O PRÍPRAVE 8-HYDROXYDEKAHYDROCHINOLÍNU

I. JEŽO, M. KARVAŠ, K. TIHLÁRIK

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V jednej zo svojich prác opísal S. Fujise [1] prípravu 8-hydroxydekahydrochinolínu, a to katalytickou hydrogenizáciou 8-hydroxychinolínu v prostredí ľadovej kyseliny octovej pri teplote 40—45 °C a za použitia Pt-katalyzátora. Po skončení hydrogenizácie a obvyklom spracovaní reakčnej zmesi získal spomenutý autor produkt, ktorý označil ako „A-izomér" a definoval ho niekoľkými fyzikálno-chemickými konštantami (b. v.$_{20}$ = 136—146 °C; b. t. = 111—112 °C; b. t.$_{HCl}$ = 201—202 °C; b. t.$_{HAuCl_4}$ = 191—192 °C; O-benzoylderivát b. t. = 130—131 °C; O,N-dibenzoylderivát b. t. = 81—83 °C).

Získaný produkt, o ktorom autor tvrdí, že je 8-hydroxydekahydrochinolín, bol mu východiskovou látkou pre prípravu ďalších dvoch izomérov, z ktorých jeden označil ako „B-izomér" a druhý ako „C-izomér". Látku označenú ako „B-izomér" získal z pôvodného „A-izoméru" po jeho prevedení na hydrobromid, po uvoľnení bázy a jej prekryštalovaní z absolútneho etanolu. Látku označenú ako „C-izomér" izoloval zo sodných solí „A-izoméru" alebo „B-izoméru". Napokon obidva nové produkty charakterizoval fyzikálno-chemickými konštantami.

Keďže sme pri našich prácach potrebovali 8-hydroxydekahydrochinolín ako východiskovú látku pre ďalšiu syntézu, venovali sme spomenutej práci [1] pozornosť a zistili sme, že naše výsledky sú v rozpore s pozorovaniami uvedeného autora:

a) Pri reprodukcii pôvodného pracovného predpisu sa za daných reakčných podmienok spotrebuje len 51,2 % teoretického množstva vodíka, z čoho po prepočítaní vyplýva, že sa spotrebovalo 124,8 % teoretického množstva vodíka potrebného na prípravu tetrahydroderivátu.

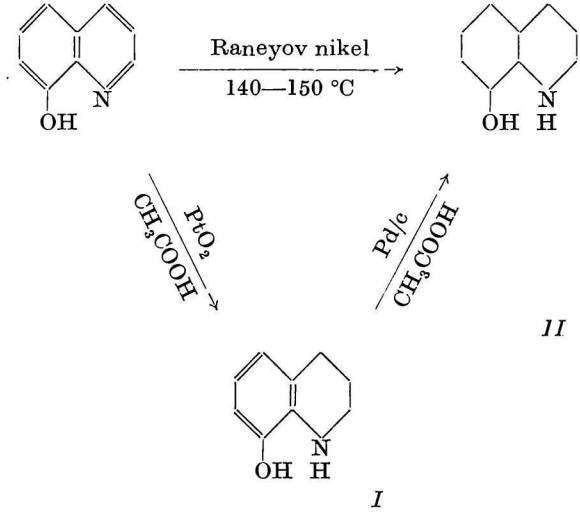
Po spracovaní reakčnej zmesi možno získať kryštalický produkt, ktorý po trojnásobnom presublimovaní má b. t. = 115 °C; b. t.$_{HCl}$ = 212 °C (kor.); O,N-dibenzoylderivát b. t. = 136,5—137,5 °C (kor.). Na základe elementárnej analýzy, skúšok na fenolickú OH-skupinu, ako aj skúšok na >NH-skupinu možno tvrdiť, že získaný produkt je 8-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolín.

b) Úplne analogicky prebieha reakcia, ak sa východiskový 8-hydroxychinolín katalyticky hydrogenizuje vo forme svojho chloroplatičitanu vo vodnej suspenzii. V tomto prípade sa spotreba vodíka skončí, keď sa spotrebuje 48,6 % teoretického množstva, a z reakčného prostredia možno opäť izolovať len 8-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolín. Ak sa však po zastavení spo-

treby vodíka pridá čerstvo pripravený Pd/C-katalyzátor [2], možno hydrogenizáciu uskutočniť tak, že sa napokon v 94,5 % výťažkoch získa požadovaný 8-hydroxydekahydrochinolín, ktorý sa zásadne líši svojimi fyzikálno-chemickými konštantami a vlastnosťami od ktoréhokoľvek z opisovaných izomérov. Získaný takmer bezfarebný olejovitý produkt, ktorý ani po šesťmesačnom státí bez prístupu vzduchu pri laboratórnej teplote nestuhol, charakterizovali sme len bodom varu a bodom topenia jeho hydrochloridu, ako aj elementárnou analýzou, pretože iné soli (chlorozlatitan, chloroplatičitan, pikrát a pikrolonát) sa nám nepodarilo pripraviť v kryštalickom stave.

c) Napokon požadovaný 8-hydroxydekahydrochinolín možno pomerne rýchlo i keď len v 75 % výťažkoch získať katalytickou hydrogenizáciou východiskového 8-hydroxychinolínu v prostredí absolútneho metanolu za použitia Raneyovho niklu pri 140—150 °C a 120 atm počiatočného tlaku.

Uvedené skutočnosti možno schematicky zhrnúť takto:



Experimentálna časť

Všetky body varu sú nekorigované.

8-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolín (1)

15 g (0,103 mólu) 8-hydroxychinolínu sa rozpustí v 150 ml ľadovej kyseliny octovej a po pridaní 1 g PtO_2 [3] sa katalyticky hydrogenizuje pri 40 °C a atmosferickom tlaku. Po 8 hodinovom trepaní spotreba vodíka prestane, pričom sa spotrebuje 6,45 l vodíka, kým teoreticky má byť spotreba 12,4 l pri 20 °C.

Po prefiltrovaní reakčnej zmesi sa filtrát vákuove odparí do sucha, destilačný zvyšok sa rozpustí v malom množstve vody a za horúca sa zneutralizuje. Po ochladení sa vylúči 4,5 g bieleho kryštalického produktu, ktorý sa státím na vzduchu zafarbí do červenohneda.

Kryštalizačný lúh po izolovaní prvého podielu sa extrahuje 3 × 150 ml éteru, extrakt sa vysuší bezvodým chloristanom horečnatým a po prefiltrovaní sa rozpúšťadlo oddestiluje. Ako destilačný zvyšok sa získa 4,8 g bieleho kryštalického produktu, ktorý opäť státím na vzduchu sa zafarbí do červenohneda.

Celkove sa získa 9,3 g, t. j. 60,3 % surového 8-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolínu, ktorý po trojnásobnom presublimovaní pri 11 mm Hg a 120 °C (teplota kúpeľa) má b. t. = 115 °C; b. $t._{HCl}$ = 212 °C (kor.) (etanol); O,N-dibenzoylderivát b. t. = 136,5—137,5 °C (kor.) (50 % etanol); skúšky na fenolickú OH-skupinu sú pozitívne; skúšky na >NH-skupinu sú pozitívne.

Pre $C_9H_{11}ON$ (M = 149,18)

teoreticky	C = 72,45 %	H = 7,42 %	N = 9,38 %
zistené	C = 72,21 %	H = 7,63 %	N = 9,46 %

Pre $C_9H_{11}ON.HCl$ (M = 185,65)

teoreticky	C = 58,41 %	H = 6,48 %	Cl = 19,01 %
zistené	C = 58,15 %	H = 6,74 %	Cl = 19,36 %

Pre $C_{23}H_{19}O_3N$ (M = 357,39)

teoreticky	C = 77,29 %	H = 5,35 %	N = 3,92 %
zistené	C = 77,07 %	H = 5,50 %	N = 3,95 %

8-Hydroxydekahydrochinolín (II)

A. 70 g (0,2 mólu) chloroplatičitanu 8-hydroxychinolínu (b. t. = 230 °C (r) (etanol) sa rozsuspenduje v 500 ml destilovanej vody a potom pri laboratórnej teplote a atmosferickom tlaku sa hydrogenizuje. Keď sa spotrebuje 14 l vodíka (48,6 % teoretického množstva), ďalšia spotreba prestane, načo sa pridá 5 g Pd/C-katalyzátora a v hydrogenizácii sa pokračuje dotiaľ, kým sa potrebné množstvo vodíka, t. j. 28,8 l nespotrebuje (hydrogenizácia trvá asi 30 hodín). Po skončení reakcie sa katalyzátor odfiltruje a filtrát sa vákuove odparí do sucha. Odparok sa prekryštaluje z absolútneho etanolu, čím sa získa 36 g, t. j. 94,5 % hydrochloridu 8-hydroxydekahydrochinolínu s b. $t._{HCl}$ = 255—256 °C (r) (etanol), resp. po obvyklom uvoľnení bázy produkt s b. $v._{12}$ = 123—124 °C; skúšky na fenolickú OH-skupinu sú negatívne; skúšky na >NH-skupinu sú pozitívne.

n_D^{20} = 1,5097; d_4^{20} = 1,024;

teoreticky	MR_D = 44,61
zistené	MR_D = 44,92

Pre $C_9H_{17}ON.HCl$ (M = 191,70)

teoreticky	C = 56,39 %	H = 9,46 %	N = 7,30 %	Cl = 18,49 %
zistené	C = 56,48 %	H = 9,13 %	N = 7,51 %	Cl = 18,24 %

Zo získaného produktu sa nám nepodarilo pripraviť kryštalický chlorozlatitan, chloroplatičitan, pikrát a pikrolonát.

Metyláciou podľa Eschweiler—Clarkeho sa získa požadovaný 1-metyl-8-hydroxydekahydrochinolín takmer v kvantitatívnych výťažkoch s b. $v._{11}$ = 129—130 °C b. $t._{pikrát}$ = 183—184 °C (benzén); b. $t._{CH_3J}$ = 280—281 °C (etanol); ostatné soli nekryštalujú.

Pre $C_{10}H_{19}ON.C_6H_3O_7N_3$ (M = 398,37)

teoreticky	C = 48,24 %	H = 5,57 %	N = 14,06 %
zistené	C = 48,37 %	H = 5,70 %	N = 14,22 %

Literatúra [1] udáva b. $v._8$ = 125—126 °C; b. $t._{pikrát}$ = 123—124 °C; b. $t._{CH_3J}$ = = 285—286 °C.

B. 145,1 g (1 mól) 8-hydroxychinolínu sa rozpustí v 1000 ml absolútneho metanolu a po pridaní 10 g Raneyovho niklu [4] sa katalyticky hydrogenizuje pri 140—150 °C a 120 atm počiatočného tlaku. Po skončení reakcie sa katalyzátor odfiltruje a filtrát sa podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 116 g, t. j. 75 % 8-hydroxydekahydrochinolínu s b. $v._{10}$ = 120—124 °C a b. $t._{HCl}$ = 255 °C (r) (etanol). Hydrochlorid získaného produktu nevykazoval s produktom pripraveným podľa *A* nijakú depresiu.

Pre $C_9H_{17}ON.HCl$ (M = 191,70)

teoreticky	C = 56,39 %	H = 9,46 %	N = 7,30 %	Cl = 18,49 %
zistené	C = 56,17 %	H = 9,22 %	N = 7,47 %	Cl = 18,56 %

Ďakujeme inž. J. Beichtovi, inž. K. Linekovi a inž. C. Peciarovi za analýzy skúmaných látok.

Súhrn

Vykonali sme katalytickú hydrogenizáciu 8-hydroxychinolínu v prostredí ľadovej kyseliny octovej za použitia Adamsovho katalyzátora pri teplote 40 °C. Získaný produkt, ktorý sme definovali ako 8-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolín, líši sa zásadne svojimi fyzikálno-chemickými konštantami a zložením od produktov uvádzaných v práci S. Fujiseho [1], ktorý tvrdí, že spomenutou reakciou vzniká 8-hydroxydekahydrochinolín.

Ďalej sme opísali prípravu 8-hydroxydekahydrochinolínu, a to:

a) katalytickou hydrogenizáciou chloroplatičitanu 8-hydroxychinolínu vo vodnej suspenzii s nasledujúcim použitím Pd/C-katalyzátora,

b) katalytickou hydrogenizáciou 8-hydroxychinolínu v prostredí absolútneho metanolu za použitia Raneyovho niklu pri 140—150 °C a 120 atm počiatočného tlaku.

О ПРИГОТОВЛЕНИИ 8-ГИДРОКСИДЕКАГИДРОХИНОЛИНА

П. ЕЖО, М. КАРВАШ, К. ТИГЛАРИК

Отдел химии естественных веществ Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Мы провели каталитическую гидрогенизацию 8-гидроксихинолина в среде ледяной уксусной кислоты, применяя Адамсов катализатор при температуре 40 °C. Полученный продукт, который мы дефинировали как 8-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидроксихинолин, своими физико-химическими константами и составом в основном отличается от продуктов,

приведенных в работе С. Ф у й с а [1], который утверждает, что вспомянутой реакцией получается 8-гидрокси-декагидрохинолин.

Далее мы описали приготовление 8-гидроксидекагидрохинолина а то:

а) каталитической гидрогенизацией 8-гидроксихинолина платинохлористоводородной кислоты в водной суспензии, применяя Pd/C-катализатор,

б) каталитической гидрогенизацией 8-гидроксихинолина в среде абсолютного метанола, применяя никель Ранея при 140—150 °C и 120 атм. начального давления.

Поступило в редакцию 15. 6. 1959 г.

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON 8-HYDROXYDEKAHYDROCHINOLIN

I. JEŽO, M. KARVAŠ, K. TIHLÁRIK

Abteilung für Chemie der Naturstoffe des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren führten die katalytische Hydrogenierung des 8-Hydroxychinolins im Medium von Eisessigsäure unter Verwendung des Adamsschen Katalysators bei einer Temperatur von 40 °C durch. Das erhaltene Produkt, welches als 8-Hydroxy-1,2,3,4--tetrahydrochinolin definiert wurde, unterscheidet sich durch seine physikalisch--chemischen Konstanten und durch seine Zusammensetzung grundsätzlich von jenen Produkten, welche in der Arbeit von S. Fujise [1] angeführt sind. Dieser Autor behauptet nämlich, dass durch die erwähnte Reaktion 8-Hydroxydekahydrochinolin entsteht.

Die Autoren beschrieben weiter die Herstellung von 8-Hydroxydekahydrochinolin, u. zw.:

a) durch katalytische Hydrogenierung des Chloroplatinats (IV) des 8-Hydroxychinolins in wässriger Suspension mit nachfolgender Verwendung von Pd/C-Katalysator,

b) durch katalytische Hydrogenierung von 8-Hydroxychinolin im Medium absoluten Methanols unter Verwendung von Raney-Nickel bei 140—150 °C und 120 Atm. Anfangsdruck.

In die Redaktion eingelangt den 15. 6. 1959

LITERATÚRA

1. Fujise S., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. *8*, 161 (1928). — 2. Zelinsky N. D., Turowa—Pollak M. B., Ber. *58*, 1295 (1925). — 3. Adams R., Voorhees V., Shriner R. L., *Org. Syntheses*, Col. Vol. I, New York 1948, 463. — 4. Adkins H., Richards L., *Org. Syntheses*, Col. Vol. III, New York 1955, 181.

Do redakcie došlo 15. 6. 1959

Adresa autorov:

Dr. inž. Ivan Ježo, inž. Milan Karvaš, inž. Karol Tihlárik, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV.