

## Synthèse des 5- et 7-trifluorométhyl-quinoléines

En soumettant la *m*-trifluorotoluidine à la réaction de Skraup, nous avons obtenu un mélange des 5- et 7-trifluorométhyl-quinoléines. Le dérivé 5 fond à  $-70^{\circ}\text{C}$  et bout à  $223,8^{\circ}\text{C}$  sous 762 mm. Le dérivé 7 fond à  $66^{\circ}\text{C}$  et bout à  $236,6^{\circ}\text{C}$  sous 762 mm. L'analyse thermique a permis de déterminer le % des dérivés 5 et 7 dans le produit de la réaction; ce mélange contient 33,6% de dérivé 5, tandis que dans la synthèse des méthyl-quinoléines, à partir de *m*-toluidine, par la même méthode, on trouve seulement 20% de 5-méthylquinoléine<sup>1</sup>. Ceci semble indiquer que l'empêchement stérique causé par le groupement  $\text{CH}_3$  est plus considérable que celui dû au groupe  $\text{CF}_3$ . Ces quinoléines sont hydrolysées en acides quinoléine-carboxyliques correspondants, par chauffage avec l'acide bromhydrique en tube scellé.

L'introduction du fluor dans la quinoléine augmente d'une manière considérable la résistance à l'oxydation, comme chez les autres dérivés fluorés<sup>2</sup>. Ainsi, pour oxyder 9 g de méthylquinoléine par le permanganate en milieu alcalin, il faut 8 à 9 heures, tandis que plusieurs jours sont nécessaires pour oxyder dans les mêmes conditions une quantité équivalente de trifluorométhyl-quinoléine.

Nous avons également préparé la 7-trifluorométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine, p. f.  $33,5^{\circ}\text{C}$ , p. éb.  $256,5^{\circ}\text{C}$  sous 758 mm, de même que l'iodoéthylate de la 7-trifluorométhylquinoléine, p. f.  $220^{\circ}\text{C}$ . Ce iodoéthylate a été transformé en bleu de quinaldine par condensation à chaud avec l'iodoéthylate de quinaldine et le formol, en présence de soude caustique.

Nous avons enfin comparé les constantes d'ionisation des 5- et 7-trifluorométhyl-quinoléines à celles des quinoléines correspondantes. Les données de la littérature concernant ces dernières étant incertaines<sup>1,3</sup>, nous avons également déterminé les constantes d'ionisation de la quinoléine elle-même et de la 7-méthylquinoléine.

Les valeurs que nous avons déterminées avec une électrode à quinhydrone concordent parfaitement avec celles obtenues par JANTZEN<sup>1</sup>.

	F. E.	$p_H$	K
Quinoléine . . . . .	0,2456	3,51	$1,05 \cdot 10^{-9}$
7-Méthylquinoléine . .	0,2382	3,64	$1,91 \cdot 10^{-9}$
7-Trifluorométhyl-quinoléine . . . . .	0,3006	2,58	$1,44 \cdot 10^{-11}$
5-Trifluorométhyl-quinoléine . . . . .	0,3026	2,55	$1,26 \cdot 10^{-11}$
	FELSING et BIGGS	JANTZEN	
Quinoléine . . . . .	$0,63 \cdot 10^{-9}$		$1,1 \cdot 10^{-9}$
7-Méthylquinoléine . .	$1,20 \cdot 10^{-9}$		$1,8 \cdot 10^{-9}$

E. POUTERMAN et A. GIRARDET

Laboratoire de chimie générale, Université de Gand, et Ecole de pharmacie, Université de Lausanne, le 17 novembre 1946.

Nous remercions M. le Prof. GOUBAU, de l'Université de Gand, pour le trifluorure d'antimoine.

<sup>1</sup> JANTZEN, Dechema Monographien (Berlin) 48 (1932).

<sup>2</sup> GONZE, Bull. Soc. chim. Belg. 43, 504 (1934).

<sup>3</sup> FELSING et BIGGS, J. amer. chem. Soc. 55, 3624 (1933).

## Summary

Starting from *m*-trifluorotoluidine, we have prepared both the 5- and 7-trifluoroquinolines. These are the first fluorinated quinolines ever prepared, where fluorine is in the side chain.

Their physical and chemical properties are described; the introduction of the trifluoromethyl group in the molecule of quinoline increases its stability and greatly diminishes the constant of ionization.

## Etude du remplacement catalytique du brome par l'hydrogène en présence du Ni-Raney

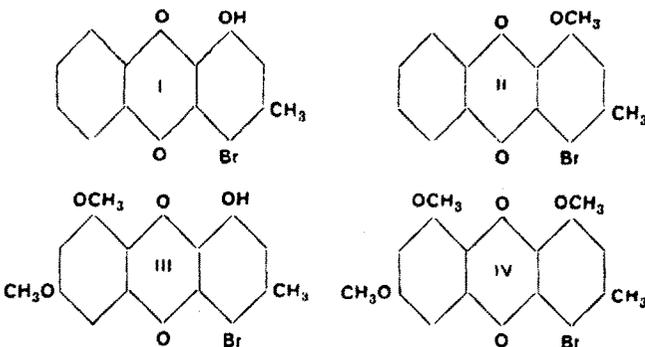
L'action de l'hydrogène en présence de Ni-Raney sur les composés halogénés aromatiques a retenu l'attention de nombre d'auteurs. WINANS<sup>1</sup> décrit l'expérience sur le nitro-benzène chloré, mais vu qu'il est plus facile de réduire la fonction nitro de la chaîne latérale que de substituer l'hydrogène au brome, il obtient de la chloro-aniline. PATY<sup>2</sup> et ANGLADE<sup>3</sup> réussissent le remplacement par de l'hydrogène du halogène fixé sur le noyau benzénique, tout en indiquant que le travail sous pression provoque une résinification et qu'une température élevée risquerait de réduire le noyau.

Nous nous sommes proposé d'étudier d'une manière plus détaillée la débromuration de quelques dérivés anthraquinoniques en présence du Ni-Raney, cette réaction présentant un intérêt aussi bien du point de vue théorique que du point de vue synthétique.

Tout d'abord nous avons constaté que si la déhalogénéation est assez rapide dans le cas du *p*-bromo-*m*-crésol, elle l'est beaucoup moins pour le produit méthylé (le groupe méthoxy est en position para par rapport au brome). Pour le di-bromo-métacrésol méthylé l'atome de brome fixé en ortho par rapport au groupe méthoxy est le premier enlevé, aussi rapidement que celui du mono-bromo-métacrésol.

Cette constatation faite, nous avons choisi les quatre corps ci-dessous pour suivre la marche de la réaction sous l'influence de la pression, de la température et de la nature du substituant, en tenant compte de sa position par rapport au groupe à réduire.

- I. 1-oxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.
- II. 1-méthoxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.
- III. 1-oxy-6,8-diméthoxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.
- IV. 1,6,8-triméthoxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.



<sup>1</sup> WINANS, Amer. Soc. 61, 3564 (1939).

<sup>2</sup> PATY, Bull. Soc. France 5, 1600 (1939).

<sup>3</sup> ANGLADE, Bull. Soc. France 6, 473 (1939).