ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

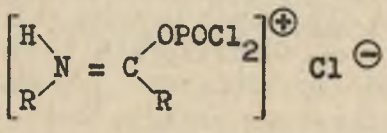
Nr 106 Chemia z.24 1964

BRONISŁAW PRAJSNAR

Katedra Chemii Organicznej

ODALKILOWANIE N-MONO-PODSTAWIONYCH AMIDÓW KWASÓW KARBOKSYLOWYCH W REAKCJI BISCHLERA-NAPIERALSKIEGO

W trakcie badań reakcji amidów mono-podstawionych (AP) typu R-NH-CO-R' z $POCl_3$ i P_2O_5 stwierdzono, że niektóre amidy podczas ogrzewania z wymienionymi czynnikami kondensującymi ulegają reakcji odalkilowania (RC). Dążąc do wyjaśnienia tej reakcji wykazano w pierwszym rzędzie, że AP tworzą już w temperaturze pokojowej związki addycyjne z $POCl_3$, którym na podstawie analizy, własności fizycznych, chemicznych i badania ich widma absorpcyjnego w podczerwieni przypisano budowę (I), analogiczną do opisanych w literaturze adduktów amidów dwupodstawionych:



Mimo formalnego podobieństwa związków addycyjnych do amidochlorków oraz imidochlorków, zastąpienie ugrupowania $>N=C<^{Cl}$ ugrupowaniem $>N=C<^{O-P}_{O}$ powoduje znaczne różnice w reaktywności obu tych układów, zwłaszcza podczas termicznego ich rozkładu.

Reakcja odalkilowania adduktów AP z $POCl_3$ zachodzi w sposób heterolityczny, zasadniczym stadium reakcji jest utworzenie odpowiedniego karbokationu R^+. W następnym, szybkim stadium reakcji tworzą się odpowiednie produkty

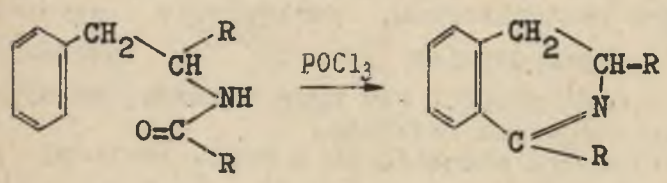
SN_1 - substytucji karbokationu, jak chlorowcowe pochodne, czy produkty alkilowania związków aromatycznych. W wyniku reakcji eliminacji E_1 utworzyć się może również odpowiedni węglowodór nienasycony.

Wykazano dalej, że łatwość odalkilowania adduktów z $POCl_3$ zależy od budowy AP, wiązanie C - N ulega tym łatwiej rozerwaniu, im trwalszy jest powstający w wyniku heterolizy karbokation R^+. Szczególnie łatwo ulegają odalkilowaniu AP z grupą alkilową R III-rzędową lub II-rzędową.

Stwierdzono, że reakcja odalkilowania AP jest reakcją odwracalną i odwrotną do reakcji Rittera, polegającej na otrzymywaniu amidów podstawionych z nitryli i węglowodorów nienasyconych, względnie alkoholi III-rzędowych lub II-rzędowych, w obecności silnych kwasów. Wynika stąd, że mechanizmy obu tych reakcji są podobne, obie reakcje przebiegają przez te same stadia pośrednie.

Najważniejszym jednak typem reakcji adduktów AP z $POCl_3$ są reakcje nukleofilowej substytucji, polegające na ataku odpowiedniego czynnika nukleofilowego na elektrofilowy atom węgla grupy amidowej. Do tego typu reakcji zaliczyć należy reakcje acylowania związków aromatycznych amidami podstawionymi i reakcję formylowania Vilsmeiera-Haacka.

Wykazano, że reakcja Bischlera-Napieralskiego, polegająca na cyklizacji acylowych pochodnych β-fenyloetyloaminy pod działaniem takich czynników kondensujących, jak $POCl_3$ lub P_2O_5 do odpowiednich 3,4-dwuhydroizochinolin, jest wewnętrzcząsteczkową reakcją C-substytucji adduktu odpowiedniego amidu podstawionego z $POCl_3$:



Wydajności 3-podstawionych pochodnych 3,4-dwuhydroizochinoliny otrzymywanych tą metodą są zwykle niskie, często nawet odpowiednie amidy w ogóle nie cyklizują. Zagadnienie to wyjaśniono w oparciu o znaną zdolność AP do wielokierunkowego reagowania, z uwzględnieniem wyników poprzednich badań.

Amidy podstawione trudno ulegające cyklizacji charakteryzują się tym, że grupa alkilowa amidu jest związana z atomem azotu węglem II-rzędowym, zdolna jest wobec tego do reakcji odalkilowania. Szereg tego typu amidów poddano cyklizacji, z produktów reakcji wyodrębniono typowe dla reakcji odalkilowania substancje: nitryle, węglowodory nienasycone, produkty alkilowania związków aromatycznych, potwierdzono więc przypuszczenie, że konkurencyjna reakcja odalkilowania jest przyczyną niskich wydajności odpowiednich 3-podstawionych 3,4-dwuhydroizochinolin.

Wykorzystując odwracalność reakcji odalkilowania i reakcji Rittera przez zastosowanie nadmiaru odpowiedniego nitrylu podczas cyklizacji acylowych pochodnych α-podstawionych pochodnych β-fenyloetyloaminy przesunięto równowagę na korzyść cyklizowanego amidu podstawionego, w rezultacie podwyższono znacznie wydajność reakcji cyklizacji. W ten sposób otrzymano również 1-3-dwufenylo-3,4-dwuhydroizochinolinę. Przeprowadzono również syntezę 1-fenylo-3,3-dwumetylo-3,4-dwuhydroizochinoliny działaniem $POCl_3$ i P_2O_5 na β,β-dwumetylostyren i benzonitryl.