

O NITROWANIU ROZCIEŃCZONYM KWASEM AZOTOWYM

ON NITRATION WITH DILUTED NITRIC ACID

W jednej z prac poprzednich¹⁾ autor notatki niniejszej stwierdził, że siarczan 8-hydroksychinoliny (I) można znitrować do 5,7-dwunitro-8-hydroksychinoliny stosując 25%-owy kwas azotowy. Ten sam produkt otrzymuje się, jeżeli 25%-owym kwasem azotowym podzielać na kwas 8-hydroksychinolino-5-sulfonowy (II) albo kwas 8-hydroksychinolilo-5-hydroksyloamino-N-sulfonowy (III).

We wszystkich trzech przypadkach wydajność wahała się w granicach 70—85% teoretycznej.

W dalszych doświadczeniach autor stwierdził możliwość znitrowania związków (I) lub (II) bardziej rozcieńczonym kwasem azotowym: 15%, 10%, a nawet 7,5%-owym.

Zmniejszenie stężenia kwasu azotowego w podanych granicach powoduje wyraźne obniżenie szybkości reakcji, co stwierdzono na razie we wstępnych doświadczeniach orientacyjnych. Doświadczenia wykonywano następująco:

do kwasu azotowego ogrzanego do 50° wsypywano substancję (I) lub (III) i ogrzewano do wrzenia z chłodnicą zwrotną. Po upływie kilku minut zaczynał ukazywać się nad cieczą dwutlenek azotu i po chwili wytrącał się osad 5,7-dwunitro-8-hydroksychinoliny.

Wyniki wstępnych doświadczeń podaje tablica.

Wydaje się, że fakt wydzielania się dwutlenku azotu przed ukazaniem się produktu nitrowania może rzucać pewne światło na mechanizm reakcji. Wydaje się, że reakcja nie zachodzi, dopóki nie nastąpi redukcja i utlenienie, prowadzące do wytworzenia dwutlenku azotu. Prawdopodobnie dopiero w obecności dwutlenku azotu tworzy się dwunitrohydroksychinolina.

Taki wpływ dwutlenku azotu na reakcję nitrowania fenoli jest już znany²⁾. Nie była jednak znana możliwość stosowania kwasu azotowego o tak niskim stężeniu jak 7,5-10% HNO_3 . Również nie jest znany mechanizm nitrowania tak rozcieńczonym kwasem azotowym.

Tablica

Substancja wyjściowa		Kwas azotowy		NO ₂ wydziela się po upływie min.	Dwunitrohydroksychino- lina		
rodzaj	liczba g	stężenie %	ilość ml		wydziela się po upływie min.	wydajność	
						liczba g	%
III	2	15	60	3	3	1,5	87
	2	10	60	5	5,5	1,15	67
	2	7,5	60	8	9	1,35	78,5
	2	5	60	reakcja nitrowania nie zachodzi			
I	2	10	60	2	2,5	1,35	70

Odpowiednie doświadczenia są rozpoczęte i będą przedmiotem przyszłej publikacji.

Katedra Technologii
Organicznej II, Politechniki,
Warszawa
30. X. 1957

Tadeusz Urbański

LITERATURA CYTOWANA

1. Urbański T., *Roczniki Chem.*, 25, 297 (1951).
2. Martinsen H., *Z. physik. Chem.*, 59, 605 (1907); Arnall F., *J. Chem. Soc.*, 125, 811 (1924); Zawidzki J., *Roczniki Chem.*, 5, 509 (1925); Klemenc A., Schöller R., *Z. anorg. Chem.*, 141, 231 (1924); Капрашев А. В., *ЖРХО* 59, 819, 833 (1927); Титов А. И., *ЖОХ* 17, 385 (1947); Bunton C. A., Hughes E. D., Minkoff G. J., Reed R. I., *Nature*, 158, 514 (1946); Ingold C. K. et al., *J. Chem. Soc.*, 1950, 2628.

SUMMARY

It has previously been found, that 8-hydroxyquinoline (I) can be nitrated with 25% nitric acid to yield 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline. The same product can be obtained by acting with nitric acid of the same concentration on 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (II) or 8-hydroxyquinolyl-5-hydroxylamine-N-sulphonic acid (III).

Further experiments carried out by the author with the compounds (I) and (III) led to the conclusion, that their nitration can be achieved with

nitric acid diluted to a concentration as low as 15%, 10% or even 7.5% HNO_3 . The rate of nitration decreased with the lowering of the concentration. The yield of the product (5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline) was 67—87% depending on the concentration of the acid.

The mechanism of this nitration will be examined later. It has so far been noticed that prior to formation of dinitrohydroxyquinoline, nitrogen dioxide is being evolved. This may suggest, that nitrogen dioxide is an essential intermediate. It has formerly been pointed out by several authors²⁾, that nitrous acid plays an important part in the nitration of phenols.

However, no nitration with nitric acid of a concentration as low as 7.5—10% HNO_3 has been reported.

Further experiments on nitration with nitric acid of low concentration will be described later.

Department of Organic
Technology, Institute of
Technology,
Warszawa
30.X.1957

