Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

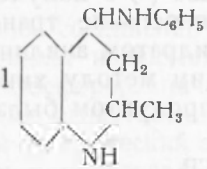
ХИМИЯ

Л. П. ЗАЛУКАЕВ и Ю. А. БАНКОВСКИЙ

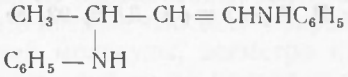
БЕСКИСЛОТНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ХИНАЛЬДИНА

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 3 XI 1954)

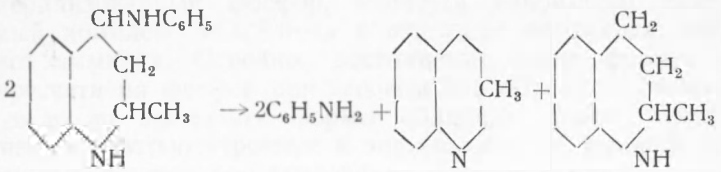
Одним из нас (1) было найдено, что при смешении спиртовых растворов анилина и ацетальдегида с прекрасным выходом образуется транс-2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (93% от теории) с т. пл. 126° и небольшое количество цис-изомера с т. пл. 86°



Эти соединения с очень небольшим выходом были получены в прошлом столетии Экштейном и Эйбнером (2,3). Последний ошибочно приписал им формулы цис- и транс-дианилинобутенов



Вопреки утверждению Экштейна, что изомер с т. пл. 126° перегоняется без разложения, мы в свое время указали, что вещество при перегонке разлагается по схеме



с образованием анилина, хинальдина и тетрагидрохинальдина.

В настоящей работе эта реакция была исследована с количественной стороны и, по мнению авторов, способ является простейшим из известных методов синтеза хинальдина.

Подходящей по нашим данным является следующая методика. 93 г анилина (1 моль) растворяются в 200 мл спирта, затем приливается 56 мл (44 г или 1 моль) ацетальдегида. Смесь оставляется стоять несколько часов, после чего фракционируется при обычном давлении. В результате отгоняется около 200 мл спирта, небольшое количество воды и смесь оснований в пределах 170 — 360° в количестве 95,7 г. В перегонной колбе остается немного высококипящего масла.

Из смеси оснований вторичной перегонкой выделяется анилин, который кипит в пределах 184 — 189° и является достаточно чистым веществом. Вес анилина 44,6 г, или около 100% от теоретического,

если исходить из приведенной выше схемы распада транс-2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина.

Оставшееся в колбе масло растворяется в 400 мл 10% соляной кислоты и диазотируется нитритом натрия (с пробой на иодкрахмальную бумагу). Нитрозотетрагидрохинальдин после экстракции, сушки над сульфатом натрия и отгонки эфира обычно весит 13 — 14 г.

Кислый слой после отделения нитрозопроизводного подщелачивается, хинальдин экстрагируется эфиром, сушится над сульфатом натрия. После отгонки эфира желтое масло перегоняется при обычном давлении. Фракция, кипящая в пределах 238 — 255°, весит 33,4 г и является чистым хинальдином. Выход 44,8% от теории в пересчете на вошедший в реакцию анилин.

Такие же показатели дает и перегонка кристаллического транс-2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, о чем уже ранее отчасти сообщено ([1]).

Для получения бо́льших количеств хинальдина нет необходимости в нитрозировании и применении эфира. Для этого достаточно смесь равномолекулярных количеств анилина и ацетальдегида в этиловом спирте подвергнуть фракционированию.

Сообщение Б. И. Ардашева ([4]) о получении им хинальдина с выходом в 80% от теории при перегонке транс-2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина с хлоргидратом анилина в наших опытах не подтвердилось. По описанному им методу хинальдин получен с ничтожным выходом, главным же продуктом была черная хрупкая смола.

Институт химии
Академии наук Латвийской ССР

Поступило
10 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. П. Залукаев, Изв. АН Латв.ССР, 1 (42), 131; 3 (44) 469; 5 (46), 747 (1951). [2] A. Eibner, Ann., 318, 69 (1901). [3] W. Miller, J. Plöchl, A. Eckstein, Ber., 25, 2030 (1892). [4] Б. И. Ардашев, ДАН, 92, № 6, 1175 (1953).