

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1. Jula 1932.

PATENTNI SPIS BR. 8946

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.,
Nemačka.

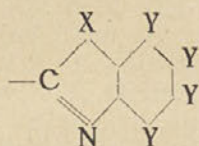
Postupak za dobijanje hinolinovih i akridinovih jedinjenja, koja imaju u jezgru jednu benzotiacolil-, benzoksacolil-, ili benzimidacolil grupu a sadrže i jednu primarnu, sekundarnu ili terciernu aminogrupu.

Prijava od 10 juna 1930.

Važi od 1 februara 1931.

Traženo pravo prvenstva od 10 juna 1929 (Nemačka).

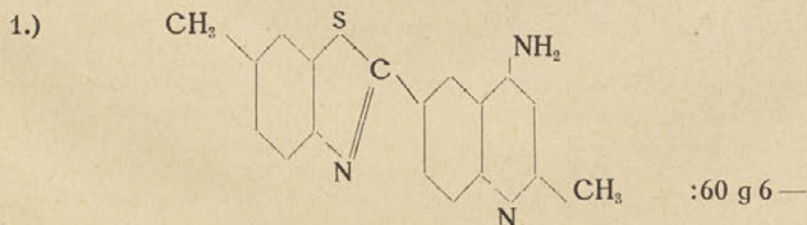
Nađeno je, da do sada nepoznata hinolinova i akridinova jedinjenja koja su naznačena time, da imaju u jezgru



ostatak, u kome je $X = S, O$ ili NH , a Y stoji umesto vodonika ili jednog proizvoljnog supstituenta kao na pr. alkali, alkoksil, halogen, jedne nitro ili amino grupe i sadrže dalje u jezgru jednu primarnu ili proizvoljno supstituisanu sekundarnu ili terciernu aminogrupu, odlikuju se jakim baktericidnim dejstvom i dragocena su u hemoterapiji infektivnih bolesti, naročito za infekcije kokama. Nova se jedinjenja mogu spravljati ili tako, da se odgovarajuće supstituisani benzotiacolil-, benzoksacolil- ili benzimidacolil-halogenhinolini ili akridini direktno ili posle prevođenja u odgovarajući etar izlože izmeni sa amoniakom ili proizvoljnim primarnim ili sekundarnim amino jedinjenjima. Za dobijanje ovih jedinjenja može se i tako postupati, da se hinolin ili akridinkarbonske kiseline, koje imaju u jezgru jednu nitrogrupu ili jednu primarnu, sekundarnu ili terciernu aminogrupu prevedu na odgovarajuće beztiacole, benzoxacole i benzimidacole a zatim u danom slučaju redukuje nitrogrupe do aminogrupe.

Na ovaj način dobivena jedinjenja ove klase, koje sadrže jednu alkoksil grupu, mogu se saponifikacijom prevesti u odgovarajuća oksid jedinjenja, a ova se mogu prevesti ponovnom eterifikacijom u proizvoljne druge alkoksi derivate. Ovaj se postupak može da izvodi i posle jedne podesne međufaze gore opisanog reda reakcija.

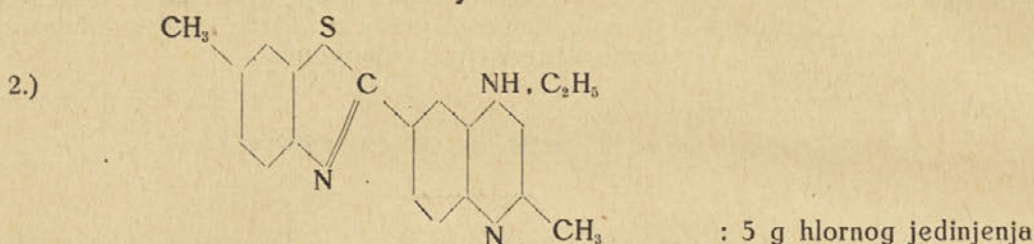
Primeri:



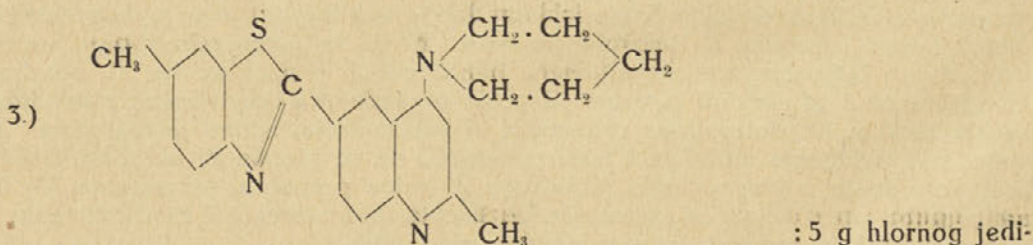
(6'-metil-benzliacilil-2')-4-hlorhidrina zagrevaju se na temperaturi od 180° 6 sati sa 300cm³ alkoholnog amoniaka. Sadržina bombe ispari se do suva, ostatak se prokuva sa jako razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, rastvor se ocedi i vreloom filtratu se doda amoniak. Izdvaja se slabo žuto obojena baza, oore navedene konstitucije, koja se topi na 297—298°. U alkoholu se teško rastvara sa plavo-zelenom fluorescencom. Kada se u alkoholnoj suspenziji promeša sa alkoholnom hlorovodoničnom kiselinom gradi se žuto obojeni dihidrochlorid, čiji je vodeni rastvor skoro bezbojan i slabo reaguje kiselo. Prinos je ovde dobar kao i u svim drugim primerima u kojima se vrši izmena jednog γ -hlorhinaldina ili ms-hlorakridina sa bazama. Gore pomenuti polazni materijal spravlja se na sledeći način:

40 gr dehydrothiutoluidina zagrevaju se sa 22 g acetsirćetnog estra 10 sati na vodenom kupatilu. Očvrsnuta masa ekstrahuje se sa toplim benzolom i cedi se kada se ohladi. Ovaj ostatak Schiff-ova baza, prekrystalizovana iz acetona topi se na 123°.

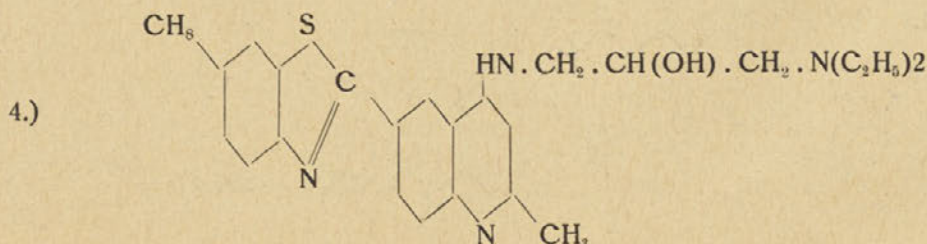
80 g ovog jedinjenja zagrevaju se na 230—240° pola sata sa 700 cm³ α -hlor-naftalinom. Kada se ohladi razblaži se sa benzolom, vakumom se cedi kristalast talog. Ovako dobivena sjajna bela masa je 2-(2'-metil-4'-oksihinolil-6'-) 6-metilbenziazol. Tačka topljenja mu je iznad 300°. Kuvanjem sa fosforoksihloridom postaje hlorno jedinjenje, koje u mesto OH grupe ima Cl a prekrystalizovano iz smeše alkohola hloroforma topi se na 196—197°.



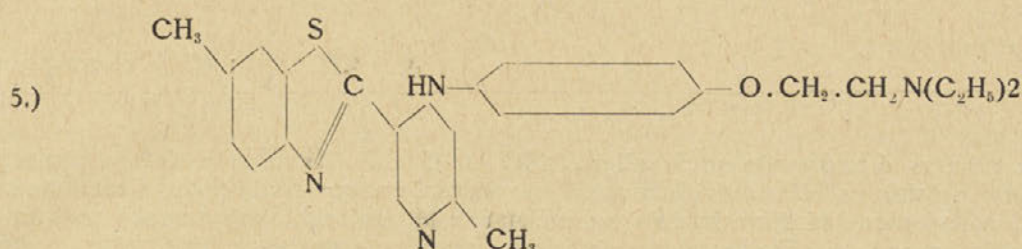
iz primera 1, zagrevaju se na 180—190° 5—6 sati sa 30 cm³ jednog alkoholnog rastvora etilamina. Kada se ohladi kristalna masa koja se izdvojila cedi se vakumom, rastvara u vreloj, vrlo razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini, rastvor se cedi i dodaje mu se amoniak. Baza je isprva nešto smolasta, kada se prokuva brzo postaje čvrsta. Prekrystalizovana iz alkohola i malo vode, topi se na 204° i ima gornju konstituciju. Alkoholni rastvor fluorescira plavo-zeleno. Kada se ovaj rastvor zakiseli sa alkoholnom hlorovodoničnom kiselinom i posle toga doda etar, dobija se hidrohlorid, koji se pri kuvanju lako rastvara bezbojno u vodi.



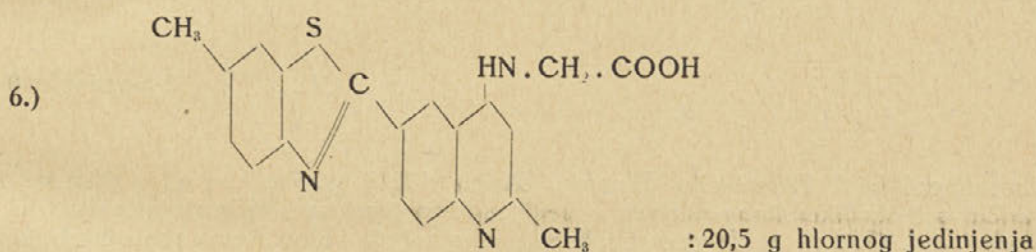
njenja (primer 1), zagrevaju se na 180—190° 6 sati sa 10 cm³ alkohola i 3 g piperidina. Kada se ohladi cedi se vakumom izdvojena kristalasta masa i prerađuje se dalje kao u primeru 2. Skoro bezbojna masa gornje konstitucije lako rastvara u alkoholu sa plavo-zeleno fluorescencom. F=166°. Hidrohlorid joj je skoro bezbojan i lako se rastvara u vodi pri kuvanju.



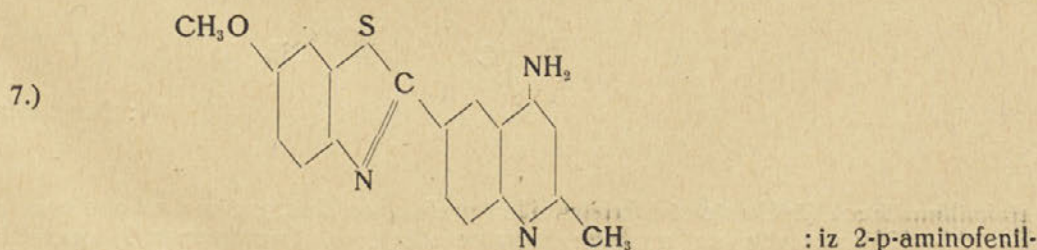
Gornje jedinjenje postaje kada se hlorno jedinjenje (primer 1) kratko vreme zagreje do ključanja sa γ -dietilamino- β -oksipropilaminom. Istopljena masa rastvara se u razblaženoj sirćetnoj kiselini, cedi i filtratu doda amoniak. Pri tom se izdvaja baza, koja se topi na 180° posle prekrystalisavanja iz acetona i alkohola. Njen žuto obojeni hidrohlorid lako se rastvara u vodi.



1.4 g hlornog jedinjenja (primer 1) zagrevaju se 6 časova na $180-190^\circ$ sa 10 cm^3 alkohola i 1 g p-aminofenol- β -dietilaminoetiletom, sadržina cevi ispari do suva, ostatak rastvara u razblaženoj toploj sirćetnoj kiselini, rastvor se cedi i filtratu se dodaje amoniak. Pri tome se izdvaja nova baza gornje konstitucije, koja je prekrystalizovan iz acetona i malo alkohola bezbojan prašak, koji se topi na 215° . Žuti hidrohlorid lako se pri zagrevanju rastvara u vodi sa bledo žulom bojom.

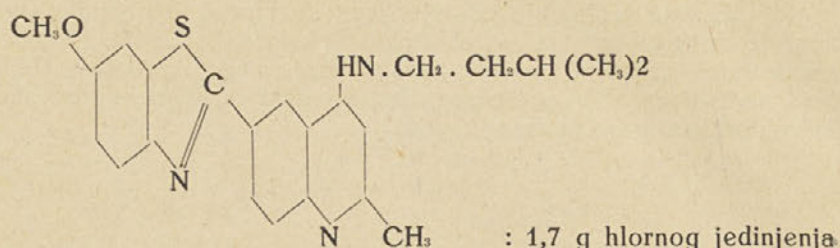


(primer 1) zagrevanjem rastvara se mešanjem u 90 g fenola. Zatim se na 130° doda alkoholni rastvor od 1.5 g natriuma, pri čemu postaje γ -fenil-etar. Ne izolujući ovaj, dodaje se istopljenoj masi na 170° 4,7 g sitno sprasjenog glikokola, meša se i održava temperatura na 190° za vreme od $\frac{3}{4}$ sata. Kada se ohladi razblaži se sa acetonom, bezbojni prašak cedi se vakuumom i ispira acetonom. Ova je kiselina gore navedene konstrukcije i sadrži još kristalnog fenola. Kada joj se u vrelom metilakoholu doda vrela razblažena hlorovodonična kiselina u višku, nastupa rastvaranje i pri hlađenju kristališe hidrohlorid kiseline, koji ne sadrži fenola. Rastvara se u vodenim rastvorima alkalia sa bledo-žutom bojom i topi se sa raspadanjem na 300° .



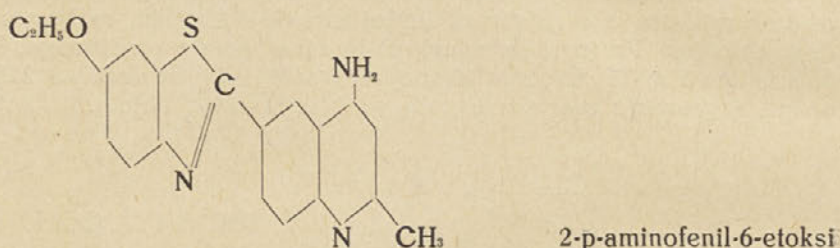
6-metoksibenzilacola ($F=185-186^\circ$; dobiven analogo etoksijedinjenju, vidi primer 9) dobiva se uobičajenim načinom preko γ -oksihinaldinskog derivata, koji se u alkoholnim hidrok- sidima sa zelenom fluorescencijom rastvara, γ -hlorno jedinjenje, koje se topi na 189° kada se prekrystalizuje iz alkohola i hloroforma i rastvara se lako u hloroformu sa žutom bojom i slabo plavoljubičastom fluorescencijom. 3 g ovog hlornog jedinjenja zagrevaju se sa 20 cm^3 alkoholnog amoniaka 5 sati na $190-200^\circ$. Prerada se vrši kao u primeru 1. Baza gornje konstitucije je slabo žućkasta i prekrystalisana iz razblaženog alkohola topi se na 272° . Alkoholni rastvor fluorescira plavo. Hidrohlorid je žuto obojen.

8.)



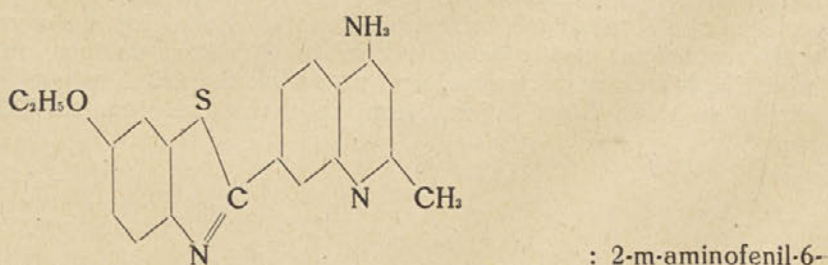
iz primera 6 zagrevaju se 5 sati na 190° sa 5 cm^3 alkohola i 0.44 g isoamilamina. Svi ostatak sadržine cevi iskuva se sa vodom, rastvor cedi i dodavajući koncentrovanu hlorovodoničnu kiselinu izdvaja se žućkasti dihidrohlorid, koji se lako rastvara pri kuvanju sa vodom. Dodavanjem amoniaka rastvoru izdvaja se baza, koja je skoro bezbojna. $F = 149-150^\circ$. Ona ima gore navedenu konstituciju.

9.)



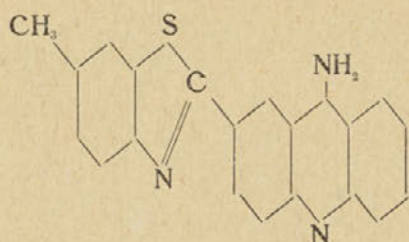
benztiacol (vidi Disertaciju Hauser, Zürich 1928) prevodi se na u primeru 1 opisan način u γ -oksihinaldinov derivat, a ovaj zagrevanjem sa fosforoksihloridom u γ -hlorno jedinjenje. Ovo je posle prekrystalisanja iz alkohola i hloroforma skoro bezbojan prašak, čija je tačka topljenja $195-196^\circ$. Zagrevanjem sa alkoholnim amoniakom za vreme od više časova na $190-195^\circ$ zamenjuje se hlor sa amino grupom i dobija se gornje jedinjenje. Prerađuje se po opisu u primeru 1. Baza se topi na 268° , hidrohlorid je žuto obojen.

10.)



etoksibenztiaacol (žućkasto-sivi kristaliničan prašak, ne fluorescira u alkoholnom rastvoru, $F=127-128^\circ$; spravlja se analogo p-aminojedinjenju, (vidi primer 9) prevodi se kao p-jedinjenje (primer 9) preko γ -oksihinaldina (rastvara se u alkoholnim hidrokisidima sa vrlo slabom zelenom fluorescencijom, u koncentrovanoj sumpornoj kiselini sa izvanrednom žutozelenom fluorescencijom) u γ -hlorni derivat. Slabo žućkast prašak prekrystalisan iz alkohola i hloroforma, $F=181^\circ$, rastvara se u hloroformu sa vrlo slabom plavom bojom u koncentrovanoj sumpornoj kiselini sa intenzivnom žutom fluorescencijom. Pri 5-časovnom zagrevanju na $190-195^\circ$ sa alkoholnim amoniakom postaje γ -amino jedinjenje, koje se izoluje kao u primeru 1. Ovom vrlo verovatno pripada gornja formula sa benztiacolnim ostatkom u položaju 7 hinolinovog prstena. Baza se topi na 236° i gradi jedan žuti hidrohlorid.

11.)

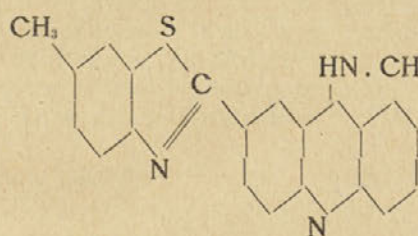


: 2 g 2-(6'metilbenziazol-

colil-2') —9— hlorakridina zagrevaju se za vreme od više časova na 150° sa 10 cm^3 alkoholnog amoniaka. Do suva isparena sadržina cevi iskuva se sa veoma razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, ekstrakt se cedi i filtratu se dodaje amonijak. Pri tome se izdvaja zlatno žuta baza gornjeg sastava. F=preko 300° . Kao zlato žuti hidrohlorid rastvara se u vodi pri kujanju sa žutom bojom. Polazni materijal dobiva se na sledeći način:

75 g hlorbenzoeve kiseline kuvaju se jedno vreme sa 700 cm^3 amilalkohola i 75 g kaliumkarbonata, zatim se doda 115 g dehidrotiotoluidina i od prilike 5 g bakra u prahu na šta se smeša održava 24 časa u ključanju. Pošto se amilalkohol pretera sa vodenom parom ostatak se prokuva sa vodom i tako dobiveni rastvor cedi. Kada se filtrat zakiseli sa sirćetnom kiselinom taloži se nagrađena metilbenziazol-difenil-amino-karbonska kiselina. To je jedan zelenkasto sivi prašak, koji se topi na 255° . Jednočasovnim kuvanjem ove kiseline sa fosforoksihloridom dobije se iz nje hlorakridinov derivat gornje konstitucije. Posle prekrystalisanja iz alkohola i hloroforma topi se na 247° .

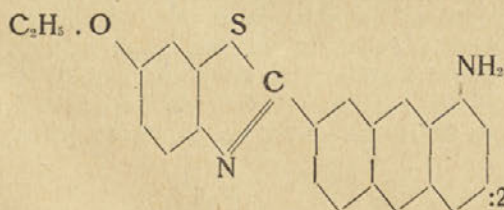
12.)



: 18 g hlorakridina

iz primera 11 rastvora se mešanjem i zagrevanjem na vodenom kupatilu u 70 g fenola. Zatim se postepeno dodaju 7.5 g γ -dietilamino- β -oksiipropilamina i zagreva se dalje još približno $\frac{1}{2}$ sata. Zatim se istopljena masa sipa u 2n-natriumhidroksid, baza koja se izdvaja, a koja pri stajanju postaje čvrsta, rastvori se u vreloj sirćetnoj kiselini, rastvor cedi i doda mu se amonijak. Tako se dobija baza gornje konstitucije, koja je, kada se prekrystalise iz acetona i alkohola jedan zlatno žuti prašak sa tačkom topljenja 172° . Hidrohlorid je obojen zlatno žuto i lako se rastvara u vodi.

13.)

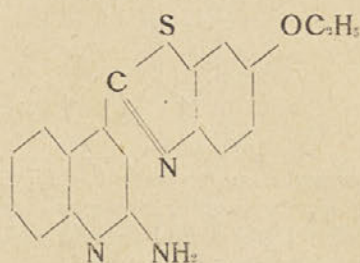


:2-(6'-etoksi-benz-tiazolil-2')-9-hlor-akridin

dobija se na primer na način, koji je u primeru 1 opisan ako se u mesto dehidrotiotoluidina upotrebi 2-p-aminofenil-6-etoksibenzotiazol (vidi primer 9) kao žut prašak, koji se topi, kad se prekrystalise iz alkohola i hloroforma na 212° . 5 g od ovog rastvora se u 20 g stopljenog fenola i u istopljenu masu, koju treba zagrevati do 130° sprovodi se $\frac{1}{2}$ sata amonijak. Pri sipanju istopljene mase u razblažen natriumhidroksid izdvaja se baza, koja se iskuva sa vrlo razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, rastvor se cedi i filtratu doda koncentrovana hlorovodonična kiselina. Pri tome se izdvaja zlatno žuti hidrohlorid gore formulisane baze, koji se rastvara u vodi pri kujanju sa žutom bojom.

Kada se doda rastvoru amonijak, dobija se baza, koja se topi iznad 300°. U alkoholu se teško rastvara sa zeleno žutom fluorescencijom. Istu fluorescenciju ima i rastvor u koncentrovanoj sumpornoj kiselini.

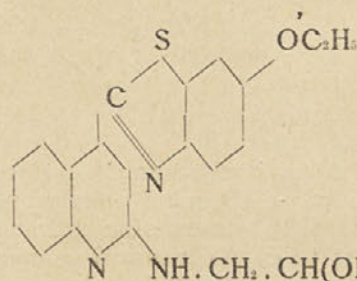
14.)



: α -oksicinhoninska kiselina

zagreva se za vreme od više časova sa tionilhloridom u višku na vodenom kupatilu, rastvoru se doda benzol i ocedi nagrađeni hlorid kiseline. So je jedan žuti prašak. 24 g od ovog hlorida oksikiseline dodaju se mešajući suspenziji od 20 g cinkove soli 2-amino-5-etoksifenola (vidi Diss. Hauser, Zürich 1928.) u 150 cm³ glacialne sirćetne kiseline i tečnost se zagreje do ključanja. Nastaje rastvaranje sa mrko žutom bojom. Posle izvesnog vremena razblažuje se rastvor sa vodom, učini amoničnim i cedi nagrađeni talog. On se sastoji iz 4-(6'-etoksibenz-tiacolil-2')-2-oksihinol'na, posle sušenja na 150° obrazuje žuto siv prašak, koji se rastvara u alkoholnom hidrosidu sa žućkastom bojom bez fluoresciranja. Prekristalisan iz mnogo acetona topi se na 272—273°. Kada se zagreva do ključanja u toku od jednog sata sa fosforoksihloridom postaje 4-(6'-etoksibenz-tiacolil-2')-2-hlorhinolin, koji je prekristalisan iz alkohola i malo hloroforma otvoreno sivi prašak sa tačkom topljenja od 153°. Rastvara se u hloroformu sa bleđom žutom bojom i ljubičastim fluoresciranjem, a u jakoj hlorovodoničnoj kiselini sa intenzivno zlatno žutom bojom. Kada se ovaj hlorhinolin sa alkoholnim amonijakom u višku zagreva 5—6 sati na 190°—195° dobija se amino jedinjenje gornje konstitucije, koje se topi prekristalisanom iz acetona na 188°. Gradi hidrohlorid koji se u vodi teško rastvara.

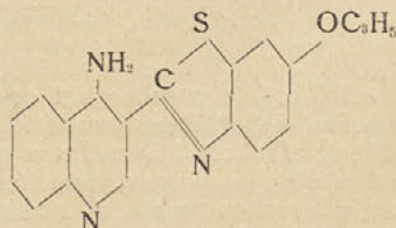
15.)



: kada se

hloro jedinjenje iz primera 14 kratko vreme zagreva do ključanja sa γ -dimetilamino- β -oksi-propilaminom (vidi jugosl. patent 5529), rastvor sipa u vodu, smolasta bezbojna masa, koja se pri tome izdvaja rastvori u toploj razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini i rastvoru doda amonijak na hladnoći, dobija se gornjom formulom naznačena baza, koja prekristalisanom iz malo acetona gradi jedan žućkast fini prašak, koji se topi na 137°. Ona se lako rastvara u razblaženoj sirćetnoj kiselini i hlorovodoničnoj kiselini sa bleđom žutom bojom. Sa hlorovodoničnom kiselinom u višku, rastvor se boji žuto i izdvaja se jedan žuti hidrohlorid, koji se teško rastvara na hladnoći u višku hlorovodonične kiseline.

16.)

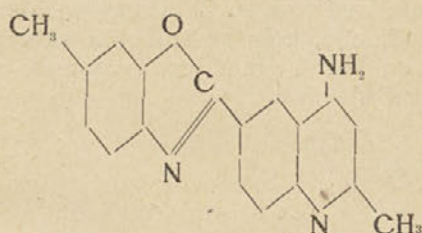


: Kao polazna materija

potrebna je γ -oksi- β -hinolinkarbonska kiselina, koju je Camps prvi sintetički nagradio (Ber. 34,2703) lako se dobija po sledećoj sintezi. Kada se estru antranilne kiseline u

alkoholno-vodenom sirćetno kiselom rastvoru doda vodeni rasivor natriumformilsirćetnog estra na običnoj temperaturi, dobiva se estar β -o-karbetoksifenilaminoakrilne kiseline, kao jedno gusto, žuto crveno ulje. Kada se ovo posle odvajanja i sušenja u etarskom rastvoru izloži dejstvu žici natriuma, nastaje reakcija i gradi se žuto crveni prašak. Zadnji se rastvori u vodi i rastvor zakiseli. Pri tome se izdvaja estar γ -oksi- β hinolin-karbonske kiseline ($F=235^\circ$ pri raspadanju). Iz ovog doblje se saponifikacijom slobodna kiselina, koja se prevodi višečasovnim kujanjem sa jednom smešom benzola i tionilhlorida u njen hlorid, koji je jedan bezbojan labav prašak. 12 g od ovog hlorida kiseline unose se mešajući u 90 cm³ glacialne sirćetne kiseline u kojoj su razmućeni 10 g cinkove soli 2-amino-5-etoksitiofenola (vidi primer 14) i istovremeno se meša i zagreva do ključanja. Postaje jedna gusta bezbojna kaša, koja se razblaži sa vodom, cedi va kumom, digerira se amoničnom vodom i zatim prečišćava iskuvavanjem sa acetonom. Tako se dobija 3-(6'-etoksibenziacilil-2')4-oksichinolin kao jedan otvoreno sivi prašak, koji se rastvara u alkoholnom natrium hidroksidu sa plavo ljubičastim fluoresciranjem i topi se iznad 300°. Kada se ovo oksijedinjenje u uljanom kupatilu zagreje do ključanja sa fosfor-oksihloridom i sračunatom količinom fosforpentahlorida, zamenjuje se hidroksil sa hlorom. Hlorna baza rastvara se lako u hloroformu sa slabim fluoresciranjem kao i u jakoj vreloj hlorovodoničnoj kiselini sa zlatno žutom bojom. Prekristalisana iz alkohola i malo hloroforma topi se na 189°. Šestočasovnim zagrevanjem hlornog jedinjenja sa alkoholnim amoniakom na 190° dobije se baza gornje konstitucije. Sadržina cevi prerađuje se na isti način kao u primeru 1. Baza je jedan skoro bezbojan prašak, koji se topi na 284° kada se iz acetona prekristališe. Alkoholni rastvor fluorescira slabo ljubičasto. Hidrohlorid je jedan braunkasto žuti prašak, koji se rastvara u vodi pri zagrevanju sa žućkastom bojom.

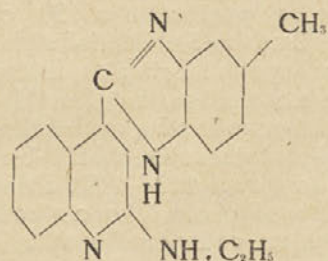
17.)



: Upotrebi li se u mesto

dehidrotiotoluidina 2-p-aminofenil-6 metilbenzoksacol (vidi Ber. 28, strana 1128) dobija se po gore opisanom postupku 2-(γ -oksihaldil-6')-6metiloksacol kao jedan sitno kristaličan sivi prašak, koji se rastvara u alkoholnom hidroksidu sa plavo zelenom fluorescencijom i daje kujanjem sa fosforoksihloridom odgovarajuće γ -hloro jedinjenje, koje je prekristalisano iz alkohola i hloroforma jedan bezbojan sitan prašak, koji se topi na 191–192°. 5 g od ovog zagrevaju se 6 časova na 190° sa 30 cm³ alkoholnog amoniaka, do suva isparena sadržina cevi iskuva se sa vrlo razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, ekstrakt cedi i filtratu dodaje amonijak. Ovako dobivena baza, gore naznačene formule, rastvara se u alkoholu sa ljubičastim fluoresciranjem i topi se na 288°. Slabo žućkasti hidrohlorid rastvarase pri kujanju u vodi.

18.)

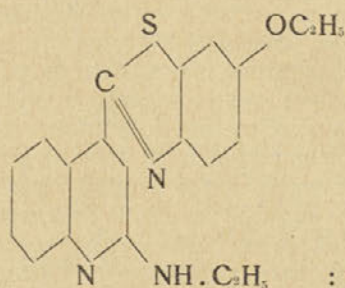


: α -hlorocinhoninska kiselina

(iz oksikiseline kujanjem sa fosforoksihloridom, prekristalisana iz alkohola ($F=205^\circ$) neutrališe se sa natriumhidroksidom, doda rastvor etilamina u višku i zagreva 5 časova na 170–175°. Zatim se rastvor zakiseli sa hlorovodoničnom kiselinom i doda natrium acetat. Gradi se jedan bezbojan talog od α -etilaminocinhoninske kiseline. $F=$ iznad 300°. Kada se na 120° sušena aminokiselina, za vreme od $1/2$ časa zagreva do blagog

ključanja sa tionilhloridom onda se dodatkom petroletra taloži nagrađeni žuti hidrohlorid hlorida α -etilaminocinhoninske kiseline, koji se cedi vakumom i ispira petroletrinom . 5.4 g od ovog unose se u vrelo rastvor od 4 g 3.4-diaminotoluol hlorhidrata u 15 cm³ piridina a u isto vreme se meša, zatim kratko se zagreje do ključanja. Dodaje se voda i cedi vakumom, talog se rastvori u vreloj razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini, rastvor cedi a iz filtrata taloži dodatkom amoniaka bezbojna baza gore date konstitucije u dobrom prinosu. Lako se rastvara u alkoholu, ne rastvara se u vodenom rastvoru, ali na protiv rastvara se u vodeno alkoholnom rastvoru natriumhidroksida. Prekristalisana iz vode i alkohola, bezbojan je prašak sa tačkom topljenja od 145°. Bezbojni hidrohlorid rastvara se lako u vodi.

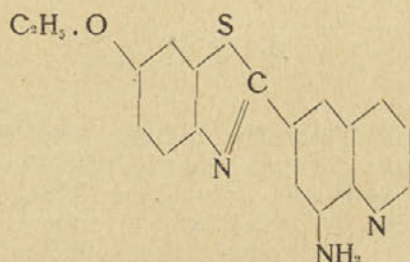
19.)



: 5.4 g u primeru 18 opisanog

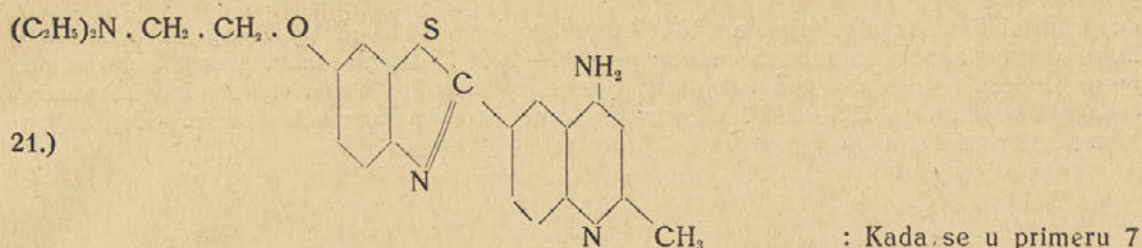
hlorida α -etilaminocinhoninske kiseline unose se u 30 cm³ glacialne sirćetne kiseline suspendovana 4 g cinkove soli 2-amino-5-etoksitiofenola (vidi primer 14), istovremeno se meša i prokuva, pri čemu nastaje rastvaranje. Zatim se razblaži sa vodom i učini amoničnim. Žuta baza gornje konstitucije, koja se izdvojila sa vrlo dobrim prinosom, topi se, prekristalisana iz acetona na 191° i gradi jedan zagasito žuti hidrohlorid, koji se rastvara samo u vodi, koja sadrži kiseline.

20.)

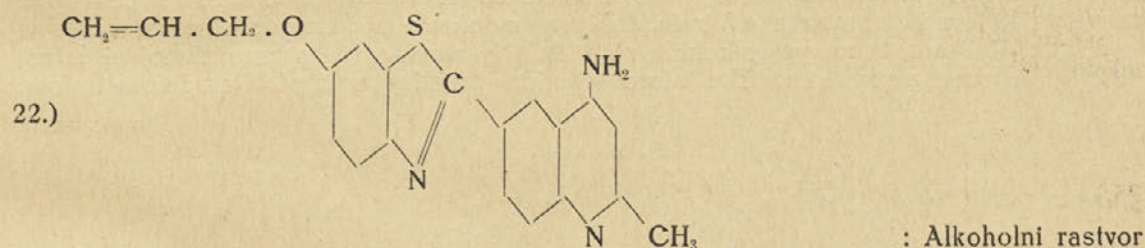


: iz nitro-4-amino-

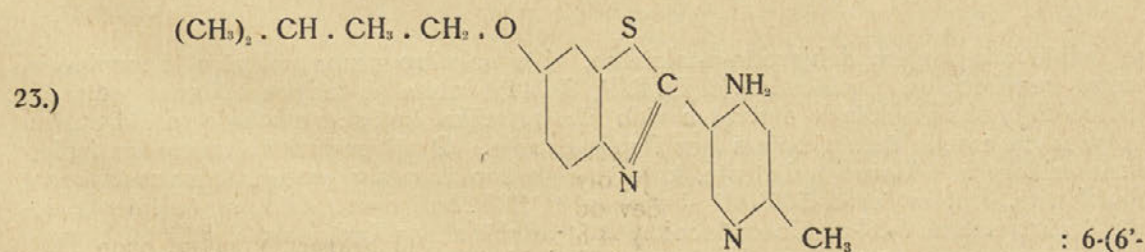
benzoeve kiseline dobija se Skraupovom sintezom 8 nitro-6-hinolinkarbonska kiselina, koja je, prekristalisana iz razblaženog alkohola slabo šuta supstanca sa tačkom topljenja od 256°. Pri kujanju sa tionilhloridom postepeno se rastvara gradeći hlorid kiseline. Ovaj ostaje kao čvrst braunkast ostatak, kada se tionilhlorid oddestiluje. 34,5 g od ovog hlorida kiseline dodaje se postepeno u 150 cm³ glacialne sirćetne kiseline razmučenih 25.5 g cinkove soli 2-amino-5-etoksitiofenola (vidi primer 14), istovremeno se meša i zagreva na vodenom kupatilu. Zatim se rastvor sipa u vodu i učini amoničnim. Gradi se jedna zagasita mrka masa, koja na hladnoći postaje čvrsta, ova se radi čišćenja iskuva sa jakom hlorovodoničnom kiselinom i rastvorena baza ponovo taloži amonijakom. Ona je 6-(6'-etoksibenziacilil-2')-8-nitrohinolin, jedan otvoreno braunkasto žuti prašak sa tačkom topljenja 118—119°. Prinos je 50% od teoriskog. 14 g ovog nitro jedinjenja rastvori se u alkoholu i koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini i rastvoru, koji se meša i zagreva na vodenom kupatilu, postepeno dodaju 30 g slanohlorida rastvorenih u 30 cm³ koncentrovane hlorovodonične kiseline. Gradi se žuto mrka gusta kaša, koja se, kada se ohladi cedi vakumom, pomeša sa natriumhidroksidom, ponovo cedi vakumom, suši i iskuva sa acetonom. Iz ovih ekstrakta se dodatkom vode izdvaja baza gornje formule u vrlo dobrom prinosu. Prekristalisana iz acetona u vlažnom stanju je jedan žuti prašak sa tačkom topljenja 176°; rastvara se u razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini sa zlatno žutom bojom.



opisano jedinjenje 2—3 sata zagreva u uljanom kupatilu na 130—140° sa bromovodoničnom kiselinom tačke ključanja 125°, meloksil grupa se saponifikuje, bromovodonična kiselina otera isparavanjem i dodatkom amoniaka u skoro kvantitativnom prinosu dobija se zlatno žuto obojeni 6-(6'-oksibenztiacolibil-2') -4 aminohinaldin, koji se rastvara u vodenim rastvorima hidroksida sa žutom bojom. 3.1 g ovog jedinjenja rastvore se u 25 cm³ alkohola u kome je rastvoreno 0.25 g natriuma, ovom rastvoru dodaje se 1.4 g hloretildietilamina. Izmena nastaje pri zagrevanju i mućkanju, koje se posle kratkog vremena završava. Zalim se ispari do suva, rastvara se razblaženom sirćetnom kiselinom, rastvoru dodaje hlorovodonična kiselina i aceton što taloži žuti hidrohlorid gornje baze u vrlo dobrom prinosu. Može da se prečišćava rastvaranjem u metilalkoholu i taloženjem sa etrom. Prekristalisana iz acetona, koji sadrži vode, baza se topi iznad 300°. Alkoholni joj rastvor fluorescira plavo.

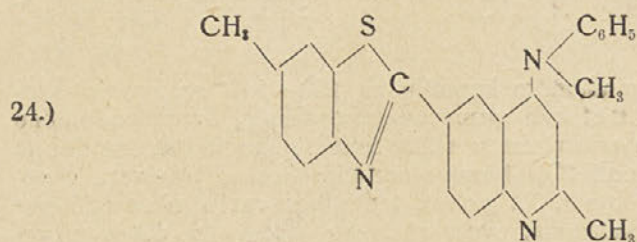


natriumove soli iz 3.1 g oksii baze (vidi primer 21) zagreva se dva sata do ključanja sa 1.3 g alilbromida. Zatim se ispari do suva i ostatak preradi kao u primeru 1. Žuta baza gornje konstitucije topi se na 220—222° i rastvara se u alkoholu sa jakim plavim fluoresciranjem. Gradi jedan žuti hidrohlorid. Prinos je dobar.



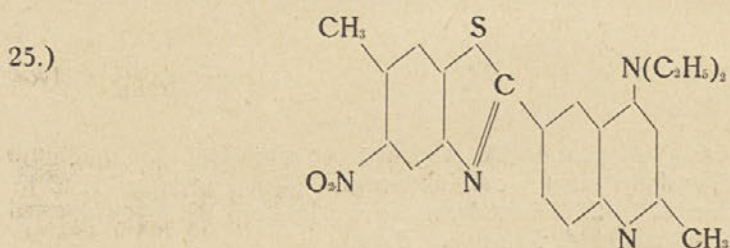
etoksibenztiacolibil-2') -4- hlorhinaldin (vidi primer 9) saponifikuje se dvočasovnim zagrevanjem na 130—140° u uljanom kupatilu sa bromovodoničnom kiselinom tačke ključanja 125°; dobija se 6-(6'-oksibenztiacolibil-2') -4-hlorhinaldin kao žućkasti prašak, koji se u vodenom rastvoru natriumhidroksida lako rastvara a teško u hloroformu i alkoholu, prinos je skoro kvantitativan. Kristalizuje iz alkoholnog rastvora, kada se ovom doda voda kao slabo žućkasti prašak, koji se ne topi do 300°, ali se prethodno crno boji. Jedan rastvor od 9,65 g ovog hlorhinaldina u 75 cm³ alkohola u kome je prethodno rastvoreno 0.68 g natriuma, kuva se sa 4.5 g izoamilbromida oko 8 časova sa uspravnim kondenzatorom. Zatim se alkohol najvećim delom oddestiluje, ostatak se tretira sa razblaženim natrium hidroksidom na umerenoj toploti, cedi vakumom i ispira alkoholom dok nije više filtrat obojen žuto. Ovako dobiveni skoro bezbojni 6-(6'-izoamiloksibenztiacolibil-2') -4-hlorhinaldin veoma se lako rastvara u hloroformu sa žutom bojom i topi

se prekrystalisan iz alkohola na 148°. Prinos je skoro 70% od teoriskog. Ako se alkoholnim amoniakom zagreva 5 časova na 190—195° i sadržina cevi preradi, kao u primeru 1, dobija se slabo žućkasta baza gornje konstitucije. Prekrystalisan iz razblaženog alkohola topi se na 236—237°. Njegov alkoholni rastvor fluorescira plavo. Žuti hidroklorid rastvara se u mnogo vode pri kuvanju.



: ako se hlorno

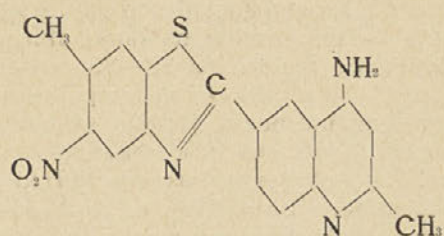
jedinjenje iz primera 1) zagreva 5 minuta do ključanja sa viškom monometilanilina, rastvor sipa u vodu i dodaje hlorovodonična kiselina do kisele reakcije na kongo, gradi se pri mešanju teško rastvorni hidroklorid gore formulisane baze, koji se sa dodavanjem natriumhlorida može potpuno da pretvori u so i tako se dobija skoro u kvantitativnom prinosu. Rastvaranjem u vreloj razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini ceđenjem rastvora i dodavanjem amonijaka filtratu, dobija se u dobrom prinosu bezbojna baza, koja se topi prekrystalisana iz mnogo alkohola na 199°. Ne rastvara se u razblaženoj sirćetnoj kiselini, lako se rastvara u višku hlorovodonične kiseline na toploti sa žutom bojom.



: iz proizvoda koji

se dobija nitrovanjem dehidrotio-p-toluidina, čija se nitro grupa nalazi u benzolovom jezgru benzilacilovog prstena (vidi D. R. P 81711) dobija se jednim od gore opisanih postupaka γ -oksihinaldinov derivat u vidu sivog praška, koji se u alkoholnom hidroksidu rastvara sa crveno žutom bojom bez fluoresciranja. Ovaj prelazi kuvanjem sa fosforoksihloridom u γ -hlorno jedinjenje, koje je otvoreno žuto sivi prašak, teško rastvoran u hloroformu, topi se iznad 300° ali se počev od 220° boji crno. Isto se jedinjenje dobija i nitrovanjem 6-(6'-metilbenzliacilil-3')-4-hlorhinaldina (vidi primer 1). 11 g ovog jedinjenja rastvora se u 33 g fenola na 120—130° i u hladnu gustu rastopljenu masu umeša se 6.5 g dietilamina. Žuta kaša, koja pri tome postaje, zagreva se u zatvorenom sudu na 185—190° tri sata. Kada se ohladi crveni gusti rastvor razblaži se sa etrom, koji izdvaja jednu malu količinu jednog sivo mrkog sporednog proizvoda. Ovaj se talog udali i dodatkom alkoholne hlorovodonične kiseline taloži hidroklorid baze gornje konstitucije. Radi čišćenja rastvara se u vodi, rastvor cedi bistro i filtratu doda amonijak. Time se izdvoji žuta baza, koja se u acetonu i alkoholu lako rastvara. Prekrystalizovana iz acetona i malo vode, topi se na 110°, pošto prethodno sinteruje, gradeći jednu masu, koja peni. Kuvanjem sa vodom postaje smolasta. Iz alkoholnom hlorovodoničnom kiselinom zakišljenog alkoholnog rastvora baze, taloži se dodatkom etra slabo žućkasti hidroklorid, koji se lako rastvara u vodi sa žutom bojom. Prinos je dobar. Redukcijom nitro grupe dobija se odgovarajuće amino jedinjenje, koje se topi kao baza na 108° i gradi jedan otvoreno braunkasto žuti hidroklorid, koji se lako rastvara u vodi sa slabom žutom bojom zelene nianse.

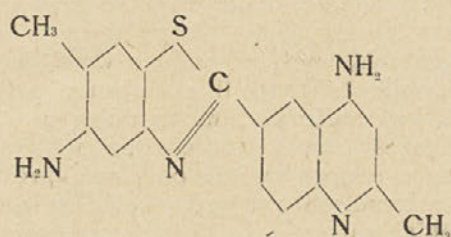
26.)



: — 6 g u primeru 25 opisanog

hlornog jedinjenja rastvore se na 120—150° u 18 g fenola i na istoj temperaturi uvodi se u rastoplenu masu približno 1 sat amoniak. Zatim se povisi temperatura na 190° i održava za vreme od oko 2 sata. Kada se ohladi dodaje se aceton i time se izdvoji nagrađeni monohlorhidrolid gornje baze skoro u kvantitativnom prinosu. Rastvaranjem u mnogo ključale vode i dodatkom amonijaka ceđenom rastvoru dobija se baza kao zlatno žuta piktija, koja postaje kada se prekuva pahuljičasta. Prekristalisana iz alkohola ona je jedan žut prašak, koji se topi na 270° pri raspadanju. Ona daje sa glikolnom kiselinom jednu lako rastvornu otvoreno sivo žutu so, koja se, prekristalisana iz metilalkohola topi na 228° pri raspadanju. Nitrovanjem u primeru 1 opisanog jedinjenja dobija se u glavnom isto nitro jedinjenje.

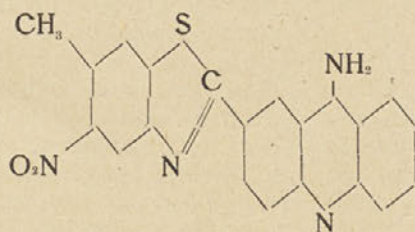
27.)



: Kada se u primeru

25 opisano hlorno jedinjenje redukuje, dobiva se odgovarajuće aminohlorno jedinjenje, kao žuto obojeni prašak, koji se lako rastvara u hloroformu sa žutom bojom. Prekristalisano iz hloroforma i malo petroletra topi se na 230° u istoplenu zagasitu masu. U razblaženoj hlorovodničnoj kiselini rastvara se sa crveno žutom bojom. Kada se u fenolnom rastvoru izloži uticaju amoniaka, kao u primeru 26, i rastopljena masa pre-radi na isti način, dobija se hidrohlorid gornje baze u dobrom prinosu. Radi prečišćavanja rastvara se u vreloj vodi, rastvor se cedi, pažljivim dodatkom rastvora natriumhlorida vrelom filtratu, talože se male količine nečistoće, kada se ove udalje izdvoji se kao so čisti hidrohlorid daljim dodavanjem rastvora natriumhlorida. U vodi se pri kuvanju lako rastvara sa žutom bojom i prelazi u jedan u vodi vrlo teško rastvorni oblik, kada se sa metilalkoholom kuva. Amonijak taloži iz vodenog rastvora u dobrom prinosu nagrađenu slabo žučkastu bazu, koja se topi oko 325° sa raspadanjem. Isto se jedinjenje može da dobije i redukcijom jedinjenja, opisanog u primeru 26.

28.)



: Ako se upotrebi u primeru

11 u mesto dehidrotiotoluidina nitrodehidrotiotoluidin (primer 25) dobija se 2-(nitro-metilbenztiacilil)-9-hlorakridin, koji je, kada se iz alkohola i hloroforma prekristališe jedan žuti prašak i koji se počev o 170° boji mrko i sinteruje a ne topi se do 300°.

