

Z Zakładu Chemii Organicznej U.M.C.S. w Lublinie  
Kierownik: doc. dr Wojciech Dymek

Wojciech DYMEK, Natalia BRZozowska  
i Tadeusz BRZozowski

**O reakcjach acetamidu z aniliną i olejkim  
fenylogorczyznym**

**О реакциях ацетамида с анилином  
и фенилгорчичным маслом**

**Reaktionen von Acetamid mit Anilin und Phenylsenföel**

Ogrzewając mieszaninę równomolarnych ilości acetamidu, aniliny i olejku fenylogorczyznego w temperaturze 200—220° uzyskuje się jako główne produkty reakcji N<sub>2</sub>, N<sub>4</sub>, N<sub>6</sub>-trójfenylomelaminę (2,4,6-trój-anilino-1,3,5-triazynę), i 2,4-dwuaniłinochinazolinę, obok nieznacznych ilości acetanilidu.

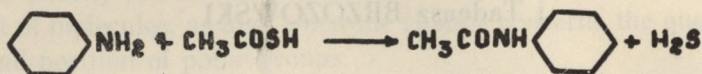
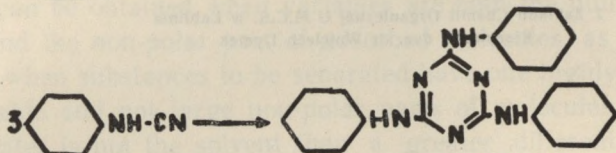
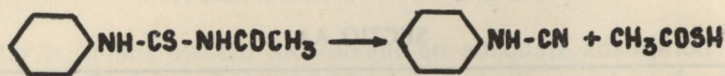
Przebieg powyższej reakcji z wytworzeniem się trójfenylomelaminy można wytłumaczyć w ten sposób, że w pierwszym stadium reakcji acetamid reagując z olejkim fenylogorczyznym tworzy N-fenylo-N'-acetylotiomocznik, który w podwyższonej temperaturze rozpada się na fenylocyanamid i kwas tiooctowy. Fenylocyanamid ulega następnie polimeryzacji z wytworzeniem trójfenylomelaminy (1), a kwas tiooctowy reagując z aniliną tworzy z wydzieleniem siarkowodoru acetanilid.

Słuszność powyższego rozumowania stwierdziliśmy doświadczalnie w ten sposób, że ogrzewając N-fenylo-N'-acetylotiomocznik z aniliną w temperaturze 200—220° uzyskaliśmy mieszaninę wyżej wymienionych połączeń.

Nadmiar aniliny w powyższej reakcji powoduje tworzenie się większych ilości trójfenylomelaminy.



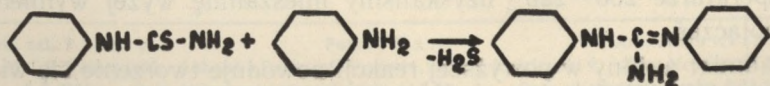
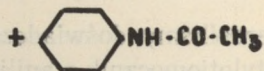
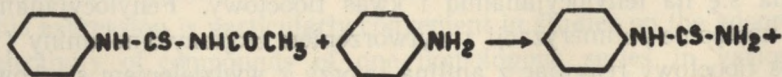
Schematycznie reakcję tę można przedstawić w następujący sposób:



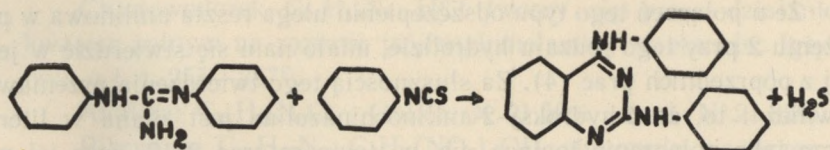
Trójfenylomelamina z kwasami tworzy krystaliczne sole jak chlorowodorek i pikrynian. Poddana działaniu alkoholowego KOH pod ciśnieniem w temperaturze 135—140° ulega hydrolizie z odszczepieniem trzech reszt anilinowych z wytworzeniem kwasu cyjanurowego.

Celem stwierdzenia, że mamy do czynienia z trójfenylomelaminą, ogrzewaliśmy chlorek kwasu cyjanurowego z nadmiarem aniliny i stwierdziliśmy, że uzyskane połączenie jest identyczne ze związkiem otrzymanym przez nas.

Powstawanie w reakcji N-fenyl-N'-acetylotiomocznika z aniliną, oprócz trójfenylomelaminy, 2,4-dwuaniłochinazolinę można wytłumaczyć w ten sposób, że w podwyższonej temperaturze N-fenyl-N'-acetylotiomocznik ulega równocześnie jeszcze innemu rozpadowi, a mianowicie z odszczepieniem reszty acylowej przemienia się w N-fenylotiomocznik, który reagując z aniliną tworzy N, N'-dwufenyloguanidynę, a ta z olejkiem fenylgorszcycznym z wydzieleniem siarkowodoru przemienia się w 2,4-dwuaniłochinazolinę (2).







Jak poprzednio wspomniano nadmiar aniliny sprzyja tworzeniu się trójfenylomelaminy, czyli przesuwają rozpad N-fenyl-N'-acetylotiomocznika w kierunku powstawania fenylocyanamidu.

Z kolei przeprowadziliśmy analogiczne reakcje acetamidu z nadmiarem olejku fenylogorzecznego i stwierdziliśmy, że przy tego rodzaju kondensacjach oprócz acetanilidu głównym produktem reakcji jest 2,4-duanilinochinazolina.

Przebieg powyższej reakcji można wytłumaczyć w ten sposób, że wytworzony N-fenyl-N'-acetylotiomocznik w obecności olejku fenylogorzecznego ulega w podwyższonej temperaturze jeszcze innemu rozpadowi z wytworzeniem się aniliny i izocyjanianu metylowego.

Powstała anilina reaguje następnie z drugą cząsteczką N-fenyl-N'-acetylotiomocznika dając fenylotiomocznik i acetanilid. Powstały w ten sposób fenylotiomocznik reaguje następnie z aniliną i olejkiem fenylogorzecznym w sposób poprzednio opisany z wytworzeniem 2,4-duanilinochinazolini.

2,4-Duanilinochinazolina jest opisana w literaturze naukowej jako zasada krystalizująca z jedną drobiną wody względnie alkoholu (2, 3) o t. t. około 75°. Przy bliższym badaniu udało nam się ją uzyskać w stanie czystym w postaci sześciobocznych płytek o t. t. 152°. Poddana działaniu bezwodnika kwasu octowego ulega acetylowaniu z wytworzeniem 2,4-dwuacetylo-duanilinochinazolini o t. t. 148—150°. Chlorowodorek 2,4-duanilinochinazolini pod wpływem bezwodnika kwasu octowego ulega przemianom w chlorowodorek jednoacetylo-2,4-duanilinochinazolini o t. t. 170°, który odszczepia łatwo chlorowódor przemieszczając się w jednoacetylo-2,4-duanilinochinazolinę o t. t. 192°.

2,4-Duanilinochinazolina poddana działaniu alkoholowego KOH pod ciśnieniem w temperaturze 130° ulega częściowej hydrolizie z odszczepieniem jednej reszty anilinowej, z wytworzeniem 2-hydroksy-4-anilinochinazolini krystalizującej z alkoholu w postaci cienkich długich igieł o t. t. 252—254°.



Ze u połączeń tego typu odszczepieniu ulega reszta anilinowa w położeniu 2 przy tego rodzaju hydrolizie, udało nam się stwierdzić w jednej z poprzednich prac (4). Za słusnością tego twierdzenia przemawia również i to, że 4-hydroksy-2-anilinochinazolina jest znana w literaturze jako połączenie topiące się w temperaturze 261°, oraz jej pochodna metoksyłowa o t. t. 118° (5).

2-Hydroksy-4-anilinochinazolina tworzy sole z zasadami i kwasami (chlorowodorek o t. t. 256—257° z rokl.). Poddana działaniu siarczanu dwumetylowego w roztworze rozcieńczonego KOH przemienia się w 2-metoksy-4-anilinochinazolinę o t. t. 198—200°.

### Część doświadczalna

N<sup>2</sup>, N<sup>4</sup>, N<sup>6</sup>-trójfenylomelamina (2,4,6-trój-anilino-1,3,5-triazyna).

1) Otrzymanie z acetamidu, olejku fenylogorczyzycznego i aniliny.

6 g acetamidu, 6 g aniliny i 10 g olejku fenylogorczyzycznego ogrzewa się na łaźni olejowej przez 4 godziny w temperaturze 200—220°. Po lekkim ostudzeniu dodaje się 15 ml etanolu i 5 ml stęż. kwasu solnego.

Otrzymuje się mieszaninę dwu związków, które rozdziela się przez kilkakrotną krystalizację z etanolu.

I. substancja łatwiej rozpuszczalna w etanolu jest chlorowodorkiem trójfenylomelaminy. Igły o t. t. 255—257°.

II. substancja trudniej rozpuszczalna w etanolu jest chlorowodorkiem 2,4-dwu-anilinochinazoliny. Igły z kw. octowego o t. t. 317°.

W celu uzyskania wolnej trójfenylomelaminy, jej chlorowodorek gotuje się przez kilka minut w roztworze rozcieńczonego kwaśnego węgla sodowego. Osad przekształca się z etanolu. Bezbarwne igły o t. t. 224—225°.

2) Otrzymanie z N-fenyl-N'-acetylotiomocznika.

12,5 g N-fenyl-N'-acetylotiomocznika i 7 g aniliny ogrzewa się na łaźni olejowej przez 4 godziny w temperaturze 200—220°. Produkt reakcji po lekkim ostudzeniu zalewa się 15 ml etanolu i po odsączeniu wydzielonego osadu, przekształca się go z etanolu. Igły o t. t. 224—225°. Wydajność 4 g.

Analiza: C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>. Oblicz. C 71,16% H 5,12% N 23,71%

Znalez. C 70,86% H 4,89% N 23,79%



Chlorowodorek  $C_{21}H_{18}N_6 \cdot HCl$  tworzy się przez działanie stęż. kwasem solnym na roztwór trójfenylomelaminy w etanolu. Igły z etanolu o t. t. 255—257°.

Analiza:  $C_{21}H_{19}N_6Cl$ . Oblicz. N 21,50%. Znal. N 21,85%.

Pikrynian  $C_{21}H_{18}N_6 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  otrzymuje się przez ogrzewanie równomolarnych ilości trójfenylomelaminy i kwasu pikrynowego w roztworze alkoholowym. Żółte igły z kwasu octowego o t. t. 242° z rozkł.

Analiza:  $C_{27}H_{21}N_9O_7$ . Oblicz. N 21,66%. Znal. N 21,64%.

Zmydlanie trójfenylomelaminy do kwasu cyjanurowego.

2 g chlorowodoru trójfenylomelaminy i 7 g KOH w 12 ml etanolu grzeje się w autoklawie w 135—140° przez 6 godzin. Produkt zmydlenia rozpuszcza się w wodzie i po przesączeniu wytrąca kwasem solnym. Wydziela się krystaliczny osad trudno rozpuszczalny w organicznych rozpuszczalnikach.

Analiza:  $C_3H_3O_3N_3$ . Oblicz. N 32,55%. Znal. N 31,98%.

#### 2,4-dwuaniłinochinazolina.

(współpracownik Bożena Dąbrowska)

Otrzymanie z acetamidu i olejku fenylogorczyznego.

Mieszanie 20 g olejku fenylogorczyznego i 8 g acetamidu ogrzewa się przez 1 godzinę w temp. 200°. Następnie dodaje się 25 g olejku fenylogorczyznego i stapia przez dalsze 2 godziny w temp. 220°.

Po ostudzeniu wylewa się produkt kondensacji do małej ilości etanolu i zadaje stęż. kw. solnym. Wydzielony chlorowodorek 2,4-dwuaniłinochinazoliny po odsączeniu krystalizuje się z kwasu octowego. Igły o t. t. 317°. Wydajność 9 g.

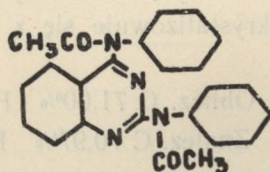
Analiza:  $C_{20}H_{17}N_4Cl$ . Oblicz. N 16,06%. Znal. N 16,20%.

Wolną zasadę 2,4-dwuaniłinochinazoliny uzyskuje się przez ogrzewanie czystego chlorowodoru 2,4-dwuaniłinochinazoliny z rozcieńczonym roztworem kwaśnego węgla sodowego. Sześcioboczne płytki z rozcieńzonego etanolu o t. t. 152°.

Analiza:  $C_{20}H_{16}N_4$ . Oblicz. C 76,86% H 5,16% N 17,92%

Znalez. C 76,87% H 5,60% N 17,60%

#### 2,4-dwuacetyldwuaniłinochinazolina





1 g 2,4-dwuaniłinochinazoliny ogrzewa się z 10 ml bezwodnika kwasu octowego przez jedną godzinę. Po oziębieniu produkt acetylowania wylewa się do wody i zobojętnia  $\text{NaHCO}_3$ . Wydzielony osad po odsączeniu przekryształizowuje się z etanolu. Płytki o t. t. 148—150°

Analiza:  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2$ . Oblicz. C 72,52% H 5,32% N 14,10%

Znalez. C 72,65% H 4,91% N 14,19%

#### 2,4-acetyłodwuaniłinochinazolina

1 g chlorowodoru 2,4-dwuaniłinochinazoliny zadaje się 10 ml bezwodnika kw. octowego i na gorąco taką ilość kw. octowego lod. aby cały chlorowodorek przeszedł do roztworu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez pół godziny. Po oziębieniu produkt acetylowania wylewa się do wody i zadaje rozcieńczonym roztworem KOH do reakcji słabo alkalicznej. Wydzielony osad odsącza się i kryształizuje z etanolu. Słupki o t. t. 192°.

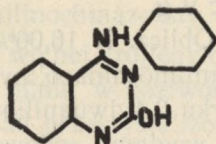
Analiza:  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ . Oblicz. C 74,64% H 4,80% N 15,76%

Znalez. C 74,37% H 5,25% N 15,88%

Azotan 2,4-dwuaniłinochinazoliny  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$  otrzymuje się przez ogrzewanie 2,4-dwuaniłinochinazoliny z rozcieńczonym kwasem azotowym w roztworze alkoholowym. Uzyskany osad przekryształizowany z kw. octowego tworzy bezbarwne igły o t. t. 209° z rozkł.

Analiza:  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$ . Oblicz. N 18,65% Znal. N 18,25%

#### 4-Anilino-2-hydroksychinazolina



8 g chlorowodoru 2,4-dwuaniłinochinazoliny, 40 g KOH i 56 ml etanolu ogrzewa się w autoklawie przez 4 godziny w temperaturze 130°. Produkt zmydlenia po rozcieńczeniu wodą i odsączeniu od zanieczyszczeń zadaje się kwasem solnym do reakcji obojętnej i wydzielony osad po odsączeniu przekryształizowuje się z etanolu. Cienkie długie igły o t. t. 252—254°.

Analiza:  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ . Oblicz. C 71,00% H 4,67% N 17,67%

Znalez. C 70,97% H 4,80% N 18,23%



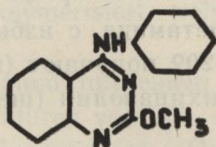
Chlorowodorek 4-anilino-2-hydroksychinazoliny.  $C_{14}H_{11}ON_3 \cdot HCl$ .  
Otrzymuje się przez zadanie 4-anilino-2-hydroksychinazoliny 15% kw. solnym i ogrzaniem do zagotowania. Po odsączeniu na gorąco wydzieła się krystaliczny produkt w postaci podłużnych blaszek o t. t. 256—257°.

Analiza:  $C_{14}H_{12}ON_3Cl$ . Oblicz. N 15,38% Znal. N 15,38%

Pikrynian 4 - anilino - 2 - hydroksychinazoliny.  $C_{14}H_{11}ON_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  otrzymuje się gdy roztwór 4-anilino-2-hydroksychinazoliny w etanolu zada się obliczoną ilością kw. pikrynowego w etanolu. Romby z alkoholu o t. t. 262° z rozkładem.

Analiza:  $C_{20}H_{14}O_8N_6$ . Oblicz. N 18,02%. Znal. N 17,79%.

4-anilino-2-metoksychinazolina.



1 g 2-hydroksy-4-anilinochinazoliny rozpuszcza się w 20 ml 15% KOH, następnie zadaje siarczanem dwumetylowym w nadmiarze. Mieszankę ogrzewa się do słabego wrzenia przez 20 minut. Po oziębieniu i odsączeniu wydzielonego osadu, przekrystalizowuje się go z etanolu. Bezbarwne sześcioboczne blaszki o t. t. 198—200°.

Analiza:  $C_{15}H_{13}ON_3$ . Oblicz. N 16,73%. Znal. N 16,71%.

#### L I T E R A T U R A

1. Hofmann A. W. — B. 18, 3217.
2. Dymek W. — Ann. Univ. M. C. Skłodowska. Vol. VI, 25.
3. Lange N. A. i Sheibley F. E. — J. Am. Chem. Soc. 53, 3867.
4. Dymek W., Malicki J., Waksmundzka A. — Ann. Univ. M. C. Skłodowska. Vol. VIII, 65.
5. Lange N. A. i Sheibley F. E. — J. Am. Chem. Soc. 54, 1944.



## РЕЗЮМЕ

При нагревании ацетамида с анилином и фенилгорчичным маслом при 200—220° получено в качестве основных продуктов реакции трифенилмеламин и 2,4-дианилинхиназолин, кроме небольшого количества ацетанилида. Авторы считают, что сначала ацетамид и фенилгорчичное масло образуют N-фенил-N'-ацетилтиомочевину, которая при повышенной температуре и в присутствии анилина распадается на фенилцианамид, который в свою очередь полимеризуется на трифенилмеламин (т. пл. 225°).

При конденсации ацетамида с избытком фенилгорчичного масла (1:2 M) при 200—220° получают (кроме ацетамида) главным образом 2,4-дианилинхиназолин (шестиугольные пластинки с т. пл. 152°).

Авторы считают, что соединение это образуется следующим образом: N-фенил-N'-ацетилтиомочевина распадается на анилин и метилизоцианат.

Образованный анилин реагирует с другой молекулой N-фенил-N'-ацетилтиомочевины образуя фенилтиомочевину, которая с анилином и фенилгорчичным маслом, через промежуточный продукт -N,N'-дифенилгуанидин, превращается в 2,4-дианилинхиназолин.

Это основание частично гидролизировано при 130° в спиртном растворе едкого кали и под давлением, превращается в 2-окси-4-анилинхиназолин (иглы с т. пл. 256°; т. пл. пикрата 262° с разл., т. пл. солянокислого 2-окси-4-анилинхиназолина 256-57°).

При обработке 2-окси-4-анилинхиназолина диметилсульфатом в разбавленном растворе едкого калия получают 2-метокси-4-анилинхиназолин (т. пл. 198—200°).



## ZUSAMMENFASSUNG

Wird Acetamid mit Anilin und Phenylsenföl bis 200—220° erhitzt so erhält man N<sup>2</sup>, N<sup>4</sup>, N<sup>6</sup>-Triphenylmelamin, und 2,4-Dianilinochinazolin, neben geringen Mengen von Acetanilid.

Die Entstehung dieser Verbindungen erklären die Verfasser wie folgt:

Im ersten Stadium der Reaktion entsteht aus Acetamid und Phenylsenföl N-Phenyl-N'-acetylthioharnstoff, welcher bei erhöhter Temperatur und in Anwesenheit von Anilin sich in Phenylcyanamid umwandelt. Diese Verbindung polymerisiert weiter zu Triphenylmelamin (F. 225°).

Kondensiert man Acetamid mit einem Überschuss von Phenylsenföl (M: 2M) bei Temperaturen von 200—220° so bildet sich neben Acetanilid, 2,4-Dianilinochinazolin als Hauptprodukt (sechsstellige Plättchen F. 152°). Diese Verbindung entsteht vermutlich durch den Zerfall des N-Phenyl-N'-acetylthioharnstoff zu Anilin und Methylisocyanat. Das Anilin reagiert weiter mit dem zweiten Molekül des N-Phenyl-N'-acetylthioharnstoff und ergibt Phenylthioharnstoff, welcher mit Anilin und Phenylsenföl über N, N'-Diphenylguanidin sich schliesslich in 2,4-Dianilinochinazolin umlagert.

Wird diese Base einer partiellen Druckhydrolyse mit alkoholischer Kalilauge (130°) unterworfen, so wandelt sie sich in 2-Hydroxy-4-anilinochinazolin um (F. 252—254°). Pikrat (F. 262° u. Zers.), Chlorhydrat (F. 256—257°). Diese Base gibt mit Dimethylsulfat 4-anilino-2-methoxychinazolin (F. 198—200°).



