

REAKCJE NITROPARAFINÓW V. REAKCJE PIERWSZO- I DRUGO-RZĘDOWYCH NITROPARAFINÓW Z KETENEM ORAZ Z BEZWODNIKIEM OCTOWYM

Tadeusz URBĄŃSKI i Wanda GURZYŃSKA

Stwierdzono, że 1-nitropropan daje z ketenem kwas acetylo-propionohydroksamowy, podczas gdy użycie bezwodnika octowego prowadzi do trójacetylohydroksylaminy. 2-nitro-propan daje zarówno z ketenem jak z bezwodnikiem octowym acetylo-aci-2-nitropropan.

Nitroparafiny pierwszorzędowe

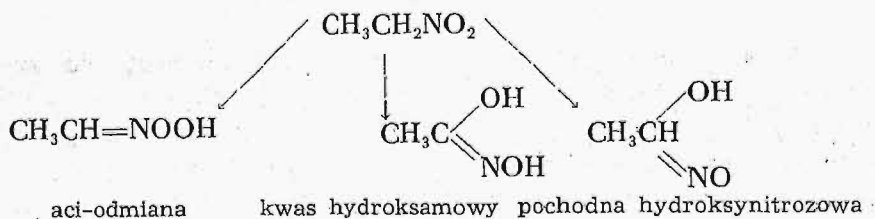
Preibisch w 1873 r. zauważył¹⁾, że nitrometan rozkłada się pod wpływem kwasu siarkowego dając hydroksylaminę. Victor Meyer²⁾ stwierdził, że pierwszorzędowe nitroparafiny mogą pod wpływem silnych kwasów hydrolizować się na hydroksylaminę i kwas tłuszczowy w myśl równania:



Obydwa te fakty znajdują wytłumaczenie w teorii Bambergera i Rüsta³⁾, którzy podają, że nitroparafiny pierwszorzędowe izomeryzują się na kwasy hydroksamowe, a te mogą ulec dalszemu rozszczepieniu na kwas karboksylowy i hydroksylaminę. Istotnie autorzy przez ostrożną hydrolizę p-nitrofenylo-nitro-metanu kwasem siarkowym wyodrębnili kwas p-nitro-benzohydroksamowy.

Z mniejszą wydajnością otrzymali oni kwas benzohydroksamowy z fenylo-nitro-metanu.

Ci sami autorzy tłumaczą przemijającą barwę błękitną powstającą pod wpływem zakwaszenia alkalicznego roztworu pierwszorzędowego nitroparafinu tworzeniem się nietrwałego związku hydroksynitrozowego, np.:

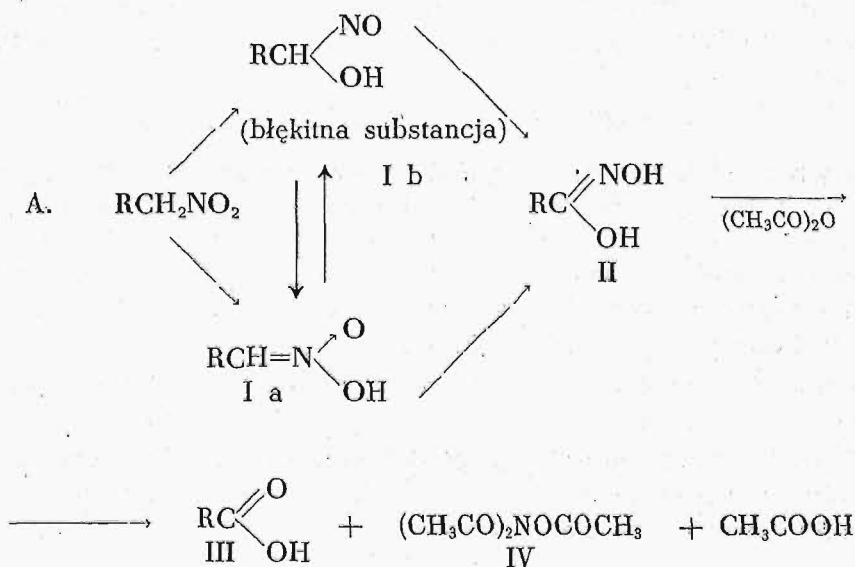


Dalsze eksperymentalne dowody izomeryzacji nitroparafinów pierwszorzędowych na kwasy hydroksamowe podaje Nenitzescu i Isacescu⁴), Junell⁵), Lippincott i Hass⁶).

Turski proponuje użycie pierwszorzędowych nitroparafinów⁷) jako środka aminującego (zamiast hydroksylaminy). Mechanizm tego aminowania polega niewątpliwie na izomeryzacji nitroparafinów na kwasy hydroksamowe pod wpływem kwasu siarkowego. Kwasy hydroksamowe następnie hydrolizują się na hydroksylaminę, która działa aminująco w obecności stężonego kwasu siarkowego i katalizatorów (np. FeSO_4 , V_2O_5).

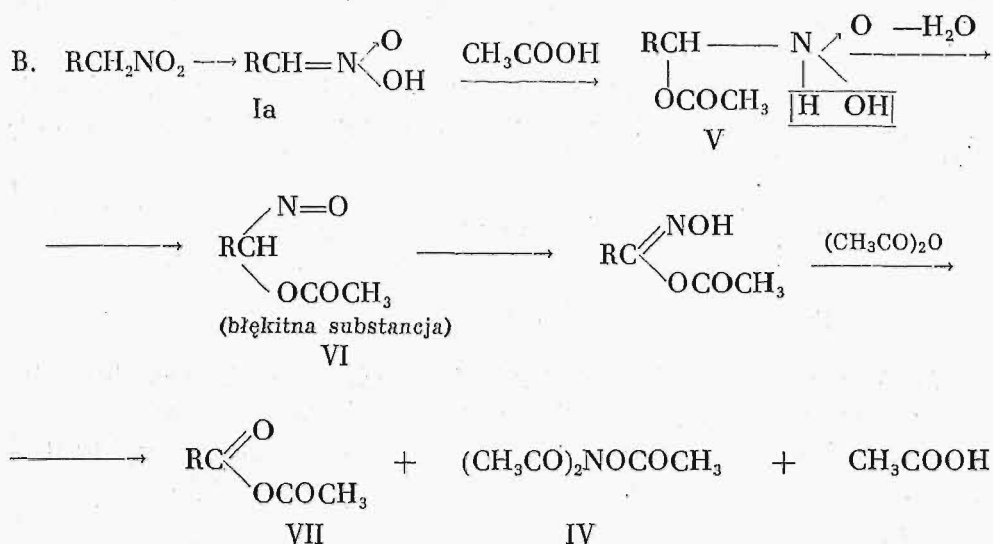
Wreszcie jeden z autorów pracy niniejszej stwierdził, że nitroparafiny pierwszorzędowe ogrzewane z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodu ulegają reakcjom, które ostatecznie prowadzą do powstania ONN-trójacetylohydroksylaminy.

Autor proponuje dwa schematy przekształceń:



W schemacie tym mamy migrację tlenu od azotu do węgla przy przejściu do postaci hydroksynitrozowej (Ib-błękitnej) oraz z aci-odmiany (Ia) do odmiany hydroksamowej (II). Przykłady takiej migracji są wprawdzie znane, ale bardzo nieliczne (np. przekształcenie się o-nitrobenzaldehydu w kwas o-nitrobenzoesowy⁹). Dlatego też można dopuścić sche-

mat (B), podobny do schematu podanego wcześniej przez Nenitzescu i Isacescu⁴), w którym tej migracji nie ma:



Fenylonitrometan daje w tej reakcji jako jeden z produktów kwas benzoesowy (a więc produkt III), a nie bezwodnik mieszany acetylobenzoesowy (produkt VII). Oczywiście możemy przypuścić możliwość dalszego przekształcenia takiego bezwodnika z kwasem octowym, obecnym w produktach reakcji:



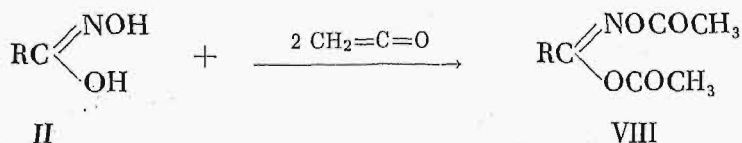
Wytwarzałyby się więc ostatecznie kwas benzoesowy i bezwodnik octowy, co jest zgodne z doświadczeniem.

Nie mniej jednak schemat (A) wydaje się słuszniejszy.

W pracy niniejszej kontynuowano badania, stosując keten zamiast bezwodnika octowego. W tym celu przez 1-nitropropan z zawieszonym w nim bezwodnym octanem sodu przepuszczano gazowy keten wytwarzany w znany sposób przez pirolizę acetonu. Reakcja zaczyna się dopiero po ogrzaniu 1-nitropropanu do temperatury zbliżonej do temperatury wrzenia. Wkrótce po rozpoczęciu się reakcji mieszanina staje się zieloną, a destylat — błękitny, prawdopodobnie wskutek występowania związku nitrozowego. Następnie roztwór staje się brunatny. Reakcję przerywano z chwilą, gdy destylat przestawał mieć barwę błękitną.

Reakcja 1-nitropropanu z ketenem wymaga do swego zakończenia znacznie dłuższego czasu, niż czas poprzednio ustalony dla bezwodnika octowego (60 — 65 min. w reakcji z ketenem i 30 — 35 min. w reakcji z bezwodnikiem octowym).

Okazało się, że produkt reakcji jest inny, niż przy użyciu bezwodnika octowego, a mianowicie tworzy się kwas dwuacetylo-propiono-hydroksamowy (VIII):

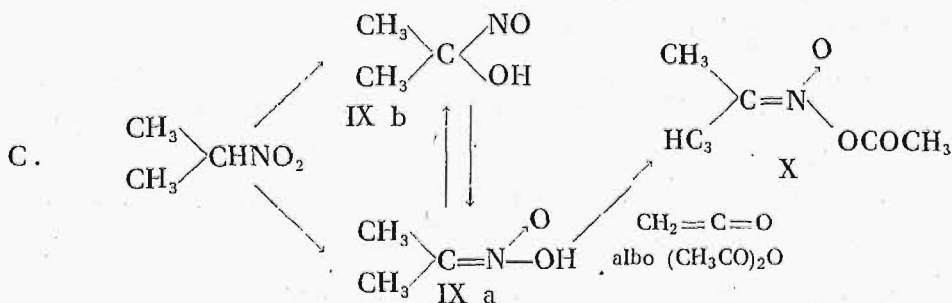


Zatym działanie ketenu jest mniej energiczne niż bezwodnika octowego i nie powoduje rozszczepienia kwasu hydroksamowego.

Wydajność wynosi ok. 12% w obliczeniu na przereagowany 1-nitropropan, podczas gdy bezwodnik octowy daje do 75% wydajności.

Nitroparafiny drugorzędowe

Zbadano tu drugorzędowy nitropropan. Przebieg reakcji jest podobny do przebiegu reakcji 1-nitropropanu; przejściowo tworzy się lotna substancja barwy błękitnej, prawdopodobnie związek nitrozowy (IXb):



Ostatecznie tworzy się O-acetylowana pochodna aci-2-nitropropanu (X), czyli mieszany bezwodnik dwóch kwasów: aci-nitropropanu i kwasu octowego.

Acetylowanie przeprowadzono ketenem i bezwodnikiem octowym i w obu przypadkach uzyskano jeden i ten sam produkt (X). Wydajność wyniosła w przypadku zastosowania ketenu około 16% teoretycznej (w obliczeniu na przereagowany 2-nitropropan), a w przypadku użycia bezwodnika octowego — 27,5% teoretycznej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie ketenu. Keten przyrządzano przez pirolizę acetonu w rurze szklanej, wypełnionej kawałkami porcelany, w temperaturze 660 — 670°¹⁰). Aceton wprowadzano do rury reakcyjnej z szybkością 4 ml/min. Uzyskiwano keten z wydajnością ok. 15% teoretycznej, czyli ze 100 ml acetonu otrzymywano ok. 8,6 g ketenu.

Reakcja 1-nitropropanu z ketenem.

10 g 1-nitropropanu mieszano z bezwodnym octanem sodu (5 g) i zawieszinę umieszczano w naczyniu, do którego wprowadzano strumień ketenu przez bełkotkę z porowatej masy szklanej. Przez pierwsze 10 min. keten przepuszczano bez podgrzewania mieszaniny reakcyjnej. Następnie mieszaninę ogrzewano palnikiem do 100 — 110°. Po wprowadzeniu ok. 8,5 g ketenu ciecz zabarwiała się na kolor jasnozielony, a część substancji która wydestylowała się z reaktora i skraplała się w następnym naczyniu, miała barwę jasnoblękitną. Po wprowadzeniu dalszych ok. 4,5 g ketenu ciecz zabarwiała się na ciemnobrązowo, a destylat przybierał barwę intensywnie błękitną. W tym etapie reakcja ma przebieg dosyć burzliwy. Po wprowadzeniu dalszych ok. 17 g ketenu destylat stawał się bezbarwny. W tym momencie reakcję przerywano. Octan sodu w znacznej części przechodził do roztworu.

Z mieszaniny produktów w reaktorze oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem nieprzereagowany nitropropan (ok. 5 g). Pozostałość stałą barwy jasnobrunatnej ekstrahowano kilkakrotnie eterem. Ciemnobrunatny kwaśny ekstrakt zobojętniano nasyconym wodnym roztworem węglanu sodu, przemywano wodą (co bardzo rozjaśniało barwę ekstraktu) i suszono nad bezwodnym siarczanem sodu. Po odpędzeniu eteru pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem: 122 — 123°/19 mm Hg. Wydajność 1,10 — 1,23 g (około 12% teorii w obliczeniu na przereagowany nitropropan) **kwasu dwuacetylo-propiono-hydroksamowego (N-propionylo-NO-dwuacetylo-hydroksylaminy).**

Jest to ciecz oleista, bezbarwna, nierozpuszczalna w zimnej wodzie, łatwo rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych i gorącej wodzie. Refrakcja — $n_D = 1.4354$. Temp. wrzenia: 125°/22 mm Hg, 118°/15

Analiza — znaleziono: C 48,2%; H 6,6%; N 8,2%.

Dla wzoru $C_7H_{11}O_4N$ obliczono: C 48,5%; H 6,4%; N 8,1%.

Reakcja 2-nitropropanu z ketenem.

25 g 2-nitropropanu zmieszano z 8 g bezwodnego octanu sodu i przez zawieszinę przepuszczano keten, jak w poprzedniej reakcji. Po 10 min. przepuszczania ketenu na zimno zaczęto podgrzewać całość, podnosząc temperaturę do 70 — 80°. Stopniowo ciecz przybierała barwę zieloną, a pod koniec ciemnobrązową. Po wprowadzeniu ok. 4 g ketenu destylat

stawał się błękitny. Odbarwienie się destylatu i zakończenie reakcji następowało po wprowadzeniu dalszych około 12 g ketenu. Octan sodu nie ulegał rozpuszczeniu.

Z mieszaniny produktów w reaktorze oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem nieprzereagowany nitropropan (ok. 13 g). Pozostałość po odpędzeniu lotnych części ekstrahowano kilkakrotnie eterem. Brunatny kwaśny ekstrakt zobojętniano roztworem węglanu sodu, a następnie prze-mywano wodą. Wymywanie rozjaśniało barwę ekstraktu. Po wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem sodu eter odpędzano i pozostałość destylo-wano pod zmniejszonym ciśnieniem w 80 — 81°/20 mm Hg. Wydajność — 2,96 — 2,98 g (około 16% teorii w obliczeniu na przereagowany nitro-propan) **mieszanego bezwodnika kwasu octowego i aci-odmiany 2-nitro-propanu (O-acetylo-aci-2-nitropropanu)**.

Jest to ciecz oleista, o ostrym, drażniącym zapachu, nierozpuszczalna w zimnej wodzie, rozpuszczalna w wodzie gorącej i rozpuszczalnikach organicznych. Refrakcja $n_D^{20} = 1.4185$. Temp. wrzenia 134°, 81 — 82°/22 mm Hg, 77 — 78°/17 mm Hg.

Analiza — znaleziono: C 45,6%; H 6,8%; N 10,75%.

Dla wzoru $C_5H_9O_3N$ obliczono: C 45,8%; H 6,9%; N 10,7%.

Reakcja 2-nitropropanu z bezwodnikiem octowym

8,9 g 2-nitropropanu rozpuszczono w bezwodniku octowym (25 ml) i dodano bezwodnego octanu sodu (5 g). Mieszaninę podgrzano małym płomieniem pod chłodnicą zwrotną. Nastąpiła po chwili samorzutną bu-rzliwa reakcja. Roztwór stał się zielony, a destylat przybrał barwę błę-kitną. Po uspokojeniu się reakcji mieszaninę ogrzewano do lekkiego wrze-nia do chwili, gdy destylat stał się bezbarwny (około 20 min.). W tym momencie reakcję przerywano. Z mieszaniny oddestylowano pod zmniej-szonym ciśnieniem nadmiar bezwodnika octowego i wytworzony kwas octowy. Stałą pozostałość ekstrahowano eterem. Wyciąg eterowy zobo-jętniano roztworem węglanu sodu, następnie wodą i suszono nad siar-czanem sodu. Przemywanie ekstraktu powodowało jego przejaśnienie.

Po odpędzeniu eteru pozostałość destylowano pod zmniejszonym ci-śnieniem zbierając frakcję wrzącą w 80—82°/20 mm Hg. Wydajność 3,6 g (27,5% teorii) produktu identycznego z otrzymanym w poprzedniej reakcji. Analiza — znaleziono: C 45,8%; H 6,9%; N 10,7%.

Hydroliza O-acetylo-aci-2-nitropropanu

O-acetylo-aci-2-nitropropan zmieszano z 25% roztworem wodorotlen-ku sodu i całość odparowano do sucha na łaźni wodnej. Pozostałość zada-no eterem, zakwaszono stężonym kwasem siarkowym. Warstwę eterową zdekantowano, eter oddestylowano. Pozostałość zidentyfikowano, jako kwas octowy.

Streszczenie

1-nitropropan reaguje dość energicznie z ketenem w obecności bezwodnego octanu sodu. Prawdopodobnie reakcja przebiega w ten sposób, że 1-nitropropan izomeryzuje się najpierw do związku hydroksynitrozowego i aci-postaci, a następnie do kwasu propiono-hydroksamowego. Ten ostatni acetyluje się do kwasu NO-dwuacetylo-propiono-hydroksamowego.

Reakcja acetylowania ketenem różni się zatem od reakcji acetylowania bezwodnikiem octowym. Bezwodnik octowy według pracy wcześniejszej⁸⁾ działa energiczniej, powodując rozszczepienie kwasu propiono-hydroksamowego z oderwaniem grupy propionylowej (w postaci kwasu propionowego) i utworzeniem trójacetylowej pochodnej hydroksylaminy.

2-nitropropan acetylowany zarówno ketenem, jak i bezwodnikiem octowym w obecności bezwodnego octanu sodu daje jeden i ten sam produkt — O-acetylo-aci-2-nitropropan, który można rozpatrywać jako mieszaną bezwodnik — kwasu octowego i aci-2-nitropropanu.

Warszawa — Politechnika
Zakład Technologii Organicznej II

Otrzymano 4. I. 1951.

LITERATURA CYTOWANA:

1. Preibisch., *J. Prakt. Chem.* (2), 7, 480 (1873).
2. Meyer V., *Ber.* 8, 29 (1875); *Ann.* 180, 163 (1876).
3. Bamberger E., Rust E., *Ber.* 35, 45 (1902).
4. Nenitzescu C.D. i Isacescu D.A., *Bull. Soc. Chim. Roumanie*, 14, 53 (1932).
5. Junell R., *Arkiv Kemi, Min., Geol.* B.11, No. 30 (1934).
6. Lippincott S.B., Haas H.B., *Ind. Eng. Chem.* 31, 118 (1939).
7. Turski J.S., *Brit. Pat.* 564 610 (1944), *U. S. Pat.* 2 401 525 (1946).
8. Urbański T., *J. Chem. Soc.* 1949, 705.
9. Ciamician G., Silber R., *Ber.* 34, 2040 (1901); 35, 1080 (1902).
10. Hurd C.D., Cochran P.B., *J. Am. Chem. Soc.* 45, 515 (1923); Hurd C.D., Tallyn W.H., *ibid* 47, 1427 (1925); Hurd C.D., — *Organic Syntheses*, coll. vol. 1, 33 (1941).

REACTIONS OF NITROPARAFFINS. V.
THE REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY
NITROPARAFFINS WITH KETENE AND WITH ACETIC
ANHYDRIDE.

by

Tadeusz URBAŃSKI and Wanda GURZYŃSKA

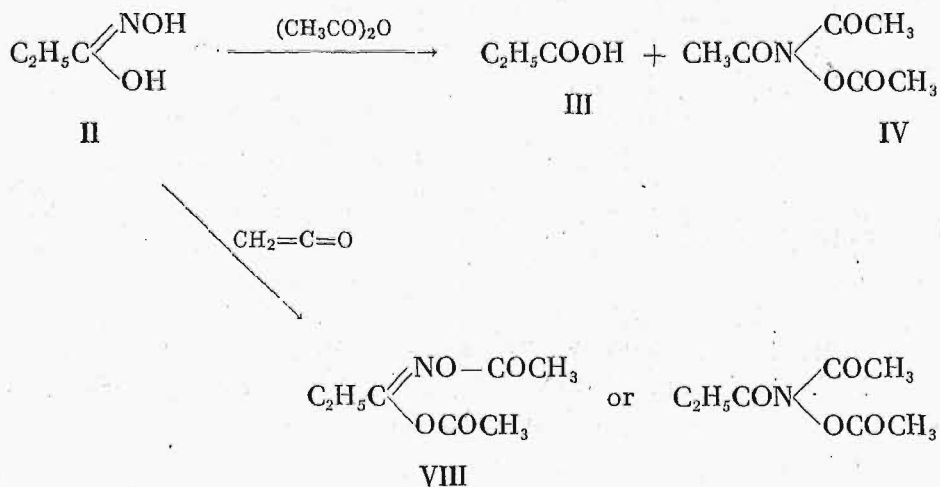
The action of ketene on 1- and 2-nitropropane in presence of anhydrous sodium acetate has been described. This was the continuation of

experiments of one of the authors on the action of acetic anhydride on primary nitroparaffins⁸). It has been now found that 1-nitropropane reacts with ketene in presence of anhydrous sodium acetate less vigorously than with acetic anhydride. Nevertheless, the beginning of the reaction is most likely similar to this suggested previously, when the action of acetic anhydride on primary nitroparaffins was examined (diagram A and B).

The reaction of 1-nitropropane with ketene is accompanied by a change of colour to deep blue. The blue product (probably the hydroxynitroso compound) is volatile. After the reacting mixture was heated to 100—110° for ca. 60 min. the blue colour disappeared. The volatile substances were then distilled off under reduced pressure and the almost solid residue was extracted with ether. The ethereal residue was neutralised with aqueous sodium carbonate and dried over sodium sulphate. The tained (b. p. 125°/22 mm Hg, 118°/15 mm Hg, $n_D^{20} = 1.4354$). pressure.

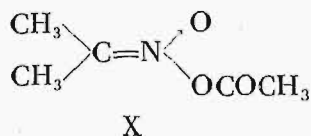
The product — **N-propionyl-NO-diacetyl-hydroxylamine** was obtained (b. p. 125°/2 mm Hg, 118°/15 mm Hg, $n_D^{20} = 1.4354$).

It becomes clear that propionyl-hydroxamic acid (II) formed during the reaction is not subjected to **cleavage** along the bond C = N and to the subsequent acetylation, as in the instance of the reaction with acetic anhydride, but it is simply acetylated with ketene to form the product (VIII):



Secondary nitropropane reacts in the presence of anhydrous sodium acetate at 70—80° with both: acetic anhydride and ketene alike. according

to the diagram (C). **O-acetyl-aci-2-nitropropane (X)**, which can also be considered as mixed anhydride of acetic acid and aci-2-nitropropane, is then formed:



(b. p. 134°, 81—82°/22 mm Hg, 77—78°/17 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4185$).

Department of Technology, Institute of Technology,
Warsaw

