienie kryształu. Utworzony olej odestylcwywano bezpośrednio z parą wodną do uzy skania klarownego destylatu. Destylat ekstrahowano kilkakrotnie eterem, wyciąg sterowy suszono bezwodnym siarczanem magne-

zu. Oddestylowywano rozpuszczalnik, pozostałość ważono i następnie destylowano w próżni, bądź krystalizowano. Z otrzymanego produktu sporządzano semikarbazon, w którym oznaczano zawartość azotu. Analiza na azot dawała wyniki zgodne, w granicach błędu doświadczalnego, z wartościami obliczonymi dla semi karbazonów oczekiwanych związków karbonylowych. Wyniki hydrolizy N-acetylostyryloamin zestawione są w tablicy 4.

7.7. Utlenianie ketonów podchlorynem sodu

Ogólna procedura utleniania:

1 g ketonu rozpuszczano w 10 ml etanolu i stopniowo dodawano mieszaninę 10 ml 10%-wego roztworu podchlorynu sodu i 10 ml 10%-wego roztworu wodorotlenku sodu. Następował samorzutny wzrost temperatury do ok. 30°C. Mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej na przeciąg 1 godziny. Dodawano 10 ml 10%wego roztworu kwaśnego siarczynu sodu i zakwaszano rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji na papierek Kongo. Osad odsączano, przemywano wodą do odczynu obojętnego i suszono, Produkt krystalizowano z rozcieńczonego etanolu. Wydajności leżały w granicach 60-80%.

Temperatury topnienia otrzymywanych kwasów cynamonowych zestawione są w tablicy 5.

7.8. Sporządzenie widm w nadfiolecie ketonów i oksynów

7.8.1. Widma ketonów w nadfiolecie

Próbki ketonów o wysokim stopniu czystości rozpuszczano w metanolu cz.d.a. i rozcieńczano metanolem do uzyskania stężeń, którym odpowiadały optymalne odczyty absorpcji. Stężenia te dla poszczególnych ketonów leżały w granicach 3-7.10⁻⁵ M. Zdję cia widm dokonywano przy pomocy spektrofotometru uniwersalnego f-my "Zeiss". Wyznaczenie molowych współczynników absorpcji przeprowadzano w oparciu o wyniki dla trzech niezależnie sporządzonych roztworów.

7.8.2. Widma oksymów w nadfiolecie

Widma w nadfiolecie oksymów w roztworze metanolowym sporządzałem w identyczny sposób jak widma ketonów. Stosowane stężenia 2-4.10⁻⁵ M.

7.9. Sporządzenie widm emisyjnych lamp rtęciowych

7.9.1. Widma lamp: HANAU typ S 300 (220 V, 2,5 A) i FAMED-1 typ LK 8 (220 V, 2,4 A)

Lampe umieszczano na ławie optycznej spektrografu średniej dys persji f-my Zeiss Q-24. Przed wykonaniem zdjęcia widma, lampa paliża sie przez 30 minut. Stosowano trójsoczewkowy układ 0świetlający, szerokość szczeliny spektrografu wynosiła 0.01 mm przesłona kamery 1:11. Czas ekspozycji ustalono eksperymentalnie na 8 minut. Stosowano płyty spektr.: Spektral-Platten, Blau Rapid, Agfa Wolfen. Przed wykonaniem zdjęć lamp naniesiono skale w Angstremach, następnie wykonano dwukrotnie zdjęcie widma lampy HANAU, dwukrotne zdjęcie widma lampy FAMED oraz wzorcowe widmo żelaza (Fe/Fe odl. 4 mm, I = 3 A, szczel. 0,004 czas 30 sec.). Uzyskane na płycie widma liniowe fotometrowano za pomoca mikrofotcmetru rejestrującego, prod.czechosłowackiej typ "Keramos" wyposażonego w dwie fotokomórki, stolik o jednostajnym przesuwie oraz klin sensytometryczny sprowadzający war tość transmisji do stałej wielkości. Długości fal dla poszczególnych linii spektralnych znaleziono przez porównanie widm z wzorcowym widmem żelaza.

7.9.2. Widma lampy HANAU po przepuszczeniu promieniowania przez 1 cm warstwy różnych rozpuszczalników

Zdjęcia widm lampy, jak również fotometrowanie płyty dokonywano w identycznych warunkach jak opisano powyżej. Przed szczeliną spektrografu umieszczano w odległości 5,5 cm kwarcową kiu wetę spektrofotometryczną o grubości warstwy 1 cm. Zdjęcia dokonywano poprzez kiuwetę pustą oraz napeżnioną alkoholem metylowym, cykloheksanem, dekaliną, benzenem, ksylenem, tetraliną i bezwodnikiem octowym. Nie zaobserwowano różnic w widmach uzy skanych po przepuszczeniu promieniowania przez kiuwetę pustą, napełnioną alkoholem metylowym, dekaliną i cykloheksanem, a widmem lampy bezpośrednio rejestrowanym na płycie.

7.10. <u>Widma ketonów i oksymów po ich naświetlaniu promieniowa-</u> niem ultrafioletowym

Naświetlaniu poddawano roztwory metanolowe ketonów i oksymów o stężeniach jakie stosowano przy zdejmowaniu ich widm w nadfiolecie. Roztwory umieszczano w szczelnie zamkniętych, kwarco wych kiuwetach spektrofotometrycznych o grubości warstwy 1 cm. Równolegle naświetlano, w identycznych warunkach, metanol, któ ry służył jako odnośnik. Naświetlanie przeprowadzano za pomoca lampy HANAU, przy czym odległość pomiedzy palnikiem lampy <u>i</u> kluwetami wynosiła 50 cm. W wypadkach kiedy stosowano eliminację krótkofalowej części widma rozpuszczalnik spełniający role filtra (np. ksylen) umieszczano w kwarcowej kiuwecie stojącej bezpośrednio przed kiuwetą z naświetlanym roztworem. Zdejmując widma naświetlonych roztworów w obszarze 200-330 m u za pomoca rejestrującego spektrofotometru UNICAM SP-700 stwierdzono. że roztwory naświetlone wykazują dużą trwałość i nie należy się liczyć z samorzutną zmianą konfiguracji u izomeru cis. Stwierdzenie tego faktu pozwoliżo na sporzadzanie widm za pomoca spek trofotometru uniwersalnego f-my "Zeiss". Odczytywane wartości absorpcji przeliczano, uwzględniając steżenia roztworów. na wielkości molowych współczynników absorpcji. Pomiary kinetyczne zmian absorpcji pod wpływem naświetlania (rys. 14) przeprowadzono na drodze oznaczenia absorpcji przy λ_{max} , biorąc pod uwagę obserwowane przesuniecia hipsochromowe.

7.11. Cyklizacja oksymów

7.11.1. Cyklizacja oksymu benzylidenoacetomu za pomocą P205

25 g oksymu benzylidenoacetonu roztarto dokładnie w moździerzu z 25 g ziemi okrzemkowej i przesypano do 1 l kolby stożkowej. Dodano 50 g pięciotlenku fosforu i kolbę zamknięto korkiem gumowym z rurką chlorowapniową. Zawartość kolby wymieszano przez wytrząsanie i ogrzano na wrzącej łaźni wodnej. Po pewnym czasie rozpoczeła się samorzutna energiczna reakcia egzotermiczna, która doprowadziła do powstania czarno zabarwionej, spieczonej masy. Zawartość kolby zadano ostrożnie woda. przeniesiono do kolby okragłodennej i poddano destylacji z parą wodną. Destylację prowadzono do uzyskania całkowicie klarownego destylatu. Zawartość kolby ochłodzono. zalkalizowano 30%-wym wodorotlenkiem sodu i oddestylowano z parą wodną. Desty lat ekstrahowano eterem, ekstrakt przemyto wodą i osuszono sta kym KOH. Po oddestylowaniu eteru oleistą pozostałość wysuszono w próżni nad stałym KOH i strużkami parafinowymi. Otrzymano 0.47 g jasnożóżtego oleju.

7.11.1.1. Widmo produktu cyklizacji

Ok. 50 mg produktu rozpuszczono w 10 ml 5%-wego kwasu solnego i poddano destylacji z parą wodną zbierając 300 ml destylatu. Pozostałość w kolbie zalkalizowano 10%-wym roztworem wodorotlenku sodu i odpędzono z parą wodną 250 ml destylatu. Pobrano dwie próbki destylatu i jedną z nich rozcieńczono 10krotnie 0,01 n HCl, drugą za pomocą 0,01 n NaOH. Z obu roztworów zdjeto widma za pomocą spektrofotometru UNICAM SP-700.

7.11.1.2. Chinolftalon produktu cyklizacji

0,2 g produktu cyklizacji zadano 0,3 g bezwodnika ftalowego i ogrzewano w ciągu 5 godzin na łaźni olejówej w temperaturze 160°C. Brązowo zabarwioną masę, częściowo krystalizującą po oziębieniu, zadano etanolem i ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 minut. Wydzielony kryształ odsączono i przemyto etanolem. Produkt przekrystalizowano z kwasu octowego. Otrzymano złotożółte kryształy o t.t. 239-240°C.

W analogiczny sposób otrzymano chinoftalony 1-metylo-izochi noliny (t.t. 240-240,5°C) oraz 2-metylochinoliny (t.t. 238-239°C). Stwierdzono brak depresji temp. top. dla mieszaniny chinoftalonu produktu cyklizacji i chinoftalonu 1-metyloizochinoliny oraz obniżenie temp. top. dla mieszaniny chinoftalonu produktu cyklizacji i chinoftalonu 2-metylochinoliny.

7.11.2. Cyklizacje oksymów za pomocą tlenochlorku fosforu

Próbom cyklizacji poddawano wszystkie oksymy o konfiguracji syn-metylo w następujących warunkach:

0.05 mola oksymu rozpuszczano w 50 ml ksylenu i do roztworu tego umieszczonego w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką chlorowapniową wkraplano 23 g (0.15 mola) tlenochlorku fosforu, Zachodziła energiczna reakcja egzotermiczna polączona z silnym ciemnieniem i wrzeniem roztworu. Po ustaniu samorzutnej reakcji zawartość kolby ogrzewano do wrzenia przez 4 godziny. Roztwór ochłodzono, wylano na lód i mieszano przez kilka godzin. Oddzielano warstwę wodną, a fazę organiczną prze nywano kilkakrotnie niewielkimi ilościami wody. Połączone ekstrakty wodne poddawano destylacji z parą wodną zbierając ok. 500 ml destylatu. Zawartość kolby alkalizowano roztworem wodorotlenku sodu i odpędzano z parą wodną. Destylat ekstrahowano eterem, wyciąg eterowy suszono stałym KOH i po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość destylowano w próżni lub krystalizowano. Wydajności cyklizacji leżały w granicach 15-35%. Uzyskane produkty byly charakteryzowane na podstawie temp, top, ich pikrynianów oraz przez sporządzenie widm w nadfiolecie. We wszystkich wypadkach stwierdzono, że produktami cyklizacji były czyste izochinoliny. Wyniki przedstawiono w tablicy 19.

Tablica 19

Oksym	Produkt	t.t. pikrynianu ^o C	Widmo jak na rys.
Benzylidenoacetonu	1-metyloizochi- nolina	227-228	36
∝-metylobenzyli- denoacetonu	1,3-dwumetylo- izochinolina	181-182	37
β-metylobenzyli- denoacetonu	1,4-dwumetylo- izochinolina	226-227	38

Cyklizacja oksymów za pomocą POClz

cd. tablicy 19

Oksym	Produkt	t.t. pikrynianu ^o C	Widmo jak na rys.
α-fenylobenzyli- denoacetonu	1-metylo-3-fe- nyloizochino- lina	198-199	39
β-fenylobenzyli- denoacetonu t.t. 98-99°C	1-metylo-4-fe- nyloizochino- lina	225 -22 6	40

7.11.3. Cyklizacja octanów oksymów

7.11.3.1. Warunki cyklizacji

Roztwory octanów oksymów o stężeniach ok. 2,5.10⁻² M w stosowanych rozpuszczalnikach (bezwodnik octowy, dekalina, tetralina, ksylen) ogrzewano do wrzenia na siatce azbestowej pod chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w rurkę chlorowapniową. Oznaczenia zawartości chinolin po cyklizacji przeprowadzano na drodze spektrofotometrycznej wg procedury opisanej w 7.12.2.2.1 lub 7.12.2.2.2.

7.11.3.2. Cyklizacje po naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym

0,5 milimola octanu oksymu rozpuszczano w 20 mł dekaliny i roz twór naświetlano lampą HANAU w szczelnie zamkniętych probówkach kwarcowych o średnicy 1,4 cm. Odległość probówki od palnika lampy wynosiła 25 cm. Po naświetlaniu roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia przez 3 godziny. Chinoliny oznaczano wg 7.12.2.2.2.

7.11.3.3. Pomiary kinetyczne cyklizacji octanu oksymu β -fenylobenzylidenoacetonu

Sporządzono roztwory octanu oksymu o ściśle określonym stężeniu (ok. 2,5.10⁻² M) w dekalinie i bezwodniku octowym. Odpipetowywano porcje po 5 ml roztworu i umieszczano je w szklanych ampułkach o pojemności ok.15 ml. Ampułki po ewakuacji powietrza zalutowywano i umieszczano je w termostatycznej łaźni olejowej, ogrzanej uprzednio do odpowiedniej temperatury, której wahania nie przekraczały $\pm 1^{\circ}$ C. Po określonym czasie ochło dzone ampułki otwierano i zawartość przenoszono ilościowo do rozdzielacza przez wypłukanie 25 ml benzenu. Dalsza przeróbka jak opisano w 7.12.2.2.2.

7.11.3.4. Cyklizacja octanów oksymów of -fenylo-m-metoksyben zylidenoacetonu i of -fenylobenzylidenoacetonu

2.0031 g (6.48 milimola) octanu oksymu & -fenylo-m-metoksybenzylidenoacetonu ogrzewano do wrzenia w roztworze 50 ml dekaliny pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Po ochłodzeniu roztwór ekstrahowano trzykrotnie po 20 ml 5%-wego kwagu solnego. Połączone ekstrakty wodne dwukrotnie ekstrahowano 20 ml cykloheksanu. Roztwór wodny odparowano na starowanej parowniczce na łaźni wodnej, a następnie wysuszono w suszarce w temp.105°C do stałej wagi. Otrzymano 0,5280 g (1,85 milimola) krystalicznej masy o zabarwieniu ciemnożółtym. Wydajność 28.5%. Produkt rozpuszczono w wodzie, roztwór przesączono i dodano nadmiaru 1%-wego roztworu wodnego kwasu pikrynowego. Po 12 godzinach osad pikrynianu odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano 0.6632 g (1.4 milimola) pikrynianu o t.t. 176-182°C. Osad rozpuszczono we wrzącym etanolu i po oziębieniu do temperatury pokojowej natychmiast odsączono wydzielony kryształ. Otrzymano 0,3351 g (0,7 milimola) produktu o t.t. 214-217°C. Po dwukrotnej krystalizacji z rozcieńczonego kwasu octowego i etanolu t.t. wzrosła do 217-217.5°C. Przesacz alkoholowy po odsączeniu pierwszej frakcji kryształów pozostawiony na 12 godzin w temproduktu w ilości peraturze pokojowej dał następną frakcję 0,1490 g (0,31 milimola) posiadającego t.t. 188-190°C. Pikrynian ten po dwukrotnej krystalizacji posiadał t.t. 194-195°C i nie wykazywał depresji temp. top. po zmieszaniu z pikrynianem 2-metylo-3-fenylo-8-metoksychinoliny, Zatem pikrynian o t.t. 217-217.5°C jest pikrynianem 2-metylo-3-fenylo-6-metoksychinoliny.

Równolegle z powyższym doświadczeniem przeprowadzono próbę cyklizacji octanu oksymu α -fenylobenzylidenoacetonu w identycznych warunkach. Wychodząc z 1,9930 g (7,13 milimola) octanu oksymu otrzymano 0,4002 g (1,57 milimola) chlorowodorku chinoliny (22,0% wyd.). Wytrącony pikrynian ważył 0,4845 g (1,1 milimola) i posiadał t.t. 165-167°C (po krystalizacji t.t. 168-169°C).

Syntezę 2-metylo-3-fenylo-8-metoksychinoliny przeprowadzono wychodząc z aldehydu 2-nitro-3-metoksybenzoesowego i fenyloacetonu w analogiczny sposób jak opisano w 7.12.2.1.2 sposób B. Pikrynian otrzymanej chinoliny posiadał t.t.195-195,5°C

Analiza pikrynianu:

dla wzoru: C₂₃H₁₈O₈N₄ obliczono: 11,72% N otrzymano: 11,84% N

7.12. Metody analityczne

7.12.1. Procedura oznaczania oksymów

Oznaczeń dokonywano według przepisu analitycznego zamieszczonego w [37]. Przy oznaczaniu oksymów w ilościach mniejszych niż 0,2 milimola stosowano odpowiednio mniejsze rozcieńczenia roztworów przed fotometrowaniem.

7.12.2. Oznaczanie chinolin i izochinolin

7.12.2.1. Syntezy wzorców spektrofotometrycznych

7.12.2.1.1. <u>2-metylochinolina</u> - produkt handlowy f-my "Light" oczyszczono przez wytrącenie soli kompleksowej z chlorkiem cyn ku. Sól przekrystalizowano z rozcieńczonego kwasu solnego, rozłożono ługiem, wydzieloną chinolinę oddestylowano z parą wodną, wyekstrahowano benzenem i wyciąg benzenowy osuszono sta łym wodorotlenkiem potasu. Po odpędzeniu rozpuszczalnika pozostałość frakcjonowano w próżni.

7.12.2.1.2. 2.3-dwumetylochinolina - została otrzymana na dwu drogach.

Sposób A (wg [53]).

Kwas 2,3-dwumetylocynchoninowy uzyskany przez kondensację izatyny z metyloetyloketonem poddano dekarboksylacji w obecności sproszkowanej miedzi.

Sposób B (modyfikacja [54]).

15.1 g (0,1 mola) aldehydu o-nitrobenzoesowego rozpuszczono w 16 g (0,22 mola) metyloetyloketonu i wysycono chlorowodorem w temperaturze pokojowej do momentu zaabsorbowania 1,2 g 0,033 mola) HCl. Pozostawiono w temperaturze pokojowej na przeciąg 3 godzin. Dodano 100 ml benzenu i roztwór benzenowy przemyto kilkakrotnie wodą, a następnie 5%-wym roztworem kwaśnego weglanu sodu. Po odpędzeniu benzenu pozostałość (15,7 g) krystalizowano z benzyny otrzymując 5.3 g cytrynowożółtych krysztalów o t.t. 61-62°C. Do roztworu 18 g (0.08 mola)krystalicznego chlorku cynawego w 30 ml stęż. kwasu solnego ogrzanego do wrze nia dodawano porcjami 4.9 g (0.024 mola) otrzymanego 4-(o-nitrofenylo)-3-metylobut-3-en-2-onu. Oleista zawiesina ketonu stopniowo przechodziła do roztworu, a po pewnym czasie wydzielił się kremowy ciężki osad. Ogrzewanie do wrzenia kontynuowano przez 30 minut. Po oziębieniu dodano 40%-wego roztworu wo dorotlenku sodu do uzyskania silnego odczynu alkalicznego. Mie szaninę poddano destylacji z parą wodną otrzymując w destylacie oleistą zawiesinę, która po oziębieniu zakrystalizowała. Otrzymano 2,7 g produktu, co stanowi 17,2% wydajności w przeliczeniu na aldehyd nitrobenzoesowy. Własności wolnej zasady i pikrynianu zgodne z danymi literatury [55].

Na drodze spektrofotometrycznej stwierdzono identyczność preparatów otrzymanych sposobami A i B.

7.12.2.1.3. <u>2.4-dwumetylochinolina</u> - została zsyntetyzowana przez kondensację pent-3-en-2-onu z aniliną wg [56]. Własności wolnej zasady i pikrynianu zgodne z podawanymi przez literaturę [55].

7.12.2.1.4. <u>2-metylo-3-fenylochinolina</u> - otrzymana została przez dekarboksylację kwasu 2-metylo-3-fenylocynchoninowego,uzyskanego przez kondensację izatyny z fenyloacetonem [57]. Wła ności produktu i jego pikrynianu zgodne z danymi literatury [58].

7.12.2.1.5. <u>2-metylo-4-fenylochinolina</u> - otrzymano ją przez km densację aniliny z 1-fenylobut-2-en-1-onem wg [56]. Temp. top. zarówno wolnej zasady jak i pikrynianu zgodne z [59].

7.12.2.1.6. <u>Izochinolina</u> - preparat handlowy f-my "Roth" oczyszczono sposobem opisanym w 7.12.2.1.1, otrzymując produkt o własnościach zgodnych z [60].

7.12.2.1.7. <u>1-metyloizochinolina</u> - została otrzymana z izochinoliny wg [61]. Własności produktu zgodne z danymi literatury [62].

7.12.2.1.8. 1.3-dwumetyloizochinolina

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło. chłodnice zwrotną i wkraplacz umieszczono 6 g pieciochlorku fosforu 1 20 ml bezwodnego eteru. Przy intensywnym mieszaniu wkraplano roztwór 5 g oksymu α -metylobenzylidenoacetonu w 100 ml bezwodnego eteru. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 30 minut. a następnie oddestylowano eter z łaźni wodnej. Dodano 100 ml ksylenu i 50 g pięciotlenku fosforu. Podczas mieszania kolbe ogrzewano na łaźni olejowej utrzymując jej zawartość w stanie łagodnego wrzenia przez 3 godziny. Po oziębieniu mieszanine wy lano na lód. Oddzielono fazę ksylenową, a warstwę wodną ekstra howano benzenem. Roztwór wodny zalkalizowano wodorotlenkiem so du i oddestylowano z para wodna. Destylat wyekstrahowano eterem, wyciąg eterowy osuszono stałym KOH i po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość destylowano w próżni. Otrzymano 2.6 g produktu co stanowi 58% wydajności teoretycznej. Własności produktu i jego pikrynianu zgodne z [63].

7.12.2.1.9. 1.4-dwumetyloizochinolina

Roztwór 5 g N-acetylo-a-metylostyryloaminy (patrz. 7.4.3) w 100 ml ksylenu ogrzano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i w
ciągu 1 godziny dodawano porcjami 50 g pięciotlenku fosforu. Po wprowadzeniu całej ilości P₂O₅ ogrzewanie kontynuowano przez dalsze 3 godziny. Mieszaninę ochłodzono i wylano na lód. Fazę ksylenową oddzielono od warstwy wodnej, a tę ostatnią po zalkalizowaniu ługiem poddano destylacji z parą wodną.Destylat wyekstrahowano eterem, ekstrakt wysuszono stałym KOH i po odde stylowaniu eteru pozostałość przedestylowano w próżni. Uzyskano 0,81 g produktu (18% wyd.) o własnościach zgodnych z podawanymi dla 1,4-dwumetylochinoliny [64].

7.12.2.1.10. <u>1-metylo-3-fenyloizochinolina</u> – została otrzymana przez cyklizację N-acetylo-3-fenylostyryloaminy (patrz. 7.4.4) z wydajnością 32% w analogicznych warunkach jak 1,4dwumetyloizochinolina. Własności otrzymanego produktu były niezgodne z podawanymi przez literaturę [65].

Analiza wolnej zasady:

dla wzoru C₁₆H₁₃N obliczono: 6,39% N otrzymano: 6,44% N.

Analiza pikrynianu:

dla wzoru C₂₂H₁₆O₇N₄ obliczono: 12,50% N otrzymano: 12,48% N.

7.12.2.1.11. <u>1-metylo-4-fenyloizochinolina</u> - otrzymano ją z Nacetyloaminometylodwufenylokarbinolu wg [66].

Dla celów spektrofotometrycznych próbki wszystkich chinolin i izochinolin oczyszczono przez wytrącenie soli kompleksowych z chlorkiem cynku lub chlorkiem kadmu. Własności tak oczyszczonych preparatów oraz temp. top. ich pikrynianów zostały zestawione w tablicy 17.

7.12.2.2. <u>Procedura oznaczania chinolin i izochinolin po</u> cyklizacji oksymów

Stosowano dwie modyfikacje w zależności od ośrodka w którym prowadzona była cyklizacja.

7.12.2.2.1. Oznaczanie po cyklizacji w bezwodniku octowym

Roztwór po cyklizacji zadawano nadmiarem 5%-wego kwasu solnego i poddawano destylacji z para wodna do chwili kiedy destylat nie wykazywał absorpcji przy 300 mµ. Pozostałość w kolbie alka lizowano za pomoca 10%-wego roztworu NaOH i kontynuowano desty lację z parą wodną, odbierając destylat do kolby miarowej.Zbie rano taką ilość destylatu, która warunkowała ilościowe odpędzenie danej chinoliny lub izochinoliny (rys. 41). Destylat za kwaszano i rozcieńczano do takiego steżenia, przy którym odczy ty absorpcji leżały w granicach 0,3-0,7. Odczytywano absorpcje przy długości fali dla maksimum absorpcji roztworu o odczynie kwaśnym. Pomiary przeprowadzano za pomoca spektrofotometru uni wersalnego f-my "Zeiss", stosując kiuwety o grubości warstwy 1 cm. Ilość chinoliny, badź izochinoliny obliczano metoda alge braiczną w oparciu o wartości molowych współczynników absorpc.ii.

Dla kontroli sporządzano roztwór w 0,01 n NaOH o takim samym stężeniu i oznaczenie przeprowadzano w oparciu o wartość σ_{mar} przy długości fali dla maksimum roztworu zasadowego.

Przy rozbieżnościach wyników uzyskiwanych z pomiarów absorp cji dla roztworów kwaśnych i zasadowych obliczenie zawartości chinolin i izochinolin dokonywano w oparciu o wartości różnic pomiędzy cusz dla roztworu kwaśnego i zasadowego.

7.12.2.2.2. Oznaczanie po cyklizacji w rozpuszczalnikach wę glowodorowych

Roztwór po cyklizacji ekstrahowano trzykrotnie po 10 ml 5%-wego kwasu solnego i dwukrotnie po 10 mł wody. Połączone ekstrak ty wodne poddawano destylacji z parą wodną zbierając 300 ml destylatu. Zawartość kolby alkalizowano i postępowano dalej jak w 7.12.2.2.1.

LITERATURA

1	Elderfield	R.C.:	Heterocyclic	Compounds,	Vol.	IV,New	York
	1952.						

- [2] Bamberger E., Goldschmidt C.: Ber. 27, 1954, (1894).
- [3] Goldschmidt C.: Ber. 28, 818 (1895).
- [4] Donaruma L.G., Heldt W.Z.: Organic Reactions Vol. XI, 1, (1961).
- [5] Whaley W.M., Govindachari T.R.: Organic Reactions Vol VI, 77 (1951)
- [6] Burstin H.: Monatsh. 34, 1443 (1913).
- [7] Baroni E.: Oesterr. Chem. Ztg. 40, 497 (1937).
- [8] Troszkiewicz C., Glinka J.: Roczniki Chem. 36, 1387 (1962)
- [9] Troszkiewicz C., Goszczyński S.: Roczniki Chem. <u>37</u>, 919, (1963).
- [10] Gamboni G., Theus V., Schinz H.: Helv. Chim. Acta <u>38</u>,255. (1955).
- [11] Goszczyński S., Salwińska E.: (w przygotowaniu do publikacji).
- [12] Meisenheimer J.: Ber. 54, 3206 (1921).
- [13] Brown R.F., van Gulick N.M., Schmidt G.H.: J. Am. Chem. Soc. <u>77</u>, 1094 (1955).
- [14] Blatt A.H., Stone J.F.: J. Am. Chem. Soc. <u>53</u>, 1133, 4134 (1931).
- [15] Bachmann W.E., Barton M.X.: J. Org. Chem. 2, 300 (1938).
- [16] Blakey W., Jones W.I., Scarborough H.A.: J. Chem. Soc. 1927. 2865.
- [17] Benger M., Brady O.L.: J. Chem. Soc. 1953, 3612.

110

- [18] Corbett R.E., Davy C.L.: J. Chem. Soc. 1955. 296.
- [19] Stoermer R., Wehln: Ber. 35, 3552 (1902).
- [20] Stoermer R., Voht G.: Ann. 409, 49 (1915).
- [21] Arcus C.L., Howard T.J.: J. Chem. Soc. 1961. 670.
- [22] Mayerhofer E.: Monatsh. 28, 599 (1907).
- [23] Evans K.L., Gillam A.E.: J. Chem. Soc. 1943. 565.
- [24] Braude E.A., et al., J. Chem. Soc. 1949. 1890.
- [25] Crombie L.: Quart. Rev. 6, 101 (1952).
- [26] Lutz R.E., Slade L.T.: J. Org. Chem. 26, 4888 (1961).
- [27] Eistert B., Merkel E.: Ber. 86, 895 (1953).
- [28] Lutz R.E., Jordan R.H.: J. Am. Chem. Soc. 72, 4090 (1950).
- [29] Lutz R.E., Hinkley D.F., Jordan R.H.: J. Am. Chem. Soc. 73, 4647 (1951).
- [30] Black W.B., Lutz R.E.: J. Am. Chem. Soc. 75, 5990 (1953).
- [31] Black W.B., Lutz R.E.: J. An. Chem. Soc. 77, 5137 (1955).
- [32] Kuhara M., Todo Y.: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 2, 387 (1910), ref. C.k. 5, 1278 (1911).
- [33] Kuhara M., Watanabe H.: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 9 349, (1913); ref. C.A. <u>11</u>, 579 (1917).
- [34] Scheuing G., Walach B.: DRP 579227; ref. C.A. <u>27</u>, 4630 (1933).
- 35] Schmidt K.F., Metzger H., DRP 574943; ref. C. 1933, I, 4040.
- [36] von Auwers K., Müller H.: J. prakt. Chem. 137. 102 (1933),
- [37] Goszczyński S., Zieliński W.: Chemia Anal. 8, 925 (1963).
- [38] Clar E., Aromatische Kohlenwassestoffe, Springer, Berlin (1952).
- [39] Hiroshi Midorikawa; Bull. Chem. Soc. Japan 27, 131 (1954) ref. C.A. 50, 244 (1956).
- [40] Stiles M., Wolf. D., Hudson G.V.: J. Am. Chem. Soc. <u>81</u>, 62 (1959).

- [41] Drake N.L., Allen D.: Org. Synth. Coll. Vol. I, 77.
- [42] Nightingale D., Wadworth F.: J. Am. Chem. Soc. <u>67</u>, 416, (1945).
- [43] Bogert M.T., Davidson D.: J. Am. Chem. Soc. 54, 334 (1932).
- [44] Lipkin D., Stewart I.D.: J. Am. Chem. Soc. 61, 3295(1939).
- [45] Walker H.G., Hauser C.R.: J. Am. Chem. Soc. 68,1386(1946).
- [46] Kharasch M.S., Kane S.S., Brown H.C.: J. An. Chem. Soc. 64, 333 (1942).
- [47] Wilson W., Zu-Yoong Kyi: J. Chem. Soc. 1952. 1321.
- [48] Klages A., Fanto: Ber. 32, 1435 (1899).
- [49] Freudenberg: Stereochemie, 966-1040 (1933).
- [50] von Auwers K., Brink H.: J. prakt. Chem. 133. 154 (1932).
- [51] Krabbe W., Seher A., Polzin E.: Ber. 74, 1892 (1941).
- [52] Heyns K., Pyrus W.: Ber. 88, 678 (1955).
- [53] Pfitzinger: J. Prakt. Chem. 56, 314 (1897).
- [54] Heller G., Lauth H., Buchenwaldt A.: Ber. 55, 483 (1922).
- [55] Manske R.H.F., Marion L., Leger F.: Can. J. Research 208, 133 (1942).
- [56] Campbell K.H., Schaffner I.J.: J. Am. Chem. Soc. <u>67</u>, 86, (1945).
- [57] Borsche W., Vorbach O.: Ann. <u>537</u>, 22 (1938).
- [58] Hauser C.R., Murray J.G.: J. Am. Chem. Soc. <u>77</u>, 3858 (1955).
- [59] Beyer: J. Prakt. Chem. 33, 420 (1886).
- [60] Freiser H., Glowacki W.L.: J. Am. Chem. Soc. <u>71</u>, 514 (1949).
- [61] Boekelheide V., Weinstock J.: J. Am. Chem. Soc. <u>74</u>, 660 (1952).

[62] Thesing J., Funk F.H.: Ber. 91, 1546 (1958).

C LIM

- [63] Balaban A.T., Nenitzescu C.D.: J. Chem. Soc. 1961, 3561.
- [64] Späth E., Berger F., Kuntara W.: Ber. 63, 134 (1930).
- [65] Kametani T., Ohtsuki K.: J. Pharm. Soc. Japan 75, 705 (1955), ref. C.A. 50, 3460 (1956).
- [66] Krabbe W., Bohlk H.M., Schmidt K.H.: Ber. 71, 64 (1938).

	Str.
4.5. Próba potwierdzenia przypuszczalnego mechanizmu cykli-	61
A & Dadamia kinetalai analaii analianaii ahaana ƙwa	01
4. 6. Badania kinetyki reakcji cyklizacji oksymow p-ienylo-den- zylidenoacetonu	64
4.6.1. Wpływ konfiguracji wiązania oksymowego na szyb-	
kość cyklizacji	65
4. 6. 2. Wyznaczenie rzędu reakcji, stałych szybkości, współ-	
czynników temperaturowych szybkości oraz energii	00
aktywacji	00
4. 0. 2. 1. KINEtyka Cyklizacji w osrodku bezwodnika	- 67
4 6.2.2 Kinetyka cyklizacji octanu w roztworze de-	0.
kaliny	68
4.6.2.3. Obliczenie współczynników temperaturo-	
wych szybkości oraz energii aktywacji .	71
5. Cześć analityczna	73
5.1 Metoda ilościowago oznaczania oksymów	73
5.2 Metoda anostowego uznaczania oksymow	75
5.2.1 Dobín i zasodo metodu	75
5. 2. 1. Dobor 1 zasada metody	79
5. 2. 2. Wyznaczenie stałych spektroskopowych	70
5. 2. 3. Metodyka oznaczen Hosciowych	10
6. Podsumowanie wyników i wnioski	84
7. Część doświadczalna	87
7.1. Otrzymywanie ketonów pochodnych benzylidenoacetonu .	87
7. 2. Otrzymywanie oksymów	92
7.3. Próby zmiany konfiguracji wiązania oksymowego	94
7.4. Przegrupowanie beckmannowskie oksymów	94
7.5. Otrzymywanie metyloamidów kwasów cynamonowych .	97
7.6. Hydroliza N-acetylostyryloamin w środowisku kwaśnym .	97
7.7. Utlenianie ketonów podchlorynem sodu	98
7.8. Sporządzenie widm w nadfielecie ketonów i oksymów .	98
7.9. Sporządzenie widm emisyjnych lamp rtęciowych	99
7.10. Widma ketonów i oksymów po ich naświetlaniu promie-	
niowaniem ultrafioletowym	100
7.11. Cyklizacje oksymów	100
7.11.1. Cyklizacja oksymu benzylidenoacetonu za pomocą P.O.	100
7.11.2. Cyklizacje oksymów za pomoca tlenochlorku fosforu	102
7.11.3. Cyklizacia octanów oksymów	103
7.12. Metody analityczne	105
7 12 1. Procedura oznaczania oksymów	105
7.12.2. Oznaczanie chinolin i izochinolin	105
Literatura	110

