

Jadwiga GLINKA

Katedra Chemii Organicznej

SYNTEZA FENANTRYDINY NA DRODZE CYKLIZACJI OKSYMU ALDEHYDU
o-FENYLOBENZOESOWEGO

Przeprowadzając próby syntezy układu chinolinowego na drodze cyklizacji oksymów β -fenylo α,β -nienasyconych aldehydów stwierdziłam, że bezpośrednio są zdolne do cyklizacji jedynie oksymy aldehydów o konfiguracji cis, a najwyższe wydajności produktu cyklizacji otrzymałam z oksymów aldehydu β -fenylocynamonowego, w którym grupa karbonylowa musi zajmować położenie cis w stosunku do jednego z dwu pierścieni benzenowych [1], [2]. Równie korzystne usytuowanie grupy karbonylowej ma miejsce w przypadku aldehydu o-fenylbenzooesowego. Związek ten jest analogiem β -fenylo α,β -nienasyconych aldehydów - posiada tylko wiązanie aromatyczne w miejsce wiązania podwójnego w łańcuchu. Jego oksym winien stosunkowo łatwo ulegać cyklokondensacji do fenantrydiny zgodnie z równaniem:



Istotnie fenantrydina została w ten sposób otrzymana w r. 1897 [3]. Jest to przypuszczalnie pierwszy przypadek syntezy układu heterocyklicznego z azotem jako heteroatomem na drodze cyklizacji oksymu. Reakcję przeprowadzano ogrzewając próbkę substratu z chlorkiem cynku.

W przeprowadzanych przeze mnie próbach stosowałam ten sam oksym, co autorzy wymienionej pracy. Jest to prawdopodobnie izomer syn. Dowiodłam, że istnieje również i drugi izomer. Próby cyklizacji przeprowadzałam utrzymując 0,2 milimola oksymu w różnych ośrodkach w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej przez okres czasu potrzebny do całkowitego przereagowania oksymu. Stwierdziłam, że równocześnie z cyklizacją przebiega konkurująca reakcja eliminacji, której produktem jest nitryl kwasu o-fenylbenzooesowego. Wydajności nitrylu przy próbach przeprowadzanych w łagodniejszych warunkach stanowią dopełnienia wydajności fenantrydyny do 100% - w ostrzejszych warunkach nitryl ulega reakcjom wtórnym. Wydajności obu produktów oznaczałam metodą spektrofotometryczną.

Zgodnie z przewidywaniem otrzymałam stosunkowo wysokie wydajności fenantrydyny: w kwasie propionowym po 8 godz. - 29,7%, w kwasie propionowym z dodatkiem kwasu szczawłowego po 20 min. - 22,0%, w kwasie dwuchlorooctowym po 40 min. - 46,2%, w kwasie mrówkowym po 4 godz. - 42,3%, w nitrobenzenie z dodatkiem chlorowodoru hydroksylaminy po 4 godz. - 55,0%.

Fenantrydynę można uważać zarówno za benzochinolinę jak również za benzoizochinolinę. Związek ten może więc być produktem bezpośredniej cyklizacji oksymu aldehydu o-fenylbenzooesowego, albo też może się twarzyć w wyniku bekmanowskiego przegrupowania aldoksymu i cyklizacji otrzymanego na tej drodze formamidu. Można jednak podać szereg dowodów o charakterze pośrednim wskazujących na to, że w warunkach przeprowadzanych przeze mnie prób miała miejsce bezpośrednia cyklizacja oksymu aldehydu o-fenylbenzooesowego do fenantrydyny.

LITERATURA

- [1] Glinka J.: Roczniki Chem. 39, 885 (1965).
- [2] Glinka J.: Praca doktorska, Politechnika Śląska - Gliwice, 1965.
- [3] Pictet A., Gonset A.: Arch. sci. phys. et nat., Geneve, (4), 3, 37 (1897). ref.: Chem.Zentr., 1897, I 413.

СИНТЕЗ ФЕНАНТРИДИНА ПИТЁМ ЦИКЛИЗАЦИИ ОКСИМА
o-ФЕНИЛБЕНЗАЛЬДЕГИДА

SYNTHESIS OF PHENANTHRIDINE BY CYCLIZATION OF
o-PHENYLBENZALDEHYDE OXIME