ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

NR 12 CHEMIA Z. 2 1957

Tadeusz Mazoński, Zdzisław Kulicki
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

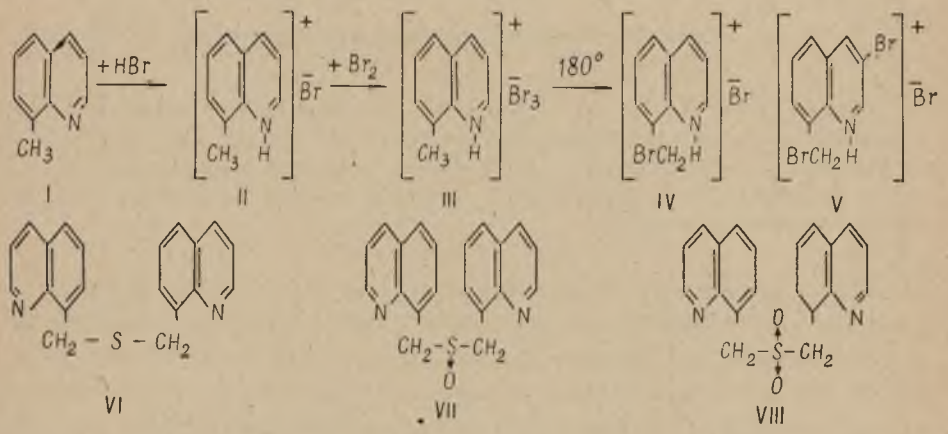
Siarkowe pochodne 8-metylochinoliny

Streszczenie. Opisano syntezę 8_1, $8'_1$-tioeteru-bis (8-metylochinoliny) z siarczku potasowego i 8-bromo-metylochinoliny. Z tioeteru przez utlenienie stechiometryczną ilością 30%-owego perhydrolu w lodowatym kwasie octowym otrzymano odpowiedni siarkotlenek. Przez utlenienie tioeteru nadmiarem perhydrolu otrzymano odpowiedni sulfon.

W celu oczyszczenia blach żelaznych z tlenków żelaza, które wytworzyły się na ich powierzchni podczas walcowania, hutnictwo wytrawia je w roztworach kwasu siarkowego lub solnego. Aby kwas usuwał jedynie tlenki żelaza, a nie atakował samego tworzywa, celowe jest dodanie do kwasu pewnych substancji opóźniających proces rozpuszczania się żelaza. Skutecznymi takimi inhibitorami okazały się między innymi siarczek dwubenzylu oraz siarkotlenek dwubenzylu. Pewną wadą wspomnianych preparatów może być ich zbyt słaba rozpuszczalność w kwasach. Celem niniejszej pracy było otrzymanie związków zawierających siarkę związaną w analogiczny sposób, jak u obu wymienionych inhibitorów, ale posiadających ponadto jakieś grupy, które warunkowałyby zwiększenie rozpuszczalności w kwasach. Obydwa te postulaty spełniają następujące pochodne chinoliny, a mianowicie: 8_1, $8'_1$-tioeter bis (8-metylochinoliny) tudzież 8_1, $8'_1$-siarkotlenek bis (8-metylochinoliny). Dzięki obecności rodnika chinolinowego posiadają one charakter zasadowy, co powoduje rozpuszczalność tych związków w kwasach. Oprócz tych dwóch otrzymano ponadto 8_1, $8'_1$-sulfon bis (8-metylochinoliny). Wszystkie trzy substancje nie były dotychczas opisane w literaturze.

Zrealizowanie zamierzonej syntezy tych substancji oparto na 8-metylochinolinie (I), jako surowcu wyjściowym, zamierzając przeprowadzić ją w chlorowcową pochodną $C_9H_6N \cdot CH_2X$, zdolną do reakcji wymiennych ze związkami siarkowymi na siarczek metylo-chinoliny $(C_9H_6N \cdot CH_2)_2S$. W próbach wstępnych okazało się jednak, że bromowanie metylochinoliny w środowisku wodnego kwasu bromowodorowego przebiega niekorzystnie i to z bardzo małymi wydajnościami. Wobec czego zastosowano dla otrzymania półproduktu metodę podaną w literaturze patentowej [1],

a polegającą na tworzeniu się pośredniego nadbromku metylochinoliny (III) przez działanie bromem na zawiesinę suchego bromowodorku melytochinoliny (II) w bezwodnym chloroformie. Nierozpuszczalny w chloroformie, pomarańczowo zabarwiony związek pośredni (III) przez stopienie i 30-minutowe ogrzewanie do 180 °C przegrupowano do stałego bromowodorku 8-bromo-8-metylochinoliny (IV) według przepisu podanego przez W. Langa [2].



Surowy, jasnożółty bromowodorek (IV), zanieczyszczony ubocznie powstającym związkiem dwu-podstawionym (V) zamieniono przez ogrzanie z 60%-owym kwasem siarkowym na roztwór siarczanów. Roztwór ten przez silne rozcieńczenie wodą, wydzielił na skutek hydrolizy osad wolnej pochodnej dwubromowej (V). Po odfiltrowaniu wydzielonej dwubromopochodnej, przesącz oziębiono, a następnie zobojętniono roztworem węglanu sodowego i w ten sposób wytrącono potrzebną do syntezy wolną zasadę (IV). Wytrącony surowy produkt zebrano na sączku, przemyto wodą, później niewielką ilością alkoholu, następnie wysuszono i wreszcie ekstrahowano eterem naftowym. Z ekstraktu uzyskano krystaliczny związek topniejący w temperaturze 82,5 °C.

Postępując w ten sposób przerobiono w sumie 555 g nadbromku (III), przy czym uzyskano ogółem 125 g wolnej bromo-metylochinoliny (IV) z wydajnością około 39% teorii. Po ponownej krystalizacji z eteru naftowego otrzymano substancję o temperaturze topnienia 83 °C zamiast podanej w literaturze 84 °C. [3].

Analiza

Znaleziono: N 5,95, 6,27%.

Dla wzoru $C_{10}H_8NBr$ obliczono: N 6,30%

Z tak sporządzonego półproduktu przez wkroplenie jego alkoholowego roztworu do alkoholowego nadmiernego siarczku potasowego otrzymano

tioeter 8_1, 8_1-bis (8-metylochinoliny) (VI). Próby przeprowadzenia tej reakcji w roztworze wodnym prowadziły do produktów nieczystych i bardzo źle krystalizujących. Przez kilkudniowe utlenianie tioeteru w roztworze lodowatego kwasu octowego teoretyczną ilością perhydrolu w temperaturze pokojowej wydzielono po rozcieńczeniu wodą siarkotlenek (VII). Odpowiedni sulfon otrzymano przez utlenianie tioeteru również w roztworze lodowatego kwasu octowego, stosując dwukrotny nadmiar perhydrolu. Proces przebiega z wyraźnym przejawem egzotermicznym, ale na ogół trudniej niż utlenienie tioeteru do sulfotlenku. Nawet przy znacznym nadmiarze czynnika utleniającego ponad zapotrzebowanie stechiometryczne powstaje mieszanina sulfonu i sulfotlenku [4].

8_1, $8'_1$-Tioeter bis (8-metylochinoliny) (VI)

Około 60 ml alkoholowego roztworu obojętnego siarczku potasowego (0,15 mola) (sporządzonego przez wysycenie alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego siarkowodorem i następne dodanie równej objętości pierwotnego alkoholowego ługu) pomieszczono w kolbie trójszyjnej o pojemności 350 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz. Po ogrzaniu zawartości kolby do wrzenia wkraplano roztwór 22 g (0,1 mola) 8_1-bromo-8-metylochinoliny w 200 ml alkoholu. Dla śledzenia przebiegu procesu pobierano co pewien czas 2 ml próbki roztworu poreakcyjnego, wytrącano zeń wodą produkt organiczny, sączono i po przemyciu wodą badano go próbą Beilsteina na obecność bromu. Po stwierdzeniu w ten sposób zakończenia reakcji wymiany pozostawiono mieszaninę przez kilkanaście godzin w spokoju, po czym wykrystalizowany produkt zbierano na sączku. Z przesączu, po częściowym oddestylowaniu rozpuszczalnika, uzyskano dalsze partie krystalicznego produktu. Surowy preparat przemywano wodą i w ten sposób pozbywano się zanieczyszczeń nieorganicznych. Szybkość wkraplania substratu oraz czas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej zmieniano w granicach od 2,5 do 1 godziny i stwierdzono, że wydajność produktu surowego i jego czystość spada przy dłuższym czasie prowadzenia reakcji. Najkorzystniejszą, niemal teoretyczną wydajność 15,7 g uzyskano po 1-godzinnym czasie reakcji. Przy identycznych próbach, ale wykonywanych w dłuższych interwałach, wydajność była niższa, a po 2,5-godzinnym okresie reakcji spadła do 87% wydajności teoretycznej. Obrazuje to poniższe zestawienie:

Czas	Produkt	Temperatura topnienia
2 godz. 20 min	13,7 g	93 °C
1 godz. 20 min	14,2 g	94 °C
1 godz.	15,7 g	94,5 °C

Przez krótkie ogrzanie w rozcieńczonym etanolu z dodatkiem węgla odbarwiającego, przesączenie i oziębienie uzyskano bezbarwne kryształy topniejące w temperaturze 95,5 °C. Powtórne przekrystalizowanie z etanolu dało w rezultacie preparat topniejący w 96°. Po dalszych próbach krystalizacji z alkoholu temperatura topnienia już nie ulegała zmianie.

Analiza

Znaleziono:

C 76,56, 76,75%, H 5,00, 5,03%

Dla wzoru $C_{20}H_{16}N_2S$ obliczono:

C 75,91%. H 5,10%

Znaleziono:

N 8,69, 8,69, 8,66, 8,76% S 10,25, 10,63%

Obliczono:

N 8,85%. S 10,14%.

Otrzymany 8_1, $8'_1$-tioeter bis (8-metylochinoliny) tworzy bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 96 °C. Jest łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie solnym i w lodowatym kwasie octowym. Z tego ostatniego roztworu wypada po rozcieńczeniu wodą. Rozpuszcza się dobrze w alkoholu etylowym, chloroformie oraz w czterochlorku węgla. W benzenie rozpuszcza się trudno.

Siarkotlenek 8_1, $8'_1$-bis (8-metylochinoliny) (VII)

Siarkotlenek otrzymywano przez utlenienie tioeteru w roztworze lodowatego kwasu octowego za pomocą 30%-owej wody utlenionej, której stężenie określono bardzo dokładnie przez miareczkowanie nadmanganianem. Dla przeprowadzenia reakcji utlenienia rozpuszczono 5 g tioeteru w 14 ml lodowatego kwasu octowego i chłodząc lodem dolewano kroplami przy mieszaniu 1,45 ml perhydrolu, co stanowi 3% nadmiaru ponad ilość wymaganą teoretycznie. Mieszaninę pozostawiono w spokoju w temperaturze pokojowej na 7 dni. Celem wyodrębnienia produktu utlenienia dolano 70 ml wody destylowanej, wskutek czego wydzielił się bezbarwny olej, który przy pocieraniu pręcikiem szklanym o ściany naczynia skrzepł na białą krystaliczną masę. Surowy preparat w ilości 4,8 g topniał w temperaturze 164,5° — 165,5 °C. Po przekrystalizowaniu ze 120 ml benzenu otrzymano 4,2 g substancji topniejącej w 165,0° — 165,5 °C. Powtórna krystalizacja z rozcieńczonego alkoholu po uprzednim odbarwieniu węglem aktywnym dała w wyniku preparat topniejący w temperaturze 165,0 do 165,5 °C. Dopiero po trzeciej krystalizacji z alkoholu otrzymano substancję topniejącą w temperaturze 165,5° — 166,0 °C, którą uznano za czysty związek. Preparat ten poddano analizie.

Analiza
Znaleziono:

C 72,60, 72,83%; H 4,79, 4,73%

Dla wzoru $C_{20}H_{16}ON_2S$ obliczono:

C 72,26%; H 4,85%.

Znaleziono:

N 8,38, 8,34%; S 9,70, 9,72%.

Obliczono:

N 8,43%; S 9,65%.

Siarkotlenek 8_1, $8'_1$-bis (8-metylochinoliny) tworzy bezbarwne kryształy topniejące w 165,5° — 166,0 °C. Rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonym kwasie solnym oraz w lodowatym kwasie octowym. Z roztworów w kwasie octowym wytrąca go woda. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu etylowym. Ponadto jest rozpuszczalny w chloroformie, czterochlorku węgla, acetonie oraz w benzynie.

Sulfon 8_1, $8'_1$-bis (8-metylochinoliny) (VIII)

Związek ten otrzymano również w drodze utleniania perhydrolem tioeteru w roztworze kwasu octowego. Ilości stosowanego perhydrolu wynosiły 100% ponad zapotrzebowanie teoretyczne. Do roztworu 5 g tioeteru w 14 ml lodowatego kwasu octowego dodano mieszając 6 ml wody utlenionej (30%-owej), przy czym mieszanina samoczynnie silnie się zagrzała. Po oziębieniu wydzielił się krystaliczny bezbarwny osad, którego ilość znacznie się zwiększyła po rozcieńczeniu roztworu 50 ml wody destylowanej. Zebrany na sączku, a następnie wysuszony osad ważył 5,2 g. Ogrzewano go pod chłodnicą zwrotną z 140 ml etanolu, przy czym część osadu przechodziła do roztworu, część zaś pozostała nie rozpuszczona, wykazując temperaturę topnienia 196,5° — 197,0 °C. Natomiast kryształy wydzielone po ochłodzeniu alkoholowego roztworu topniały w 193° do 195,0 °C. Przez dalsze ługowanie części nie rozpuszczonej 100 ml świeżego alkoholu uzyskano w rezultacie 1,8 g substancji, z której przez przekrystalizowanie z 20 ml lodowatego kwasu octowego otrzymano 1,6 g czystego preparatu. Preparat ten poddano powtórnej krystalizacji z mieszaniny benzenowo-alkoholowej (w stosunku 80 ml benzenu i 30 ml etanolu) otrzymując 1,3 g substancji topniejącej w 198,0° — 198,5 °C. Substancję tę uznano za czystą i poddano ją analizie.

Analiza
Znaleziono:

C 69,22, 69,46%; H 4,58, 4,59%.

Dla wzoru $C_{20}H_{16}O_2N_2S$ obliczono:

C 68,94%; H 4,63%.

Znaleziono:

N 8,00, 8,07%; S 9,05, 9,05%.

Obliczono:

N 8,04%; S 8,99%.

Sulfon 8_1, $8_1'$-bis 8(-metylochinoliny) krystalizuje w bezbarwnych kryształach topniejących w temp. 198,0° — 198,5 °C. Rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym oraz na gorąco w lodowatym kwasie octowym. W alkoholu etylowym, benzenie i czterochlorku węgla rozpuszcza się słabo. Trochę lepsza jest rozpuszczalność w chloroformie i acetonie.

Bibliografia

[1] A. Claus, D. R. P. 98272 (1897), Frdl. 5, 912.
[2] W. Lang, Inaug. Dissert. Freiburg (1897).
[3] J. Howitz, P. Nöther, Ber. 39, 2709 (1906).
[4] Maud Gazdar, S. Smiles, J. chem. Soc. 93, 1832 (1908); O. Hinsberg, Ber. **41**, 2836 (1908); **43**, 289 (1910); A. Pomerantz, R. Connor, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3386 (1939).

РЕЗЮМЕ

Серные производные 8-метилхинолина

Описан синтез 8, $8_1'$-тиоэфиро, бис-(8-метилохинолина) из сульфидо колия и 8-бромметулхинолина, Окислением тиоэфира стехиометрическим количеством 30% пергидроля в ледяной уксусной кислоте получено соответствующий сульфоксид.

Окислением тиофира избыточным количеством пергидроля получено соответствующий сульфон.

ZUSAMMENFASSUNG

Schwelderivate von 8-Methylchinolin

Es wird die Synthese von bis-(8)Metylochinolin)-8_1-$8'_1$-thioether aus dem Kaliumsulfid und dem 8-Brommethylchinolin beschrieben. Aus dem Thioether wurde das entsprechende Sulfoxyd durch Oxydation in Eisessig mit Stechiometrischer Menge von 30% Perhydrol erhalten. Doe Oxydation von Thioether mit dem Perhydrol (in Überschuss) führte zu dem entsprechenden Sulfon.