ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1969
Seria: CHEMIA z. 50 Nr kol. 266

Stefan GOSZCZYŃSKI, Ewa SALWIŃSKA
Katedra Chemii Organicznej

CYKLIZACJA ESTRÓW OKSYMÓW β-FENYLO α,β-NIENASYCONYCH KETONÓW DO UKŁADÓW HETEROCYKLICZNYCH. I. WPŁYW WARUNKÓW I RESZTY ACYLOWEJ NA CYKLIZACJĘ DO UKŁADU CHINOLINOWEGO

W toku systematycznych badań prowadzonych w Katedrze Chemii Organicznej stwierdzono możliwość syntezy układu chinolinowego na drodze cyklizacji oksymów β-fenyloα,β-nienasyconych związków karbonylowych [1, 2]. Niniejsza praca stawiała sobie za cel określenie wpływu reszty acylowej w estrach oksymów, rozpuszczalnika i temperatury na przebieg reakcji cyklizacji. Jako obiekt badań posłużyły zasadniczo octany i benzoesany oksymów β-fenylobenzylidenoacetonu (β-PhBA) oraz α-fenylobenzylidenoacetonu (α-PhBA) które powinny w istotny sposób różnić się trwałością wiązania azot-tlen. Ponieważ łatwość jonizacji tego wiązania zależeć powinna również od polarności środowiska, rozpuszczalniki w których prowadzono reakcję (dekalina, nitrobenzen, formamid) dobrano w ten sposób by w możliwie dużym stopniu różniły się one wielkością stałej dielektrycznej. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że jedynym produktem cyklizacji estrów oksymu β-PhBA była 2-metylo-4-fenylochinolina, przy czym szybkość reakcji ulegała obniżeniu w następującym szeregu (ester - rozpuszcz.): benzoesan-formamid, octan-formamid > benzoesan-dekalina > benzoesan-nitrobenzen, octan-dekalina > > octan-nitrobenzen.

Reakcji cyklizacji estrów oksymu α-PhBA do układu chinolinowego towarzyszyły na ogół reakcje uboczne. Celem określenia wydajności

tworzącej się chinoliny posłużono się metodą chromatografii cienkowarstwowej oraz pomiarami absorpcji w zakresie UV. W wyniku tych badań stwierdzono, że jedynie w przypadku cyklizacji octanu oksymu α-PhBA w dekalinie w całym badanym zakresie temperatur (160-240°C) praktycznie wyłącznym produktem reakcji była 2-metylo-3-fenylochinolina. W innych przypadkach obok tej chinoliny powstawały inne produkty mające charakter zasadowy. Udział chinoliny w mieszaninie poreakcyjnej malał wraz ze wzrostem temperatury reakcji oraz wzrostem polarności rozpuszczalnika. Bardzo istotnym okazał się również wpływ reszty estryfikującej, gdyż przejście od octanu do benzoesanu powodowało silne obniżenie udziału chinoliny w zasadowych produktach reakcji.

Przedstawione wyniki udowadniają, że szybkość tworzenia się układu chinolinowego jest uzależniona zarówno od reszty acylującej, jak i polarności środowiska reakcji cyklizacji estrów badanych oksymów. Wydaje się jednak, że zależność ta nie jest bezpośrednio związana z łatwością jonizacji wiązania azot-tlen.

Wykazano również, że badane wpływy mogą decydować w pewnych przypadkach także o innym kierunku cyklizacji, prowadzącej do otrzymywania produktów zasadowych nie będących chinolinami.

LITERATURA

[1] Troszkiewicz C., Glinka J.: Roczniki Chem. 36, 1387 (1962).
[2] Troszkiewicz C., Goszczyński S.: Roczniki Chem. 37, 919 (1963).

ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭФИРОВ ОКСИМОВ β-ФЕНИЛ-α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ ДО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ.
I. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ И АЦИЛОВОГО ОСТАТКА НА ЦИКЛИЗАЦИЮ ДО ХИНОЛИНОВОЙ СИСТЕМЫ

CYCLIZATION OF β-PHENYL α,β-UNSATURATED KETOXIMES ESTERS TO THE HETEROCYCLIC SYSTEMS. I. THE INFLUENCE OF THE REACTION CONDITIONS AND THE ACYL GROUP ON THE CYCLIZATION TO QUINOLINE SYSTEM