ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 35 Chemia z.5 1961

TADEUSZ MAZOŃSKI, WŁADYSŁAW KARMIŃSKI
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

# O OTRZYMYWANIU 2,2'-DWUCHINOLILU Z KWASU 2,2'-DWUCYNCHONINOWEGO

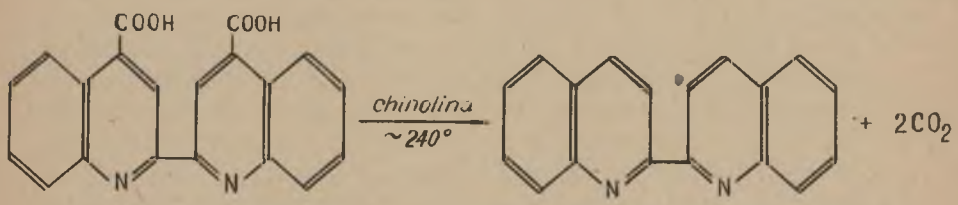
Streszczenie: Opracowano nową metodę otrzymywania 2,2'-dwuchinolilu ("cuproiny") z kwasu 2,2'-dwucynchoninowego. Ten ostatni poddawano dekarboksylacji, przy czym stwierdzono, że odszczepienie grup karboksylowych zachodzi najlepiej w roztworze wrzącej chinoliny. Ponadto opracowano warunki dla syntezy kwasu 2,2'-dwucynchoninowego z izatyny i acetoiny oraz zmodyfikowano sposób jego oczyszczania.

2,2'-Dwuchinolil jest selektywnym i bardzo czułym odczynnikiem do oznaczania małych ilości miedzi.

2,2'-Dwuchinolil, podobnie jak i 2,2'-dwupirydyl wykazują bardzo interesujące własności chemiczne. Związki te, stosunkowo trudno dostępne (1,2,3,4), odznaczają się dużą podatnością do reakcji z niektórymi jonami metali ciężkich z którymi tworzą barwne połączenia kompleksowe. I tak np. alkoholowy roztwór 2,2'-dwuchinolilu znajduje zastosowanie w analizie chemicznej do kolorymetrycznego oraz spektrofotometrycznego oznaczania miedzi, występującej w niezwykle małych ilościach w rozmaitych produktach naturalnych oraz przemysłowych. Dotyczy to w szczególności oznaczeń miedzi w wodach, tkankach roślinnych i zwierzęcych, w plaźmie krwi, w sadzy aktywnej dla przemysłu gumowego, w stali (5), w olejach transformatorowych (6), w handlowym akrylonitrylu (7) i innych. Omawiany związek wchodzi w reakcję z jednowartościowymi jonami miedzi wytwarzając łatwo rozpuszczalne połączenie kompleksowe o purpurowym zabarwieniu. Połączenie kom-

pleksowe można izolować z roztworów wodnych przy pomocy ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, jak np. alkoholem amylowym, chloroformem, dwumetyloformamidem (8) itp. Czułość powyższej reakcji jest bardzo wysoka, gdyż przy pomocy tego odczynnika można wykryć i oznaczyć miedź w roztworach o rozcieńczeniu 1:$10^8$.

W związku z prowadzonymi przez nas badaniami nad reakcją katalitycznego odwodornienia pirydyny oraz chinoliny, które zmierzają do opracowania optymalnych parametrów dla procesu bezpośredniej syntezy 2,2'-dwupirydylu oraz 2,2'-dwuchinolilu, podjęliśmy ponadto próby otrzymania 2,2'-dwuchinolilu na innej drodze, mianowicie w reakcji dekarboksylowania kwasu, 2,2'-dwucynchoninowego, przebiegającej według schematu:



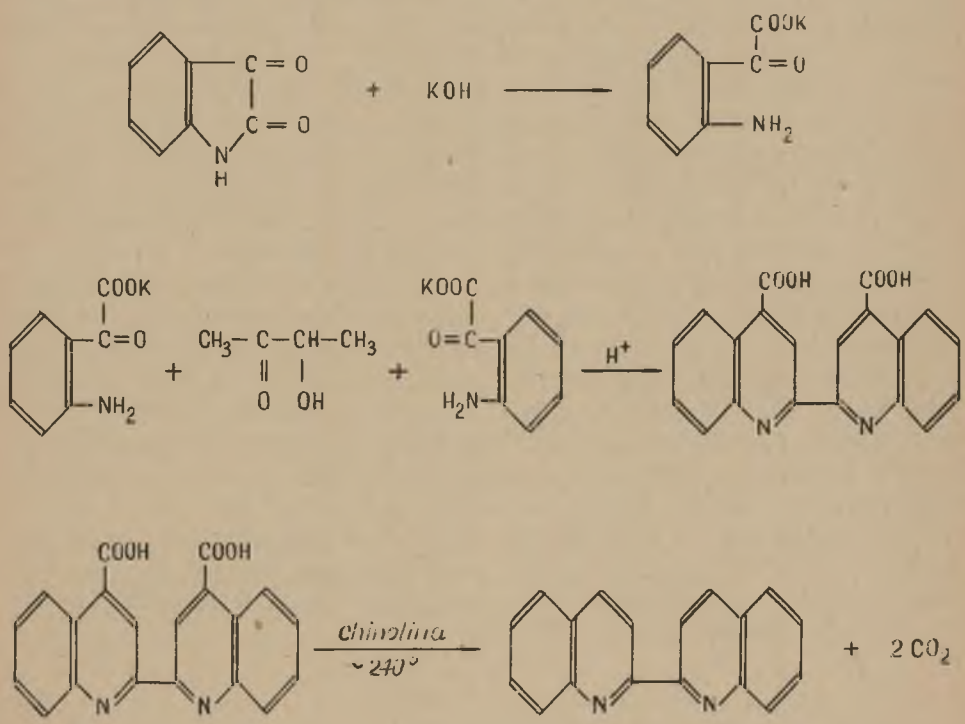

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń ustalono, że reakcja odszczepienia grup karboksylowych przebiega najkorzystniej podczas ogrzewania kwasu 2,2'-dwucynchoninowego we wrzącym roztworze chinolinowym w ciągu 3-4 godzin. Otrzymany na tej drodze 2,2'-dwuchinolil nie zawiera domieszek izomerycznych połączeń i daje po jednokrotnej krystalizacji z alkoholu niemal zupełnie czysty preparat.

W konsekwencji opracowania nowej metody otrzymywania 2,2'-dwuchinolilu wyłoniło się zagadnienie surowca wyjściowego, to jest syntezy kwasu 2,2'-dwucynchoninowego.

Przy przeglądaniu literatury dotyczącej powyższego zagadnienia znaleziono krótkie wzmianki o syntezie tego kwasu na drodze kondensacji izatyny z acetoiną (9) oraz izatyny z 3-chlorobutanonem-2 (10). Lesesne i Henze (9) prowadzili kondensację izatyny z acetoiną w środowisku alkalicznym ogrzewając ich mieszaninę w temp. 100° w ciągu 24 godzin. W wyniku reakcji otrzymywali surowy kwas 2,2'-dwucynchoninowy z wydajnością 58%. Autorzy podają, że po oczyszczeniu surowego produktu uzyskali preparat topniejący w 367° (kor.).

W toku opracowywania warunków dla syntezy kwasu 2,2'-dwucynchoninowego ustaliliśmy, że kondensacja izatyny z acetoiną zachodzi z najlepszą wydajnością przy zacho-

waniu następujących parametrów: temperatura wkraplania acetoiny do alkalicznego roztworu izatyny w granicach 103-105°, czas ogrzewania mieszaniny 3-4 godzin w temp. 95-100°. W wyniku takiego postępowania i przy równoczesnej zmianie sposobu oczyszczania powstałego produktu kondensacji - otrzymaliśmy wstępnie oczyszczony, surowy kwas 2,2′-dwucynchoninowy z wydajnością 76-78% teor. Oczyszczony kwas 2,2′-dwucynchoninowy topniejący w 365° (kor.) może być wykorzystany jako surowiec wyjściowy do opracowanej metody otrzymywania 2,2′-dwuchinolilu. Zatem pełny schemat przeprowadzanej syntezy przedstawia się następująco:




Realizacja tak przeprowadzanej syntezy nie nastręcza większych trudności, a stosowane substraty są dostępne lub dają się łatwo otrzymać. Wydaje się więc, że opracowany przez nas proces jest atrakcyjny i stanowi pewien postęp przy otrzymywaniu tego cennego związku.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### I. Otrzymywanie kwasu 2,2′-dwucynchoninowego

Do trójszyjnej kolby okrągłodennej poj. 500 ml umieszczonej w łaźni glicerynowej oraz wyposażonej w mieszadło, termometr i wkraplacz, wprowadzono 150 g (116,5 ml) - 30%-wego wodnego roztworu wodorotlenku potasowego i 29,5 g (0,2 mola) izatyny. Zawartość kolby ogrzano do 100° przy ciągłym mieszaniu a po całkowitym rozpuszczeniu się zawiesiny wkroplono 8,8 g (0,1 mola) acetoiny w takim tempie, aby utrzymać temperaturę reakcji w granicach 103-105°. Czas wkraplania wynosi około 15 minut. Po obniżeniu temperatury do 95-100° prowadzono kondensację w ciągu dalszych 3-4 godzin tj. do czasu silnego zgęstnienia mieszaniny reakcyjnej. Następnie przerwano ogrzewanie i pozostawiono mieszaninę do oziębienia a wykrystalizowaną surową sól potasową zebrano na sączku i przemyto niewielką ilością 30%-owego roztworu wodorotlenku potasowego. Odsączony produkt zadano w zlewce 150 ml 30%-owego roztworu KOH i przy mieszaniu ogrzano do temperatury około 80°, po czym pozostawiono do ochłodzenia, odsączono i przemyto kilkakrotnie roztworem wspomnianego ługu potasowego. Otrzymany preparat rozpuszczono w około 700 ml gorącej wody, przefiltrowano a z przesączu wytrącono na gorąco przy pomocy lodowatego kwasu octowego kwas 2,2′-dwucynchoninowy. Po oziębieniu mieszaniny odsączono wolny kwas 2,2′-dwucynchoninowy, który przemyto kilkakrotnie wodą a w końcu małą ilością alkoholu. Wysuszony preparat o zabarwieniu żółtawym tężnieje w 365° (kor.). Otrzymano 26,6 g tego preparatu co stanowi 76,8% wydajności teor.

Analiza:

dla wzoru $C_{20}H_{12}O_4N_2$ obliczono 69,76% C, 3,51% H, 8,14%N
znaleziono 69,6% C, 3,66% H, 8,13%N

## II. Dekarboksylacja kwasu 2,2′-dwucynchoninowego

W okrągłodennej kolbie poj.350 ml zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną (osadzoną na szlifie) umieszczono 200 ml świeżo przedestylowanej, (z nad pyłu cynkowego), czystej chinoliny oraz 10,3 g (0,03 mola) kwasu 2,2′-dwucynchoninowego. Zawartość kolby ogrzewano utrzymując mieszaninę w stanie ciągłego wrzenia przez okres około 3-4 godzin. Po upływie tego czasu mieszaninę reakcyjną oziębiono a wydzielony krystaliczny produkt odsączono i przemyto niewielką ilością zimnego alkoholu, Przesącz podgęszczono do objętości około 30 ml przez oddestylowanie chinoliny pod zmniejszonym ciśnieniem (25-30 mm Hg). Z podgęszczonego i oziębionego roztworu wydzieliła się dalsza część osadu który zebrano na sączku a po przemyciu alkoholem dołączono do głównego produktu reakcji.

W celu wstępnego oczyszczenia surowego produktu reakcji zawieszono go w 60 ml alkoholu i ogrzano w kolbce pod chłodnicą zwrotną do wrzenia. Po oziębieniu roztworu wykrystalizowany produkt odsączono na filtrze szklanym i przemyto kilkakrotnie alkoholem w porcjach 10 ml. Wstępnie oczyszczony surowy 2,2′-dwuchinolil rozpuszczono w 1200 ml gorącego alkoholu, dodano węgla odbarwiającego i gotowano w kolbie pod chłodnicą zwrotną. Po pewnym czasie przefiltrowano roztwór na gorąco a przesącz pozostawiono do krystalizacji. Otrzymany w ten sposób czysty 2,2′-dwuchinolil przedstawia srebrzysto-białe kryształki topniejące w 193-195°. Uzyskano 6,25 g takiego produktu co stanowi 82% wydajności teor. Przy ponowej krystalizacji z alkoholu otrzymano zupełnie czysty preparat w formie bezbarwnych lśniących blaszek topniejących w temp. 194-195°.

### Analiza:

dla wzoru $C_{18}H_{12}N_2$ obliczono: 10,93% N.
znaleziono: 10,86% N.

LITERATURA

1) A.P.Smirnoff, Helv.Chim.Acta, 4, 802 (1921)
2) J.G.Breckenridge, Can.J.Res., 17B, 258 (1939)
3) F.H.Case, G.Maerker, J.Am.Soc. 75, 4920 (1953)
4) T.H.Case, J.J.Lafferty, J.Org.Chem., 23, 1375 (1958)
5) J.Hoste, J.Eckhout, Anal.Chim.Acta, 9, 263 (1953)
6) C.E.Hackett, Anal.Chim.Acta, 12, 358 (1955)
7) R.O.Maute, Anal.Chem., 27, 1614 (1955)
8) R.T.Pflaum, Anal.Chem., 27, 253 (1955)
9) S.D.Lesesne, H.R.Henze, J.Am.Soc., 64, 1899 (1942)
10) W.Brown, J.Am.Soc., 68, 2707 (1946)

## Резюме

**Получение 2,2′-дихинолила из 2,2′-дицынхониловой кислоты**

Описано новый метод получения 2,2′-дихинолила из 2,2′--дицынхониловой кислоты. Определено оптимальные условия декарбоксилации дицынхониловой кислоты в среде кипящего хинолина. Исследовано параметры синтеза кислоты 2,2′-дицынхониловой из изатина и ацетонна.

2,2′-дихинолил — чуствительный реагент используемый для определения малых количеств меди.



## Zusammenfassung

**Ueber die Synthese des 2,2′-Dichinolyls aus der 2,2′-Dicinchoninsäure**

Es wurde eine neue Methode zur Gewinnung des 2,2′-Dichinolyls ("Cuproin") aus 2,2′-Dicinchoninsäure bearbeitet. Diese Methode beruht auf der Dekarboxylierung von 2,2′-Dicinchoninsäure im siedenden Chinolin. Gleichzeitig hatte man eine Modifikation der Synthese von 2,2′Dicinchoninsäure aus Isatin und Acetoin vorfeschlagen.

2,2′-Dichinolyl ist ein selektives und sehr empfindliches Metallreagens auf Kupferspuren.