

O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH. XXV. REAKCJE POCHODNYCH 5-NITRO-1,3-DIOKSANÓW. IV. O PRODUKTACH SPRZĘGANIA ZE ZWIĄZKAMI DWUAZONIOWYMI

Zygmunt ECKSTEIN i Tadeusz URBĄŃSKI

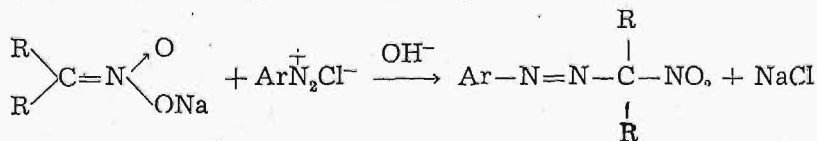
*Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa*

Opisano metodę sprzęgania pochodnych 5-nitro-1,3-dioksanu ze związkami dwuazoniowymi. Związki azowe utworzone w tej reakcji ulegają hydrolizie pod wpływem kwasów mineralnych, tworzą się wtedy pochodne 2-nitro-2-(aryloazo)-1,3-propanodiolu, substancje hamujące rozwój niektórych grzybów. Podano krzywe absorpcji w nadfiolecie niektórych z otrzymanych związków.

Описано метод сочетания производных 5-нитро-1,3-диоксана с диазосоединениями. Полученные азосоединения могут быть гидролизированы неорганическими кислотами с образованием производных 2-нитро-2-(арилазо)-1,3-пропандиола. Эти последние облагают свойством задерживать рост некоторых грибов. Приведены кривые абсорпции ультрафиолета некоторых из изучаемых веществ.

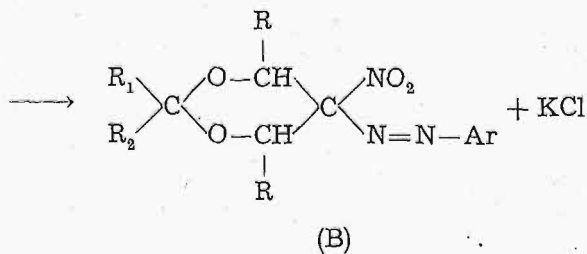
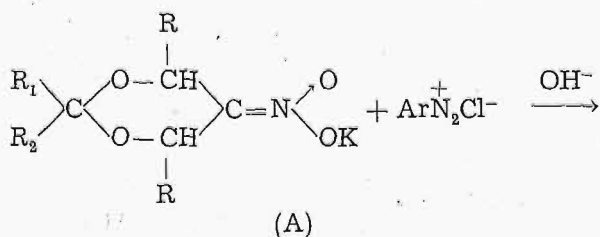
A method of coupling of the derivatives of 5-nitro-1,3-dioxane with diazocompounds is described. Azocompounds thus formed have been subjected to hydrolysis by means of mineral acids and the derivatives of 2-nitro-2-(arylazo)-1,3-propanediol resulted. The latter inhibit the growth of some fungi. Ultraviolet absorption curves of some of the compounds are given.

W dalszym ciągu badań nad reaktywnością cyklicznych acetalu i ketali utworzonych przez zamknięcie układu *m*-dioksanowego działaniem aldehydów i ketonów na nitrodiole, autorzy niniejszej pracy postawili sobie za zadanie zbadać czy reagują one ze związkami dwuazoniowymi. W literaturze opisane są reakcje drugorzędowych nitroparafinów ze związkami dwuazoniowymi w środowisku alkalicznym lub słabo kwaśnym prowadzące do odpowiednich związków azowych:



Związek tego rodzaju otrzymał już Bamberger¹⁾ jako produkt uboczny reakcji chlorku benzenodwuazoniowego z nitrometanem ($R = Ar = C_6H_5$). Typowe związki azowe otrzymali również Meyer i Wertheimer²⁾ działaniem chlorku *p*-nitrobenzenodwuazoniowego na *p*-nitrofenylnitrometan i *o*-nitroacetofenon. Zagadnienie to było następnie badane bardziej szczegółowo przez Feasly i Degeringa³⁾ na przykładzie 2-nitropropanu i 2-nitrobutanu, oraz przez Biena i Degeringa⁴⁾, którzy użyli aminonitrozwiązków jako komponentu biernego do sprzęgania ze związkami dwuazoniowymi. Związki azowe powstałe w wyniku sprzęgania aminonitrozwiązków mogą mieć praktyczne zastosowanie do barwienia włókien zwierzęcych⁵⁾. Badania Gochenoura i Degeringa⁶⁾ wykazały, że związki tego typu można otrzymać również z nitroalkoholi w środowisku słabo kwaśnym wtedy, gdy alkohole te mają jeden wodór aktywny przy węglu związanym z grupą nitrową. Badając reakcje nitroparafinów Lambert i Piggott⁷⁾ oraz Scaife i Wilder-Smith⁸⁾ otrzymali związki azowe działaniem chlorku *p*-nitrobenzenodwuazoniowego na dwunitroparafiny i nitroetery. Tym autorom⁸⁾ udało się wyodrębnić dwie postacie izomeryczne α i β różniące się temperaturą topnienia.

W poprzednich pracach Ecksteina i Urbańskiego⁹⁾ oraz Ecksteina¹⁰⁾ wykazano, że wodór przy węglu związanym z grupą nitrową w 5-nitro-1,3-dioksanach jest ruchliwy i związki te dają reakcję pseudonitrolową typową dla drugorzędowych nitroparafinów. Wyniki niniejszej pracy potwierdzają drugorzędowość tych związków; gdyż udało się obecnie stwierdzić, że pochodne 5-nitro-1,3-dioksanu ulegają sprzęganiu ze zdwuazowanymi aryloaminami w środowisku wodno-alkoholowym w obecności wodorotlenku potasowego:



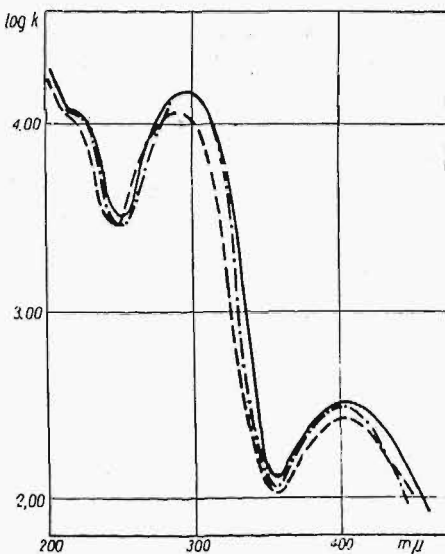
Reakcje sprzęgania prowadzono utrzymując pH roztworu 7,5 — 8,5, w celu zapobieżenia hydrolizie układu *m*-dioksanowego. W przypadku użycia do sprzęgania w środowisku alkalicznym pochodnych 5-nitro-5-hydroksymetylo-1,3-dioksanu stwierdzono, że w tych warunkach powstają związki identyczne z substancjami o budowie (B). Ten fakt wskazuje na to, że pod wpływem środowiska alkalicznego następuje wyeliminowanie grupy hydroksymetylowej jeszcze przed dodaniem odpowiedniego chlorku aryldwuazoniowego. Grupa hydroksymetylowa ulega odszczepieniu w postaci aldehydu mrówkowego. Jest to zgodne z obserwacjami z jednej z poprzednich prac¹⁰⁾. Własności produktów o budowie (B) podano w tablicy 1.

Otrzymane substancje są związkami krystalicznymi o określonych temperaturach topnienia, zabarwione na różne odcienie od koloru żółtego do krwistoczerwonego.

W niektórych przypadkach produkty reakcji udało się rozdzielić przez krystalizację na dwie substancje różniące się postacią krystaliczną, barwą i temperaturą topnienia, mające jednak identyczny skład elementarny. W obu postaciach a i b stwierdzono, że układ *m*-dioksanowy został zachowany, gdyż hydrolizowane rozcieńczonym kwasem solnym dają odpowiedni aldehyd lub keton stosowany do zamknięcia układu *m*-dioksanowego (identyfikowano je jako 2,4-dwunitrofenylohydrazony). Identyeczność budowy tych substancji udowodniono na przykładzie związków (II) i (XVI) przez porównanie ich krzywych absorpcji w nadfiolecie. Na rysunku 1 przedstawiono krzywe absorpcji w zakresie 200—500 m μ dla izomerów substancji (II) wydzielonych z mieszaniny reakcyjnej (krzywe a i b) oraz krzywą absorpcji izomeru o wyższej temperaturze topnienia otrzymanego z diolu typu (C) przez cyklizację benzaldehydem.

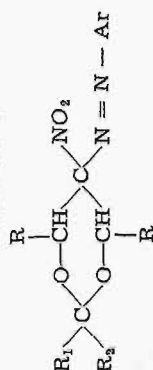
Rysunek 2 przedstawia krzywe absorpcji izomerów związku (XVI) dla produktów wydzielonych z mieszaniny reakcyjnej.

Porównanie krzywych absorpcji izomerów o niższej temperaturze topnienia dla związków (II, XVI i XXI) przedstawia rysunek 3.



Rys. 1. Widmo pochłaniania w ultrafiolecie: IIa —, IIb —•—, IIc —•—•—.

Tablica I



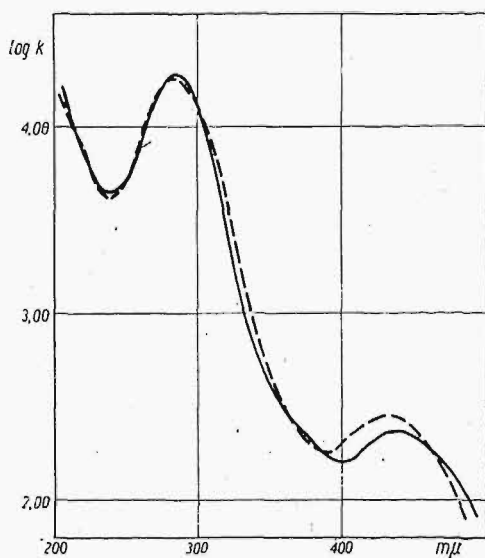
Nr.	Związek Compound				T.t. M.p. (°C)	Wydaj- ność Yield (%)	Obliczono Requires			Otrzymano Found		
	R	R ₁	R ₂	Ar			% C	% H	% N	% C	% H	% N
I	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	107–108,5	59,1			13,4			13,7
II ^a b	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –Cl–p	111,5–113 165–167 (d)	21,6 7,2	55,3	4,1	12,1	55,7 55,6	3,9 4,2	12,25 12,3
	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –NO ₂ –p	146–148 (d)	27,8			15,6			15,6
III	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –CH ₃ –p	125,5–127	58,2			12,8			13,1
IV	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –CH ₃ –p	126,5–128 182–183, (d)	18,2 5,6	66,1	4,7	11,6	66,1 66,3	4,9 4,8	11,65 11,7
V ^a b	H	H	C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₇ –β	145–146	49,9	63,1	5,6	12,3	63,05	5,8	12,5
VI	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	155,5–156,5	66,4			11,2			11,5
VII	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –Cl–p	163–187 (d)	52,4			14,5			14,7
VIII	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –NO ₂ –p	141–142	21,1			11,8			12,1
IX	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –CH ₃ –p	142–143	31,9	67,5	5,4	10,7	67,9	5,3	10,7
X	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₇ –β	187–188 (d)	28,0	51,4	4,0	13,3	51,7	3,9	13,4
XI	CH ₃	H	C ₆ H ₅ – –Cl–p	C ₆ H ₄ –NO ₂ –p	137–138,5	63,4	59,7	5,9	12,7	60,1	6,2	13,0
XII	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –NO ₂ –p	127,5–128,5	18,5	61,3	6,4	11,9	61,5	6,5	12,25
XIII	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ –NO ₂ –p								

d. c. tablicy 1

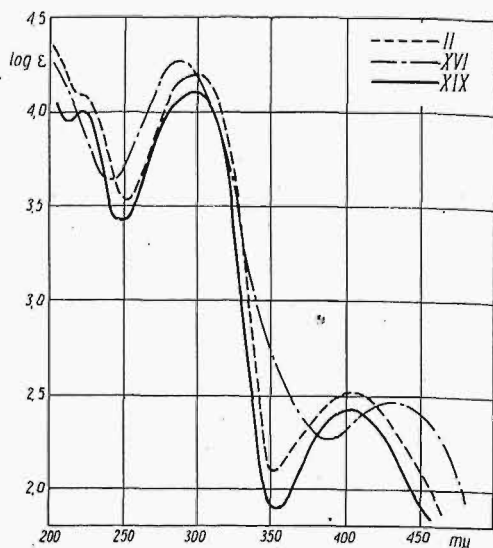
XIV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	99—100,5	20,5	57,3	6,5	14,3	57,9	6,9	14,6
XV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -Cl-p	138,5—140	38,1			12,8			13,1
XVI ^a _b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -NO ₂ -p	120—121 163—164 (d)	11,7 29,6	49,4	5,3	16,5	49,6 50,0	5,4 5,1	16,8 16,7
XVII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₇ -β	112—114	21,0			12,5			12,7
XVIII	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	94—95	86,8	54,3	5,7	15,85	54,5	5,9	16,1
XIX	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -Cl-p	142—143,5 (d)	91,8			14,0			14,25
XX	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -NO ₂ -p	173—174 (d)	72,5			18,1			18,1
XXI	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -p	124,5—126	91,2			15,05			15,3
XXII	H	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₇ -β	133—144	86,4			13,3			13,2
XXIII	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ - -NO ₂ -p	168—169 (d)	73,5			13,4			13,6

(d) t. t. z rozkł.; m. p. with decomp.

Niektóre analizy (C, H) wykonał mgr inż. Jerzy Urbański.



Rys. 2. Widmo pochłaniania w ultrafiolecie: XVIa —, XVIb ----



Rys. 3. Widmo pochłaniania w ultrafiolecie: II ----, XVI —, XIX —

Jak widać z rysunku 3 i tablicy 2 charakter krzywych absorpcji w zakresie 200—500 mμ poszczególnych związków jest zbliżony.

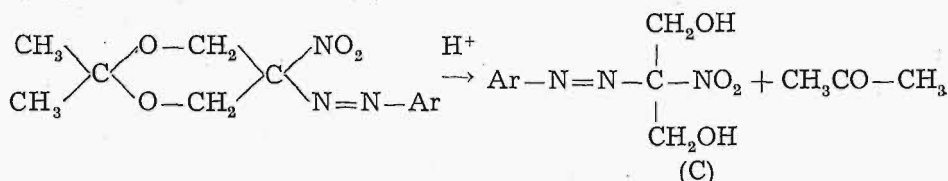
Tablica 2

Związki compounds Nr	λ min	ϵ	λ max	ϵ_{u}	λ min	ϵ	λ max	ϵ
IIa	249—250	3230	296	15890	355	120	405—406	320
IIb	246—248	2850	291—295	12260	353—357	95	405	260
IIc	247—250	2770	294—297	15790	352—355	115	400—405	305
XVIa	240—242	4420	286—288	19630	385	180	430—435	250
XVIb	242—244	4510	285	18010	390—395	160	430—435	235
XXI	247—249	2570	296—298	16030	350—352	70	400—405	267

Izomerom II, V oraz XVI różniącym się temperaturą topnienia przypisujemy ze względu na wprowadzone ugrupowanie azowe budowę izomerów cis-trans.

Cykliczne ketale (XVIII—XXIII), powstałe przez sprzęganie 5-nitro-2,2-dwumetylo-1,3-dioksanu z chlorkami aryldwuazoniowymi, poddano

ostrożnej hydrolizie wodno-alkoholowym roztworem chlorowodoru. Ulegają one rozkładowi z wydzielaniem acetonu i 2-nitro-2-(aryloazo)-1,3-propanodiolu o budowie (C):

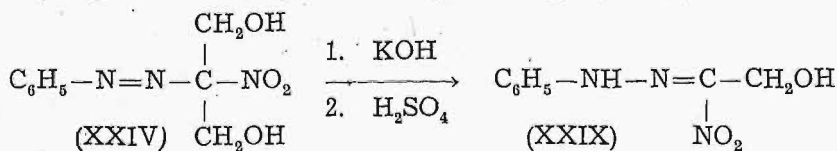


Związki (C) można otrzymać tylko przez hydrolizę odpowiednich pochodnych *m*-dioksanu. Dotychczasowe próby syntezy tych substancji przez sprzęganie odpowiednich nitroalkoholi i nitrodiolei zakończyły się niepowodzeniem na skutek ich rozkładu w środowisku alkalicznym¹¹⁾. Własności produktów o budowie (C) przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

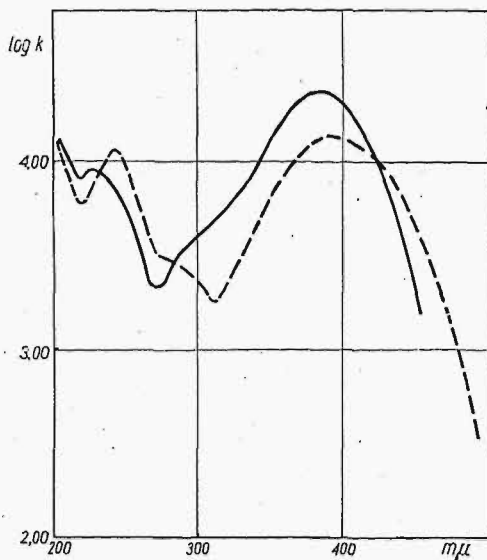
Związki Compounds (C) Nr	Ar	T. t. (z rozkł.) Melting points (decomp.) (°C)	Wydajność Yield (%)	Obliczono Requires % N	Otrzymano Found % N
XXIV	C ₆ H ₅	97 — 99	82,0	18,7	18,5
XXV	C ₆ H ₄ —Cl-p	97 — 98	72,0	16,2	16,1
XXVI	C ₆ H ₄ —NO ₂ -p	114 — 116	73,6	20,7	20,8
XXVII	C ₆ H ₄ —CH ₃ -p	95 — 97	65,6	17,6	17,9
XXVIII	C ₁₀ H ₇ —β	107 — 108	68,9	15,3	15,0

Wszystkie wymienione w tablicy 3 substancje topią się z rozkładem, ich temperatura topnienia zależy od szybkości ogrzewania. Produktów tych nie udało się oczyścić przez zwykłą krystalizację, lecz zastosowano wytrącenie eterem naftowym z roztworu alkoholowego. Przy ogrzewaniu np. w roztworze alkoholowym ulegają one przemianom z wytworzeniem substancji o wyższej temperaturze topnienia: przemiany te będą przedmiotem dalszej pracy. Substancje opisane w tablicy 3 są produktami krystalicznymi, zabarwionymi na kolor ciemnopomarańczowy lub krwisto czerwony; barwią intensywnie skórę. Związek (XXIV) rozpuszczony w alkaliach i ponownie wytrącony kwasem mineralnym ulega przemianie na fenylohydrazon aldehydu ω -nitroglukolowego (XXIX):



Związek (XXIX) okazał się identyczny z produktem tworzącym się pod wpływem działania chlorku benzenodwuazoniowego na roztwór alkaliczny β -nitroetanolu w sposób opisany przez Demutha i Meyera¹²⁾ oraz ze związkiem przyrządzonym metodą Jonesa i Kennera¹¹⁾.

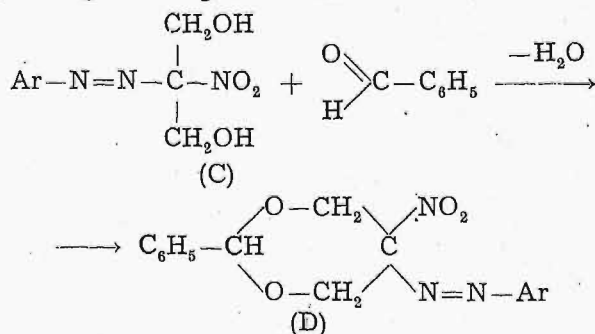
Krzywe absorpcji związków (XXV) i (XXVI) w zakresie 200—500 m μ przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Widmo pochłaniania w ultrafiolecie; XXV -----, XXVI ———

Krzywa XXV na rys. 4 przedstawia krzywą absorpcji 2-nitro-2-(*p*-chlorobenzenoazo)-1,3-propanodiolu, który poddany cyklizacji z aldehydem benzoesowym daje izomer β o wyższej temperaturze topnienia (z rozkładem), identyczny z produktem wydzielonym z reakcji sprzęgania (por. krzywa (c) na rys. 1). W analogiczny sposób poddano cyklizacji działaniem benzaldehydu w obecności kwasu mineralnego jako katalizatora 2-nitro-2-(aryloazo)-1,3-propanodiole, otrzymane przez hydrolizę cyklicznych ketali. Powstałe w tym przypadku cykliczne acetale wszystkie miały

wyższą temperaturę topnienia (z rozkładem) i niektóre z nich okazały się identyczne z produktami wydzielonymi z reakcji sprzęgania 5-nitro-2-fenilo-1,3-dioksanu z odpowiednimi chlorkami aryłodwuazoniowymi. Reakcja ta przebiega według schematu:



Własności otrzymanych substancji przedstawiono w tablicy 4: są to żółte, krystaliczne produkty, trudno rozpuszczalne w alkoholu etylowym, nieco łatwiej w acetonie.

Tablica 4

Związki Compounds	Ar	T. t. Melting points (°C)	Wydajność Yield (%)	Obliczono Requires % N	Otrzymano Found % N
Ib	C ₆ H ₅	154 — 156	86,5	13,4	13,6
IIb	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -Cl	166 — 167	82,1	12,1	12,3
IIIb	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂	178 — 188,5	74,6	15,65	16,0
IVb	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CH ₃	150 — 151	24,8	12,8	13,0
Vb	C ₁₀ H ₇ -β	183 — 184,5	34,9	11,6	11,7

Przyrządzone przez cyklizację substancje (IIb) i (Vb) nie dawały obniżenia temperatury topnienia (z rozkładem) z produktami (IIb) i (Vb) opisanymi w tabeli 1.

Związki opisane w tabeli 3, tj. pochodne 2-nitro-2-(aryloazo)-1,3-propanodiolu (C), okazały się czynne grzybobójczo, gdyż dodane do pożywki hamują rozwój pewnych grzybów. Badania czynności grzybobójczej zostały wykonane przez doc. mgr Kowalika i mgr Czerwińską (Instytut Barwników i Półproduktów, Warszawa). Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 5., porównując je z czynnością takich znanych preparatów jak czterochloro-*p*-benzochinon (spergon) oraz *p*-chloro-*m*-krezol.

Tablica 5

Drobnoustroje Microorganisms	Stężenie (%) badanego związku hamujące wzrost Growth inhibiting conc. (%) with tested comp.						
	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	spergon	<i>p</i> -chloro <i>m</i> -krezol
<i>Fusarium culmorum</i>	0,1	0,01	0,25	0,1	1	0,125	0,01
<i>Alternaria solani</i>	0,1	0,01	0,25	0,1	0,1	0,125	0,01
<i>Rhizoctonia solani</i>	0,1	0,01	0,25	0,1	1	0,125	—

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Sprzęganie pochodnych 5-nitro-1,3-dioksanu ze związkami dwuazotowymi

Związki, których własności podano w tablicy 1, przyrządzono w sposób następujący: 0,02 mola odpowiedniej pochodnej 5-nitro-1,3-dioksanu rozpuszczono przy energicznym mieszaniu w 70 ml bezwodnego alkoholu etylowego i następnie w tem-

peraturze pokojowej dodawano roztwór 2 g (około 0,035 mola) wodorotlenku potasowego w 20 ml wody destylowanej. Obserwowano często wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej przy dodawaniu alkaliów, zwykle o 5–7°, szczególnie wtedy, gdy do reakcji użyto pochodnej 5-nitro-5-hydroksymetylo-1,3-dioksanu. W przypadku, gdy pochodna 5-nitro-1,3-dioksanu jest trudno rozpuszczalna w alkoholu, dodanie roztworu wodorotlenku potasowego przyspieszało powstanie klarownego roztworu. Po 10–15 minutach mieszania w temperaturze pokojowej roztwór chłodzono lodem i wodą do temperatury 5°. W ciągu 30 minut wkraplano przygotowany oddzielnie roztwór chlorku aryldwuazoniowego, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej poniżej 10°. Roztwór chlorku aryldwuazoniowego przyrządzono przez dwuazowanie 0,02 mola aryloaminy rozpuszczonej w 15 ml rozcieńczonego kwasu solnego zawierającego 0,05 mola HCl, ochłodzonego do 5°, przy pomocy roztworu 0,02 mola azotynu sodowego w 10 ml wody. W czasie dwuazowania dodawano do mieszaniny reakcyjnej około 25 g lodu tak, że objętość końcowa roztworu chlorku dwuazoniowego wynosiła około 50–60 ml; roztwór ten przed wkraplaniem sączono przez sączek karbowany.

W czasie wkraplania roztworu chlorku dwuazoniowego wytrącił się barwny krystaliczny osad. Pod koniec wkraplania kontrolowano stale pH roztworu uniwersalnym papierkiem wskaźnikowym i w razie potrzeby dodawano jeszcze kilka kropel 10%-owego roztworu wodorotlenku potasowego. Wydzielony osad odsączano i przemywano 50–60 ml alkoholu rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1. Otrzymane produkty oczyszczono przez wielokrotną krystalizację z bezwodnego lub 96%-owego alkoholu etylowego, niekiedy do krystalizacji używano mieszaniny alkoholu i acetonu, lub samego acetonu.

Rozdzielenie izomerów (a) i (b)

A. 5-Nitro-5-(4-chlorobenzenoazo)-2-fenyl-1,3-dioksan (II). 2,2 g surowego produktu reakcji chlorku *p*-chlorobenzenodwuazoniowego z 5-nitro-2-fenyl-1,3-dioksanem, przyrządzonego metodą poprzednio opisaną, rozpuszczono w 50 ml bezwodnego alkoholu etylowego w temperaturze wrzenia i po zadaniu 0,5 g węgla aktywowanego przesączono na gorąco. Z gorącego przesączu wykrystalizował izomer (b), który po kilkakrotnym przekrystalizowaniu z bezwodnego alkoholu miał postać jasnożółtych cienkich igieł o t.t. 165–167° (z rozkł.). Wydajność 0,5 g (7,2%).

Z roztworu macierzystego po ochłodzeniu wykrystalizowała substancja w postaci dużych prostopadłościanów zabarwionych na kolor ciemnożółty. Otrzymano 1,7 g izomeru (a), który po kilkakrotnej krystalizacji z bezwodnego alkoholu dał produkt w postaci ciemnożółtych słupków o t.t. 111,5–113°, wydajność 1,5 g (21,6%). Oba izomery zmieszane ze sobą dały obniżenie temperatury topnienia a ich skład elementarny był jednakowy. Ogrzewane z rozcieńczonym kwasem solnym ulegają hydrolizie z wydzieleniem aldehydu benzoowego (zidentyfikowanego jako 2,4-dwunitrofenylohydrazon).

B. 5-Nitro-5-(β -naftyloazo)-2-fenyl-1,3-dioksan (V). W reakcji 5-nitro-5-hydroksymetylo-2-fenyl-1,3-dioksanu z chlorkiem β -naftalenodwuazoniowym otrzymano 3,5 g żółtej substancji, która po krystalizacji z acetonu miała t.t. 127–136° (z rozkł.). Otrzymany produkt rozpuszczono na gorąco w 15 ml benzenu i przesączono, z przesączu po ochłodzeniu wydzieliło się 1,7 g produktu o t.t. 120–138° (z rozkł.). Wielokrotne estrahowanie tej substancji eterem dało produkt — izomer (b) — trudno rozpuszczalny w eterze; t.t. 182–183° (z rozkł.),

wydajność 0,4 g (5,6%). Izomer (b) krystalizuje w postaci sześciokątnych blaszek barwy jasnożółtej, jest on trudno rozpuszczalny w bezwodnym alkoholu, eterze, łatwo rozpuszcza się w benzenie i acetonie.

Z roztworu benzenowego po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem wydzielono izomer (a), który po kilkakrotnej krystalizacji z bezwodnego alkoholu miał t.t. 126,5—128°. Wydajność izomeru (a) — 2,0 g (18,2%). Izomer (a) krystalizuje w postaci długich, prostokątnych blaszek zabarwionych na kolor ciemnożółty. Oba izomery zmieszane dają obniżenie temperatury topnienia a ich skład elementarny jest identyczny w granicach błędu analizy. Ciężar molowy (metodą Rasta) wynosił dla izomeru (a) $M=371$, dla izomeru (b) $M=367$; obliczono dla $C_{20}H_{17}O_4N_3$ $M=363$.

C. 5 - Nitro - 5 - (4 - nitrobenzenoazo) - 2, 2, 4, 6 - czterometylo-1,3-dioksan (XVI). Surowy produkt otrzymany w reakcji chlorku p-nitrobenzenodwuazoniowego z 5-nitro-2,2,4,6-czterometylo-1,3-dioksanem rozpuszczono w 50 ml bezwodnego alkoholu i po dodaniu węgla aktywowanego przesączono na gorąco. Z przesączu wykryształizował izomer (b) w ilości 3,0 g. Oczyszczono go przez wielokrotną krystalizację z bezwodnego alkoholu. Otrzymano 2,0 g (29,6%) produktu o t.t. 163—164° (z rozkł.). Izomer (b) krystalizuje w postaci sześciokątnych blaszek barwy pomarańczowożółtej.

Z ługów macierzystych, po ich zagęszczeniu, wydzielono krwistoczerwone rombowe blaszki izomeru (a). Po krystalizacji z małej ilości alkoholu otrzymano 0,8 g (11,7%) o stałej t.t. 120—121°. Izomer (a) ulega szybciej hydrolizie pod wpływem wodno-alkoholowego roztworu chlorowodoru; sposób ten może służyć za metodę wydzielenia czystego izomeru (b).

Hydroliza 5-nitro-5-(aryloazo)-2,2-dwumetylo-1,3-dioksanów

Związki (XVIII—XXII) hydrolizowano działaniem wodno-alkoholowego roztworu kwasu solnego w sposób opisany poniżej przykładowo dla cyklicznego ketalu (XX). Własności poszczególnych substancji przedstawiono w tablicy 3.

17,5 g 5-nitro-5-(4-nitrobenzenoazo)-2,2-dwumetylo-1,3-dioksanu (XX) zawieszono w 125 ml bezwodnego alkoholu i dodano 40 ml 18%-owego kwasu solnego. Mieszaninę tę ogrzewano na łaźni wodnej do powstania klarownego roztworu, następnie dodano 1 g węgla aktywowanego i przesączono na ciepło. Do przesączu dodano 60 ml wody destylowanej i ochłodzono. Otrzymano 11,2 g (73,6%) 2-nitro-2-(4-nitrobenzenoazo)-1,3-propanodiolu (XXVI) w postaci drobno krystalicznego osadu barwy pomarańczowożółtej, t.t. 114—116° (z rozkł.). Produkt rozpuszcza się b. dobrze w alkoholu i acetonie, słabo w wodzie; ogrzewany w roztworze organicznych rozpuszczalników ulega przemianie na bliżej nie badane związki o wyższej temperaturze topnienia niż substancja wyjściowa. Analogicznie hydrolizowano inne pochodne 1,3-dioksanów.

Otrzymywanie izomerów o wyższej temperaturze topnienia

Związki opisane w tablicy 4 przyrządzono w sposób podany przykładowo dla izomeru (IIb) — 5-nitro-5-(4-chlorobenzenoazo)-2-fenyl-1,3-dioksanu.

1,8 g 2-nitro-2-(4-chlorobenzenoazo)-1,3-propanodiolu (XXV) otrzymanego przez hydrolizę odpowiedniego ketalu, 2 g aldehydu benzoowego rozpuszczono w 50 ml bezwodnego benzenu, dodano 1 kroplę alkoholowego roztworu chlorowodoru i ogrzewano do ustania wydzielania się wody (z zastosowaniem nasadki do oddzielania

wody). Po skończonej reakcji benzen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość przekrystalizowano z 96%-owego alkoholu. Otrzymano produkt o t.t. 166—167° (z rozkł.), w ilości 1,7 g (82,1%).

Produkt zmieszany z izomerem wydzielonym z mieszaniny reakcyjnej nie dał obniżenia temperatury topnienia (z rozkł.), dowodzi to identyczności izomerów wyżej topliwych.

Autorzy składają serdeczne podziękowania doc. J. Świętosławskiej-Ściśłowskiej za umożliwienie wykonania analiz widmowych a mgr D. Ciecierskiej i mgr K. Gorczyńskiej za wykonanie pomiarów widma absorpcji. Docentowi mgr R. Kowalikowi i mgr Czerwińskiej autorzy wyrażają wdzięczność za zbadanie aryloazonitrodioli na zdolność hamowania wzrostu niektórych grzybów.

Otrzymano 31.I.1956.

LITERATURA CYTOWANA

1. Bamberger E., *Ber.*, **33**, 2043 (1900).
2. Meyer K. H., Wertheimer P., *Ber.*, **47**, 2374 (1914).
3. Feasly C. P., Degering Ed. F., *J. Org. Chem.*, **8**, 12 (1943).
4. Biena van G., Degering Ed. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1514 (1944).
5. Pat. amer., 2474779: *Chem. Abstr.*, **43**, 8153, 8154 (1949).
6. Gochenour C. I., Degering Ed. F., *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **57**, 88 (1948); *Chem. Abstr.*, **43**, 4646 (1949).
7. Lambert A., Piggot H. A., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1486.
8. Lambert A., Scaife C. W., Wilder-Smith A. E., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1474.
9. Eckstein Z., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **26**, 571 (1952).
10. Eckstein Z., *Roczniki Chem.*, **27**, 246 (1953).
11. Jones E. Ch. S., Kenner J., *J. Chem. Soc.*, **1930**, 919.
12. Demuth R., Meyer V., *Ann.*, **256**, 28. (1890).

ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XXV. REACTIONS OF 5-NITRO-1,2-DIOXANES IV. ON THE PRODUCTS OF COUPLING WITH DIAZOCOMPOUNDS

by Z. ECKSTEIN and T. URBAŃSKI

*Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Science, Warszawa
Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa*

The authors continued their experiments on the reactivity of derivatives of 5-nitro-1,3-dioxane (A) and of its 5-hydroxymethyl derivative which were previously described^{9,10}. Formation of azoproducts by acting with the corresponding diazocompounds on the above mentioned substances was now examined.

It was now established that both compounds- (A) and its 5-hydroxymethyl derivative were able to form azoproducts, when pH was kept

between 7,5 — 8,5, by means of KOH. Prior to the formation of the azocompound (B), the 5-hydroxymethyl derivative lost a molecule of formaldehyde and the azocompounds were identical with those formed from (A). The formation of azoderivatives from secondary nitrocompounds was already known and has been a subject of a number of publications^{3,4,6}). All compounds (B) are coloured in various shades from yellow to red. Their m.p. are tabulated in table 1.

We have been successful in separating the products by fractional crystallisation into two isomers (a) and (b) which differ by their crystalline form, colour, solubility and melting points. When hydrolysed they formed the same arylazonitrodiols (C). They give the same ultraviolet absorption spectra (table 2., and fig. 1, 2), we suggest that the isomers possess a cis-trans configuration.

The azocompounds (B), when subjected to a careful hydrolysis with alcoholic hydrochloric acid, form the corresponding ketone or aldehyde and arylazonitrodiols (C) — compounds so far unknown. They cannot be prepared by the action of diazocompounds on corresponding diols¹¹).

The arylazonitrodiols (C) are yellow coloured products, their m.p. and yields are tabulated in table 3.

The products (C) possess, according to Kowalik und Czerwińska, fungicide properties tested in vitro against *Fusarium culmonum*, *Alternaria solani* and *Rhizoctonia solani* (table 5).

The products XXIV (table 3) when warmed with aqueous potassium hydroxide and then acidified with sulphuric acid formed phenylhydrazon of ω -nitroglycolaldehyde (XXIX).

Compounds (C) can be transformed into cyclic acetals (D) (5-nitro-2-fenyl-1,3-dioxane) when warmed with benzaldehyde, the water formed during reaction was removed in the form of an azeotrope with benzene.