

Irena BARANOWSKA, Władysław KARMIŃSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej  
i Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

## BADANIA REAKCJI SIARKOWANIA CHINOLINY I JEJ METYLOWYCH POCHODNYCH

Siarka jest dogodnym środkiem stosowanym w reakcji odwodornienia i utleniania związków organicznych [1].

W dotychczasowych, nielicznych badaniach reakcji siarki z chinoliną i z jej metylowymi pochodnymi uzyskiwano skomplikowane składy mieszanin poreakcyjnych, z których z trudem wyodrębniono jeden identyfikowany związek. Nie udawało się jednak wyizolować i opisać innych tworzących się w tej reakcji związków [2,3,4,5].

Celem niniejszych badań jest ustalenie wpływu różnych rozpuszczalników, katalizatorów i parametrów reakcji siarki z chinoliną, chinaldyną i lepidyną na jakościowy i ilościowy skład mieszanin poreakcyjnych.

W związku z trudnościami rozdzielenia produktów opracowano odpowiednie metody analityczne. Metodami chromatografii i elektroforezy cienkowarstwowej kontrolowano przebieg przeprowadzonych syntez i analizowano mieszaniny poreakcyjne.

Dla chromatografii cienkowarstwowej dobierano jako fazę stacjonarną różne typy nośników, a jako układy rozwijające stosowano odpowiednie dobrane mieszaniny rozpuszczalników organicznych. W elektroforezie do opracowanych typów fazy stacjonarnej stosowano odpowiednio dobrane roztwory buforowe.

Dla wydzielenia czystych produktów opracowano metodę preparatywną chromatografii cienkowarstwowej. Do interpretacji ilościowej

wej wykorzystano zależność prostoliniową wielkości powierzchni plam od ilości naniesionej substancji na płytkę chromatograficzną.

Dla odróżniania na płytkach organicznych połączeń siarki od związków bezsiarkowych stosowano jako odczynnik wywołujący alkoholowy roztwór 2,6-dwuchlorochinonochlorimidu o pH 2.

Niektóre siarczki i dwusiarczki dwuchinolilów mają własności tworzenia związków kompleksowych z metalami ciężkimi jak np. miedź, platyna, pallad (np. dwusiarczek 8,8'-dwuchinolilu) [6, 7], jak również wykazują własności grzybobójcze i bakteriobójcze (np. siarczek 6,6'-dwuchinolilu) [8, 9].

Między innymi z tego też względu budzą one obecnie zainteresowanie.

#### Część doświadczalna

Reakcje siarki z chinoliną, chinaldyną i lepidyną prowadzono przy różnych stosunkach ilościowych substratów, ogrzewając mieszaniny pod chłodnicą zwrotną w różnym zakresie temperatur w czasie od 3 do 48 godzin.

Niektóre reakcje prowadzono bez użycia katalizatorów, a w innych stosowano pył miedziowy, cynkowy lub dodatek stężonego kwasu siarkowego.

W przeróbce mieszanin poreakcyjnych używano kwasy: siarkowy i solny o różnych stężeniach oraz szereg rozpuszczalników organicznych. Do śledzenia przebiegu syntez i dla analizy wydzielonych związków opracowano układy chromatograficzne. Najkorzystniejszym okazał się układ: żel krzemionkowy i mieszanina czterochlorku węgla z izopropanolem.

Plamy na płytkach chromatograficznych uwidoczniono w świetle lampy kwarcowej, za pomocą odczynników Dragendorffa i roztworu 2,6-dwuchlorochinonochlorimidu.

## Wnioski

1. Z wydłużaniem czasu reakcji wzrasta ilość produktów reakcji trudnych do rozdzielania.
2. Temperatura 170°C korzystna dla przebiegu reakcji z chinaldyną i lepidyną, w przypadku chinoliny daje negatywne wyniki reakcji. Dla chinoliny optymalną temperaturą jest zakres 220-235°C.
3. Zarówno przy zastosowaniu katalizatorów, jak i w reakcjach bez katalizatorów uzyskuje się skomplikowane, wieloskładnikowe mieszaniny poreakcyjne o zbliżonych składach jakościowych, zanieczyszczone dużymi ilościami nieokreślonych substancji spolimerizowanych (smoły).
4. W reakcjach chinoliny z siarką wobec małego dodatku stężonego kwasu siarkowego zaobserwowano zmniejszenie liczby związków w mieszaninie poreakcyjnej oraz tylko niewielkie ilości substancji smolistych.
5. Uzyskiwanie tiochinantremu, jako głównego produktu reakcji chinoliny z siarką wskazuje, że reakcje odwodornienia i wbudowania siarki zachodzą łatwiej w pierścieniu benzenowym, niż w heterocyklicznym (pirydynowym). W przypadku chinaldyny i lepidyny zachodzi odwodornienie i kondensacja w łańcuchu bocznym bez wbudowywania się siarki.
6. Trudny rozdział mieszanin poreakcyjnych na poszczególne związki wskazuje, że produkty reakcji są związkami o bardzo zbliżonych własnościach i podobnej budowie stereochemicznej.

## LITERATURA

- [1] Foerst W.: Neuere Meth. d. präpar.org.Chemie, tom I, str. 39 (1963) Verlag Chemie.

- [2] Szperl L., Jezierski T.: Roczniki Chemii, 1923, 3, 177.
- [3] Hammick D.L.; J.Chem. Soc., 1955, 2440.
- [4] Skidmore S., Tidd E.: J.Chem.Soc., 1961, 1100.
- [5] Skidmore S., Andrews H.: J.Chem.Soc., 1962, 2373.
- [6] Bankowski J.: Z.and.Chim., 1964, 19, 48.
- [7] Bankowski J. i inni; Radiochem. Conf.Abstr.Pap. Bratislava, 1966, 40, Chem.Abstr., 1968, 68, 5619.
- [8] Gialdi E.: Farmaco Ed.sci, 1959, 14, 282, Chem.Abstr. 1960, 54, 3423.
- [9] Kubota S., Akita T., Yakugaku Zasshi, 1961, 81, 502, Chem. Abstr. 1961, 55, 19926.

## ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ДЕЙСТВИЕМ СЕРЫ НА КИНОЛИН И ЕГО МЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

## ON THE REACTION OF SULPHUR ON GUINOLINE AND ITS METHYL DERIVATIVES