

O POCHODNYCH AZOKSYBENZENU. I. PRODUKTY NITROWANIA *p,p'*-AZOKSYANIZOLU

Tadeusz URBAŃSKI i Jerzy URBAŃSKI

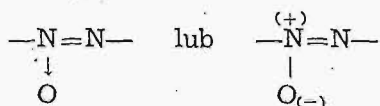
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Nitrowano *p,p'*-azoksyanizol otrzymując dwunitro-, trójnitro- i cztero-nitroazoksyanizol. Zaobserwowano niejednakową łatwość nitrowania obydwu pierścieni aromatycznych. Udowodniono budowę otrzymanych nitro-związków, a także budowę produktu redukcji 2,4,6-trójnitroanizolu.

Нитровался *n,n'*-азоксианизол и получались динитро-, тринитро-тетранитроазоксианизол. Замечено, что оба бензольные кольца нитруются с различной легкостью. Доказано строение полученных нитросоединений и строение продукта восстановления 2,4,6-тринитроанизола.

p,p'-Azoxyanisole was nitrated to yield dinitro-, trinitro- and tetranitro-azoxyanisole. Both aromatic rings have been found to vary in their readiness to nitration. The structure of the products has been established, as well as the structure of the product of reduction of 2,4,6-trinitroanisole.

Obecnie przyjmuje się powszechnie, że grupa azoksy ma budowę niesymetryczną i przedstawia się ją wzorami:



Pogląd ten opiera się na następujących faktach:

1 — otrzymaniu przez *Angelo*¹⁾, a następnie przez wielu innych autorów szeregu par izomerów strukturalnych związków azoksy, różniących się położeniem atomu tlenu przy atomach azotu;

2 — niejednakowej reaktywności wodorów lub pewnych podstawników w pierścieniach aromatycznych związków azoksy. Te różnice reaktywności stanowią jednocześnie kryterium rozpoznania położenia tlenu w grupie azoksy, jak to po raz pierwszy założył *Angeli*. Mianowicie przyjmuje się, że pierścień połączony z częścią —N = grupy azoksy trudniej ule-



ga reakcjom podstawienia elektrofilowego, a łatwiej podstawieniu nukleofilowemu.

Ostatnio *Behr*²⁾, szukając pewniejszego sposobu ustalania położenia tlenu w grupie azoksy, możliwego do zastosowania, gdy metoda podsta-

wienia zawodzi, zaproponował jako taką metodę syntezę związków azoksy podaną przez Reisserta³⁾, polegającą na utlenianiu pochodnych tlenku indazolu i kolejnych reakcjach degradacji. Wyniki pracy Behra były zgodne z danymi, uzyskanymi metodą podstawienia.

Niedawno Shemiakin, Majmind i Wajchunajte⁴⁾, badając mechanizm izomeryzacji związków azoksy, zsyntezowali metodą Reisserta azoksybenzen, zawierający izotop azotu N^{15} jako azot trójwartościowy. W celu określenia położenia izotopu N^{15} w azoksybenzenie autorzy ci poddawali go bromowaniu, a następnie otrzymany p-bromoazoksybenzen redukowali do amin i oznaczali zawartość N^{15} w otrzymanych produktach redukcji.

Wyniki pracy chemików radzieckich potwierdzają zarówno słuszność wniosków Behra, jak i hipotezy Angelego, a zarazem stanowią dalszy dowód niesymetryczności grupy azoksy.

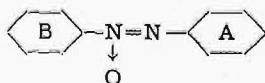
W związku z niesymetryczną budową grupy azoksy istnieje zagadnienie oznaczania pozycji w obydwu pierścieniach, a także samych pierścieni, umożliwiającego ich odróżnienie. Obecnie przyjęty jest powszechnie sposób oznaczania pozycji w pierścieniu związanym z częścią grupy azoksy —N = symbolami 2',3',4' lub o',m',p', natomiast same pierścienie określa się



w sposób opisowy, co w niektórych przypadkach jest niedogodne. Dlatego też w celu uproszczenia stosowanej nomenklatury proponujemy nazywanie pierścienia związane z częścią grupy azoksy —N = „pierścieniem B”, zaś



drugiego pierścienia „pierścieniem A”.



Pracę niniejszą nad pochodnymi azoksybenzeny podjęliśmy w celu znalezienia dalszych dowodów chemicznych potwierdzających niesymetryczną budowę grupy azoksy oraz dostarczenia dalszych danych odnośnie jej kierującego działania.

Postanowiliśmy zbadać zachowanie się pierścieni pochodnych azoksybenzeny podczas wprowadzania większej liczby grup nitrowych, gdyż dotychczas znane są jedynie nieliczne wielonitrowe związki azoksy.

Do nitrowania wybraliśmy najpierw p,p'-azoksyanizol, zawierający silnie kierujące podstawniki. Przewidywaliśmy, że zachowanie się obydwu pierścieni aromatycznych tego związku będzie różne, podobnie jak to miało miejsce w przypadku nitrowania azoksybenzeny⁵⁻⁸⁾ i jego różnych pochodnych⁹⁻¹²⁾ na odpowiednie jedno- i trójnitrozwiązki.

p,p'-Azoksyanizol (I) nitrowaliśmy początkowo mieszaniną nitrującą, otrzymując z niewielką wydajnością mieszaniny związków nitrowych, składających się głównie z nitrofenoli. Największe wydajności nitrozwiązków, nie zawierających grup wodorotlenowych, uzyskaliśmy stosując mieszaniny nitrujące o większej zawartości wody.

Nitrując mieszaninę nitrującą w niskiej temperaturze (ok. -12°) otrzymaliśmy 4,4'-dwumetoksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen z wydajnością ok. 20%.

Podobne wyniki uzyskaliśmy nitrując azoksyanizol bezwodnym kwasem azotowym.

Zadowalające wyniki uzyskaliśmy dopiero nitrując kwasem azotowym o mniejszym stężeniu (70—85%) oraz w środowisku kwasu octowego a przede wszystkim w obecności 85%-owego kwasu fosforowego.

Nitrując *p,p'*-azoksyanizol mieszaniną kwasu azotowego i octowego otrzymaliśmy z dobrą wydajnością dwunitropochodną (II) i trójnunitropochodną (III). Tablica 1 podaje warunki graniczne, w jakich tworzą się obydwa te związki.

Nitrując 70%-owym kwasem azotowym w temp. 55° otrzymaliśmy związek dwunitrowy (II), a w temp. 75° pochodną trójnitrową (III), nitrując natomiast 85%-owym kwasem azotowym w temp. 70° otrzymaliśmy czteronitroazoksyanizol (IV).

Najlepsze wyniki otrzymaliśmy nitrując *p,p'*-azoksyanizol mieszaniną bezwodnego kwasu azotowego i 85%-owego kwasu fosforowego (stosunek wagowy 50:50). Tablica 2 podaje warunki graniczne, w jakich tworzą się związki (III) i (IV) podczas nitrowania taką mieszaniną.

Tablica 1 — Table 1

Mieszanina nitrująca Nitration mixture	Temperatura nitrowania Temperature of nitration $^{\circ}\text{C}$	Produkt nitrowania Product of nitration	Wyd. teor. Yield %	T. t. m. p. $^{\circ}\text{C}$
40% HNO_3 55% CH_3COOH 5% H_2O	20	dwunitroazoksy- anizol* (II)	60	210 — 212
64% HNO_3 34% CH_3COOH 2% H_2O	85	trójnunitroazoksy- anizol (III)	60	179 — 180

* Valori¹³⁾, nitrując w podobnych warunkach *p,p'*-azoksyfenetol, otrzymał 4,4'-dwumetoksy-3,3'-dwunitroazoksybenzen.

Tablica 2 — Table 2

Temperatura nitrowania Temperature of nitration °C	Produkt nitrowania Product of nitration	Wyd. teor. Yield %	T. t. m. p. °C
30	trójnitroazoksyanizol (III)	80	179 — 180
50	„	70	179 — 180
80	czteronitroazoksyanizol (IV)	35	239 — 240

Z powyższych danych wynika, że wprowadzenie trzech grup nitrowych do cząsteczki azoksyanizolu następuje stosunkowo łatwo, zaś wprowadzenie czterech grup nitrowych wymaga znacznie ostrzejszych warunków reakcji.

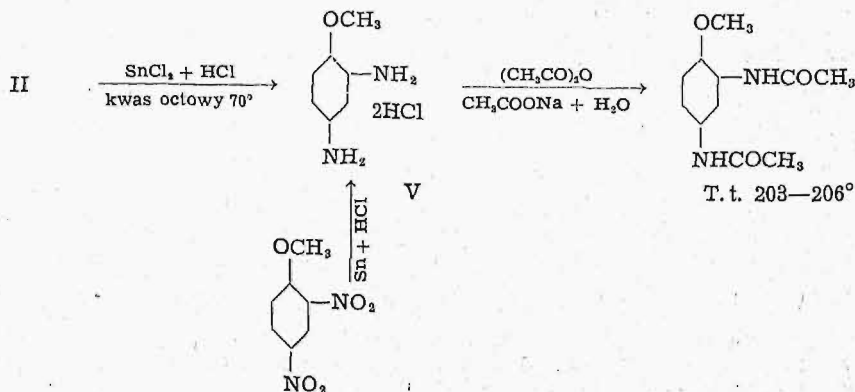
Stanowi to dodatkowy dowód, iż pierścień A znacznie łatwiej ulega nitrowaniu w porównaniu z pierścieniem B. Na uwagę zasługuje nadto fakt, że związków, zawierających więcej niż jedną grupę nitrową w pierścieniu B, dotychczas nie otrzymano przez bezpośrednie nitrowanie.

Nitrując bezwodnymi mieszaninami kwasu azotowego i fosforowego otrzymaliśmy związek czteronitrowy z mniejszą wydajnością.

Budowa produktów nitrowania *p,p'*-azoksyanizolu

Dwunitroazoksyanizol (II). Budowę dwunitroazoksyanizolu ustaliliśmy przez redukcję chlorkiem cynawym w obecności lod. kwasu octowego, zawierającego chlorowodór. Otrzymaliśmy chlorowodorek 2,4-dwuaminoanizolu (V). Ten sam związek powstaje w wyniku redukcji 2,4-dwunitroanizolu.

Związek dwuaminowy (V) otrzymany zarówno na jednej, jak i na drugiej drodze, przeprowadziliśmy w *N*-dwuacetylową pochodną (VI):



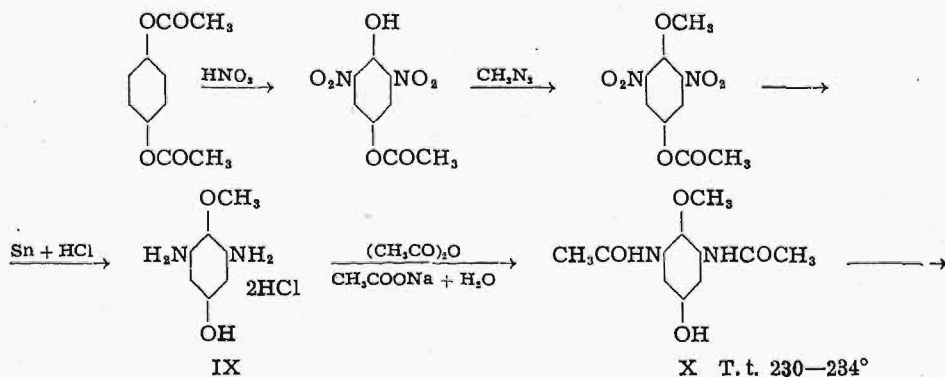
Czteronitroazoksyanizol (IV). Budowę tej substancji ustalono w podobny sposób. W wyniku redukcji chlorkiem cynawym w obecności lod. kwasu octowego otrzymaliśmy chlorowoderek dwuaminohydroksyanizolu i chlorek amonowy. Stwierdziliśmy, że te same produkty powstają w wyniku redukcji 2,4,6-trójnitroanizolu.

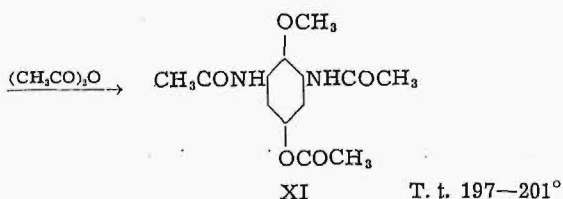
Łatwa hydroliza jednej z trzech grup aminowych, powstających w wyniku redukcji trójnitroanizolu lub trójnitroaniliny, prowadząca do powstania grupy hydroksylowej, jest znanym faktem (Kohner¹³).

W doświadczeniach z czteronitroazoksyanizolem zaobserwowaliśmy podobny fakt i jak wynika z tego, co podaliśmy wyżej, grupa wodorotlenowa wchodzi i w tym przypadku w to samo położenie względem grupy metoksyłowej. Kohner nie badał jednak położenia grupy wodorotlenowej w produkcie redukcji i dlatego wydawało się nam potrzebne ustalenie budowy otrzymanego dwuaminohydroksyanizolu. Udało się to osiągnąć przez syntezę tej substancji z hydrochinonu w następujący sposób: hydrochinon acetylowaliśmy i nitrowaliśmy na 4-acetoksy-2,6-dwunitrofenol (VII) opierając się na pracach Nietzkiego¹⁴, oraz Kehrmana i Klopfensteina¹⁵. Substancję tę przeprowadziliśmy w eter metylowy (VIII) przez działanie dwuazometanem w roztworze eterowym.

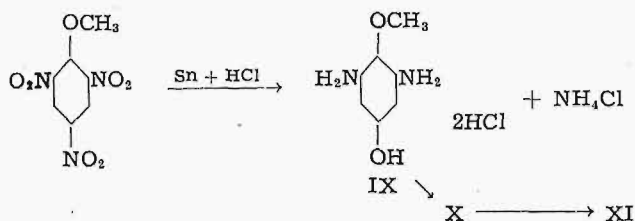
Sposób podany przez Kehrmana i Jequiera¹⁶ polegający na ogrzewaniu soli srebrowej 4-acetoksy-2,6-dwunitrofenolu (VII) z jodkiem metylu jest bardziej kłopotliwy i dlatego zrezygnowaliśmy z niego. Redukując otrzymaną substancję cyną i kwasem solnym otrzymaliśmy pochodną dwuaminową eteru metylowego hydrochinonu; reakcji tej towarzyszy więc hydroliza grupy O-acetylowej.

Acetylowanie chlorowodoru tego związku w środowisku wodnym dało N,N'-dwuacetylową pochodną (X). Produkt ten acetylowany mieszaniną bezwodnika octowego i lod. kwasu octowego dał produkt ostateczny — 2,6-dwuacetyloamino-4-acetoksyanizol (XI):

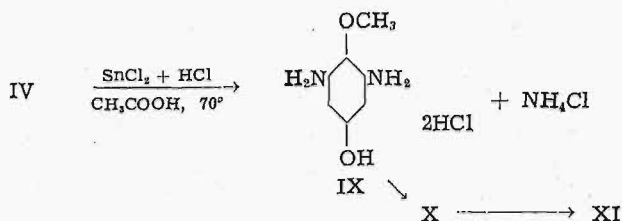




Otrzymane substancje (X) i (XI) są identyczne z pochodnymi acetylowymi produktu redukcji 2,4,6-trójnitroanizolu:



a więc i z pochodnymi acetylowymi produktu redukcji czteronitroazoksyanizolu:



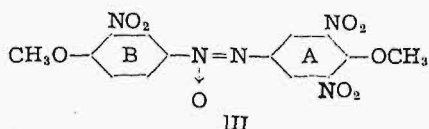
Tak więc redukcja zarówno czteronitroazoksyanizolu jak i *sym*-trójnitroanizolu prowadzi do otrzymania tego samego produktu końcowego — 2,6-dwuamino-4-hydroksyanizolu. Wprowadzenie grupy OH w produktach redukcji obydwu tych związków następuje łatwiej w pozycji *para* do grupy OCH₃, niż w pozycjach *orto*. Można więc na tej podstawie przypuszczać, że podczas redukcji tych substancji tworzy się najpierw 2,4,6-trójaminoanizol, a następnie grupa aminowa w pozycji 4 w warunkach redukcji (jak to stwierdził Kohner¹³⁾ ulega hydrolizie i podstawia się na jej miejsce grupa OH.

Trójnitroazoksyanizol (III). Redukcja trójnitroazoksyanizolu cyną i kwasem solnym a także chlorkiem cynawym w obecności kwasu octowego i chlorowodoru dała mieszaniny częściowo zesmolonych produktów, z których jedynie w pierwszym przypadku udało się przez acetylowanie w środowisku wodnym wydzielić bardzo małą ilość pochodnej dwuacetylowej 2,4-dwuaminoanizolu. Jednakże budowa tego związku jako 4,4'-dwi-metoksy-3,5,3'-trójnitroazoksybenzenu wydaje się nie budzić wątpliwości,

gdyż substancja ta tworzy się także przez nitrowanie dwunitroazoksyanizolu (II), zaś nitrowana w podwyższonej temperaturze mieszaniną kwasów azotowego i fosforowego przechodzi w związek czteronitrowy (IV):



Zgodnie z hipotezą Ang e l e g o, według której łatwiej podstawia się pierścień związany z azotem trójwartościowym, można przyjąć, że mniej znitrowany jest pierścień B. Na tej podstawie przypisujemy trójnitroazoksyanizolowi budowę (III):



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Nitrowanie *p,p'*-azoksyanizolu (I)*

p,p'-Azoksyanizol otrzymano według przepisu Vorländera¹⁷⁾, zmodyfikowanego następnie przez Bogosławskiego¹⁸⁾ z *p*-nitroanizolu przez redukcję metoksylenem sodowym.

a. Nitrowanie mieszaniną nitrującą (otrzymanie 4,4'-dwumetoksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (IV))

W serii prób, których wyniki zestawiono w tablicy 3, 1 g *p,p'*-azoksyanizolu (I) wsypano do 30 g mieszaniny nitrującej. Po upływie kilkunastu minut od chwili wsypania całej ilości azoksyanizolu do kwasu mieszaninę poreakcyjną wylewano do wody z lodem. Wydzielony osad odsączano i przemywano wodą.

Surowy produkt zadawano na ciepło rozc. wodnym roztworem NaOH, powtarzając tę czynność 2—3 razy, następnie odsączano nierozpuszczalną pozostałość, przemywano wodą i suszono.

Tablica 3 — Table 3

Nr próby	Skład mieszaniny nitrującej HNO ₃ : H ₂ SO ₄ : H ₂ O %	Temperatura początkowa °C	Temperatura maksymalna °C	Wydajność surowego produktu g	Wydajność produktu nierozp. w NaOH g
1	28, 68, 4	20	20	0,35	ślady
2	10, 86, 4	—12	—12	0,1	0,05
3	17, 68, 15	—5	4	0,3	0,2

* W niektórych próbach, chcąc otrzymać wyżej nitrowane pochodne i zbadać bieg reakcji, nitrowano również dwunitroazoksyanizol (II) i trójnitroazoksyanizol (III).

Pozostałość nierozpuszczalną w NaOH krystalizowano z lod. kwasu octowego.

Z produktu otrzymanego w próbie 2 wyodrębniono z wydajnością około 2% w stosunku do azoksyanizolu czteronitroazoksyanizol (IV) w postaci długich, kremowych igieł, o t.t. 235—240°, trudno rozpuszczający się nawet na gorąco w lod. kwasie octowym. Mieszanina tego związku z czteronitropochodną, otrzymaną przez nitrowanie azoksyanizolu w obecności kwasu fosforowego, nie wykazuje depresji t.t.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{10}O_{11}N_6$ — Obliczono: 19,2% N,
otrzymano: 19,5% N.

b. Nitrowanie bezwodnym kwasem azotowym (otrzymanie 4,4'-dwumetoksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (IV))

1 g substancji wyjściowej (I) nitrowano samym kwasem azotowym ($d = 1,51$) w sposób podobny do opisanego wyżej, tak samo też badano otrzymane produkty.

We wszystkich próbach stosowano dziesięciokrotną ilość kwasu w stosunku do surowców wyjściowych. Wyniki prób zestawiano w tablicy 4.

Tablica 4 — Table 4

Nr próby	Substancja nitrowana	Temp. początkowa °C	Temp. maksymalna °C	Wydajność surowego produktu g	Wydajność produktu nierozp. w NaOH g	% N w czystym produkcie
1	Azoksyanizol (I)	5	20	0,6	0,3	18,95
2	Dwunitroazoksyanizol (II)	— 8	— 8	0,1	ślady	—
3	„	20	28	0,25	0,2	18,5
4	„	60	60	0,5	ślady	—

Z produktów otrzymanych w próbach 1 i 3 wyodrębniono przez krystalizację z kwasu octowego po 0,1 g (odpowiednio 6 i 8% wyd. teor.) czystego czteronitroazoksyanizolu (IV) o t.t. 235—240°. Nie daje on depresji t.t. z czteronitrozwiązkiem, otrzymanym przez nitrowanie azoksyanizolu w środowisku kwasu fosforowego.

c. Nitrowanie w środowisku kwasu octowego 4,4'-Dwumetoksy-3,3'-dwunitroazoksybenzen (II)

1 g azoksyanizolu (I) wsypano do mieszaniny, sporządzonej z 10 ml HNO_3 ($d = 1,51$), 20 ml CH_3COOH i 1 ml wody w temp. -6° . Mieszaninę reakcyjną pozostawiono bez chłodzenia na noc, a następnie wylano do wody z lodem. Wydzielony w ilości 1,25 g osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Po krystalizacji z lod. kwasu octowego otrzymano 0,45 g dwunitrozwiązku (II) o t.t. 210—212°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}O_7N_4$ — Obliczono: 48,3% C, 3,5% H, 16,1% N;
otrzymano: 47,85% C, 3,4% H, 16,2% N.

Nitrując 30 g azoksyanizolu w podobny sposób mniejszym nadmiarem kwasu nitrującego, a mianowicie mieszaniną 70 ml HNO_3 , 140 ml CH_3COOH i 7 ml wody otrzymano 25 g czystego 4,4'-dwumetoksy-3,3'-dwunitroazoksybenzenu (II), co stanowi 62% wyd. teor.

Dwunitroazoksyanizol źle rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, czterochlorku węgla i eterze, można go natomiast krystalizować z bezwodnika octowego, acetonu lod. kwasu octowego lub octanu etylu.

1 g substancji rozpuszcza się w 85 ml wrzącego lod. kwasu octowego i ok. 10 ml acetonu. Dwunitroazoksyanizol ogrzewany 6 godz. do wrzenia z bezwodnym roztworem HBr w lod. kwasie octowym nie ulega acydolizie.

4,4'-Dwumetoksy-3,5,3'-trójnitroazoksybenzen (III)

1 g azoksyanizolu (I) wsypano w temp. pokojowej do mieszaniny 20 g HNO_3 (1,51) i 10 g lod. kwasu octowego, po czym ogrzano do 85° , utrzymując tę temperaturę przez 20 min. Postępując dalej z mieszaniną poreakcyjną w podany wyżej sposób, otrzymano 1,25 g surowego produktu, a po krystalizacji z lod. kwasu octowego 0,85 g trójnitroazoksyanizolu (III) o t.t. $179-180^\circ$, czyli ok. 60% wyd. teor.

Trójnitroazoksyanizol rozpuszcza się znacznie łatwiej niż dwunitroazoksyanizol w rozpuszczalnikach organicznych. 1 g substancji rozpuszcza się w 10 ml wrzącego lod. kwasu octowego.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}_5$ — Obliczono: 42,75% C, 2,8% H, 17,8% N;
otrzymano: 42,5% C, 2,9% H, 18,0% N.

d. Nitrowanie kwasem azotowym ze znaczną zawartością wody (otrzymanie — dwunitroazoksyanizolu (II), trójnitroazoksyanizolu (III) i czteronitroazoksyanizolu (IV))

1 g azoksyanizolu (I) wsypywano do 70 lub 85%-owego kwasu azotowego utrzymując temperaturę początkową na stałym poziomie przez chłodzenie, a następnie ogrzewano szybko do maksymalnej temperatury reakcji (podanej w tablicy 5), utrzymując ją przez 30 min. Stałe produkty otrzymane po wylaniu do wody mieszaniny poreakcyjnej krystalizowano z lod. kwasu octowego. Wyniki prób zestawiono w tablicy 5.

Tablica 5 — Table 5

Nr próby	Stężenie HNO_3 % wag.	Temp. początk. $^\circ\text{C}$	Temp. maksym. $^\circ\text{C}$	Wyd. surowego produktu g	Wyd. czystego produktu g	T. t. $^\circ\text{C}$	Substancja	Wyd. teoret. czystego produktu %
1	70	0	55	1,25	0,85	210 — 212	II	63
2	70	20	75	0,9	0,50	177 — 179	III	33
3	85	10	20	1,1	0,90	179 — 180	III	60
4	85	20	85	1,1	0,40	238 — 239	IV	24

Dwunitroazoksyanizol otrzymany w próbie 1 jest identyczny z dwunitrozwiązkiem, otrzymanym w środowisku kwasu octowego, trójnitroazoksyanizol zaś z prób 2 i 3 identyczny z produktem nitrowania azoksyanizolu w środowisku kwasu octowego (na gorąco) i w środowisku kwasu fosforowego, co stwierdzono na podstawie braku depresji t.t., takiej samej postaci krystalicznej i rozpuszczalności.

Czteronitroazoksyanizol, otrzymany w próbie 4, podobnie jak dwunitroazoksyanizol trudno rozpuszcza się w rozpuszczalnikach. 1 g substancji rozpuszcza się w 40 ml wrzącego lod. kwasu octowego. Zmieszany z czteronitrozwiązkiem, otrzymanym przez nitrowanie azoksyanizolu w środowisku kwasu fosforowego, nie daje depresji t.t.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{10}O_{11}N_6$ — Obliczono: 38,4% C, 2,3% H, 19,2% N;
otrzymano: 38,7% C, 2,2% H, 19,2% N.

e. Nitrowanie w środowisku kwasu fosforowego (otrzymanie trójnitroazoksyanizolu (III) i czteronitroazoksyanizolu (IV))

1 g azoksyanizolu (I) wsypywano do 30 g kwasu nitrującego. Czas reakcji wynosił około 2 godz. Produkty otrzymane po wylaniu mieszaniny poreakcyjnej do wody krystalizowano z lod. kwasu octowego. Wyniki prób zestawiono w tablicy 6.

Tablica 6 — Table 6

Nr próby	Stos. wagowy 98%-owy HNO_3 : 85%-owy H_3PO_4	Temp. pocz. °C	Temp. maks. °C	Wyd. surowego prod. g	Wyd. czystego prod. g	T. t. °C	Substancja	Wyd. teor. czystego prod. %
1	1:1	5	30	1,6	1,2	179—180	III	80
2	1:1	5	30	0,9	0,8	179—180	III	70 ^a
3	1:1	20	80	1,0	0,6	239—240	IV	35
4	1:1 ^a	—6	74	1,3	0,55	239—240	IV	42
5	1:1 ^b	20	75	—	0,50	239—240	IV	45
6	2:1	3	73	—	0,3	239—240	IV	18
7	1:1 ^c	—4	46	—	0,2	236—238	IV	12

Uwagi:

a) nitrowano 1 g dwunitroazoksyanizolu (II).

b) nitrowano 1 g trójnitroazoksyanizolu (III).

c) nitrowano mieszaniną bezwodnych kwasów.

Redukcja dwunitroazoksyanizolu (II)

Chlorowodorek 2,4-dwuaminoanizolu (V). 3 g dwunitroazoksyanizolu (II) zmieszano z 15 g sproszkowanego, krystalicznego chlorku cynawego i dodano 20 ml lod. kwasu octowego, zawierającego chlorowódor. Zaraz po zmieszaniu reagentów nastąpił wzrost temperatury i zmiana barwy osadu z żółtawej na różową. Mieszaninę ogrza-

no następnie do 70° i utrzymywano w tej temperaturze aż do całkowitego rozpuszczenia się substancji wyjściowej.

Otrzymany brązowy roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. poniżej 60° do niewielkiej objętości. Pozostałość rozpuszczono w wodzie destylowanej i strącono cynę siarkowodorem. Roztwór uwolniony od cyny odparowano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. poniżej 60°.

Pozostałość (1,5 g) przekrystalizowano z wody otrzymując kryształy chlorowodoru 2,4-dwuaminoanizolu (V), łatwo rozpuszczające się w wodzie; roztwór taki wykazuje odczyn kwaśny i silnie ciemnieje na powietrzu.

Próba z azotanem srebra wykazuje obecność jonów Cl'.

Analiza:

Dla wzoru $C_7H_{10}ON_2 \cdot 2HCl$ — Obliczono: 13,2% N;
otrzymano: 12,8% N.

2,4-Dwuacetyloaminoanizol (VI)

Do 1 g chlorowodoru, otrzymanego przez redukcję dwunitroazoksyanizolu (II), dodano roztwór 1,4 g octanu sodowego w 10 ml wody oraz 10 ml bezwodnika octowego. Acetylowano w temp. pokojowej wstrząsając od czasu do czasu zawartość naczynia. Otrzymany roztwór odparowano na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem do sucha, a do pozostałości dodano niewielką ilość wody. Wydzielony w ilości 0,6 g osad odsączono i przekrystalizowano kilkakrotnie z wody z dodatkiem węgla aktywnego. Otrzymano białe kryształy N,N'-dwuacetylowej pochodnej 2,4-dwuaminoanizolu (VI) o t.t. 203—206°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{14}O_3N_2$ — Obliczono: 59,45% C, 6,35% H, 12,6% N;
otrzymano: 59,1% C, 5,9% H, 12,8% N.

Redukcja 2,4-dwunitroanizolu

Chlorowodorek 2,4-dwuaminoanizolu (V). Do 3 g 2,4-dwunitroanizolu dodano 12 g cyny i 20 ml kwasu solnego (1,19). Po zakończeniu silnie egzotermicznej reakcji mieszaninę ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej. Nieprzereagowaną cynę odsączono, roztwór rozcieńczono wodą destylowaną, ogrzano prawie do wrzenia i strącono cynę siarkowodorem. Uwolniony od cyny roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. poniżej 60°, otrzymując 2,7 g chlorowodoru 2,4-dwuaminoanizolu (V).

2,4-Dwuacetyloaminoanizol (VI). 0,5 otrzymanego chlorowodoru (V) rozpuszczono w 5 ml wody, dodano 0,7 g krystalicznego octanu sodowego i 5 ml bezwodnika octowego. Mieszaninę utrzymywano 2 godz. w temp. pokojowej wstrząsając co pewien czas, a następnie odparowano do sucha na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w wodzie.

Z otrzymanego roztworu wydzielił się po pewnym czasie biały osad (0,35 g), który odsączono i przemyto wodą. Po kilkakrotnej krystalizacji z wody produkt ma t.t. 203—206°.

T.t. mieszaniny tego związku z pochodną acetylową produktu redukcji dwunitroazoksyanizolu nie wykazuje obniżenia.

Redukcja czteronitrozoksyanizolu (IV)

2,6-Dwuacetyloamino-4-hydroksyanizol (X). 10 g czteronitrozoksyanizolu (IV) zmieszano z 80 g roztartego krystalicznego chlorku cynawego oraz 100 ml kwasu octowego lodowatego, nasyconego chlorowodorem i ogrzewano na łaźni wodnej w temperaturze nie przekraczającej 70° aż do całkowitego rozpuszczenia się nitrozwiązku. Roztwór odparowano w temp. 50–60° pod zmniejszonym ciśnieniem wprowadzając przez kapilarę dwutlenek węgla. Pozostałość rozpuszczono w wodzie destylowanej i strącono cyną siarkowodorem. Wolny od cyny roztwór odparowano do niewielkiej objętości. Po oziębieniu z zatężonego roztworu wydzielili się białe kryształy chlorku amonu.

Przesącz po odsączeniu pierwszego rzutu kryształów, składającego się głównie z chlorku amonowego, odparowano do sucha, otrzymując 6 g stałej pozostałości. 2 g tak otrzymanego suchego produktu rozpuszczono w 30 ml wody i dodano 2,4 g krystalicznego octanu sodowego oraz 8 ml bezwodnika octowego. Acetylowanie przeprowadzono podobnie jak w poprzednich próbach w temp. pokojowej wstrząsając od czasu do czasu zawartość naczynia. Po kilku godzinach roztwór, z którego wydzielili się nieznaczna ilość osadu, odparowano do sucha.

Pozostałość zadano wodą; wydzielony w ilości 0,7 g osad odsączono i przekrystalizowano z wody otrzymując kryształy pochodnej N,N'-dwuacetylowej (X) o t. t. 230–234°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{14}O_4N_2$ — Obliczono: 55,45% C, 5,9% H, 11,75% N;
otrzymano: 55,5 % C, 5,8% H, 12,1 % N.

2,6-Dwuacetyloamino-4-acetylohydroksyanizol (XI). 1 g pochodnej N,N'-dwuacetylowej (X) rozpuszczono w mieszaninie 3 ml bezwodnika octowego i 3 ml lod. kwasu octowego i ogrzewano 4 godz. na łaźni wodnej. Nadmiar cieczy odparowano na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Mazistą pozostałość zadano 20 ml alkoholu etylowego. Wydzielony biały krystaliczny produkt (0,4 g) odsączono, przemyto alkoholem i wysuszono. Po krystalizacji z wody a następnie z mieszaniny etanolu i wody czysty 2,6-dwuacetyloamino-4-acetylohydroksyanizol (XI) miał t. t. 198–202°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{16}O_6N_2$ — Obliczono: 55,7% C, 5,75% H, 10,0 % N;
otrzymano: 55,3% C, 5,6 % H, 10,35% N.

Redukcja 2,4,6-trójnitoanizolu

2,6-Dwuacetyloamino-4-hydroksyanizol (X). 15 g 2,4,6-trójnitoanizolu redukowano cyną według przepisu Kohnera¹⁹⁾.

5 g suchego produktu redukcji (po oddzieleniu NH_4Cl) rozpuszczono w 50 ml wody i dodano 6 g krystalicznego octanu sodowego oraz 10 ml bezwodnika octowego wstrząsając co pewien czas zawartość naczynia. Po kilku godzinach roztwór odparowano do sucha, a pozostałość zadano wodą. Wydzielony w ilości 3,2 g 2,6-dwuacetyloamino-4-hydroksyanizol (X) odsączono i przekrystalizowano kilkakrotnie z wody. Czysta substancja ma t. t. 230–234° i nie daje obniżenia t. t. z otrzymaną w podobnych warunkach dwuacetylową pochodną produktu redukcji czteronitrozoksyanizolu.

2,6-Dwuacetyloamino-4-acetylohydroksyanizol (XI). Pochodną dwuacetylową (X) produktu redukcji trójnitroanizolu przeprowadzono w pochodną trójacetylową (XI) w sposób podobny do opisanego dla produktów redukcji czteronitroazoksyanizolu. Otrzymano substancję o t. t. 199—202°, nie dającą obniżenia t. t. z pochodną trójacetylową, wywodzącą się z czteronitroazoksyanizolu.

Redukcja trójnitroazoksyanizolu (III)

Redukcja cyną (2,4-dwuacetyloaminoanizol (VI)). 9 g trójnitroazoksyanizolu (III) redukowano podobnie jak trójnitroanizol¹⁴⁾.

Przesącz uwolniony od cyny odparowano do sucha. Osad rozpuszczono w wodzie i dodano 10 g krystalicznego octanu sodowego oraz 20 ml bezwodnika octowego. Acetylowanie przeprowadzono w temp. pokojowej, wstrząsając co pewien czas zawartość naczynia. Po kilku godzinach otrzymany roztwór odparowano prawie do sucha. Pozostałość źle rozpuszczała się w wodzie. Po dodaniu alkoholu rozcieńczonego wodą odsączono na drugi dzień bardzo małą ilość białego osadu nie rozpuszczalnego w wodoro-tlenku sodowym.

Po krystalizacji z wody produkt ma t. t. 201—204°. Nie wykazuje on obniżenia t. t. w mieszaninie z 2,4-dwuacetyloaminoanizolem, otrzymanym z 2,4-dwunitroanizolu.

Redukcja chlorkiem cynawym. Redukując trójnitroazoksyanizol chlorkiem cynawym i acetylując produkt redukcji zarówno w środowisku bezwodnym jak i w sposób wyżej podany, nie udało się otrzymać krystalicznych związków. Produkt acetylowania stanowił ciągliwą masę, prawie nie rozpuszczalną w wodzie.

2,6-Dwunitro-4-acetylohydrochinon (VII)

Substancję wyjściową, dwuacetylohydrochinon, otrzymywano w zwykły sposób przez acetylowanie hydrochinonu bezwodnikiem octowym. Wydajność prawie teoretyczna.

10 g dwuacetylohydrochinonu wsypano w ciągu 1 godz. do 40 ml stęż. kwasu azotowego utrzymując temperaturę w granicach od -2 do +2°. Mieszaninę poreakcyjną wylano na lód; wydzielony osad odsączono, przemyto zimną wodą i wysuszono. Otrzymano 6,3 g surowego 2,6-dwunitro-4-acetylohydrochinonu (VII) a po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu etylowego 4,6 g czystej substancji o t. t. 93—94°, zgodnie z danymi z literatury (Nietzki¹⁴⁾; Kehrman, Klopfenstein¹⁵⁾).

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_6O_7N_2$ — Obliczono: 11,6% N,
otrzymano: 11,7% N.

2,6-Dwunitro-4-acetoksyanizol (VIII)

15 g 2,6-dwunitro-4-acetylohydrochinonu (VII) wsypano do eterowego roztworu dwuazometanu, otrzymanego z 20 g metylomocznika, w temp. 0+5°. Natychmiast zaczął się bardzo obficie wydzielać azot i zaobserwowano wzrost temperatury.

Mieszaninę pozostawiono kilka godzin w temp. pokojowej. Eter odparowano. Wydzielony prawie ilościowo 2,6-dwunitro-4-acetoksyanizol (VIII) miał t. t. 62—64° zgodnie z literaturą (Kehrman, Jequier¹⁶⁾).

Analiza:

Dla wzoru $C_9H_8O_7N_2$ — Obliczono: 10,9% N,
otrzymano: 11,1% N.

Hydroliza otrzymanej substancji rozc. roztworem węglaanu sodowego dała 2,6-dwunitro-4-hydroksyanizol, mający postać żółtych kryształów o t.t. 149—150°, zgodnie z danymi z literatury (K e h r m a n n, J e q u i e r¹⁰).

Redukcja 2,6-dwunitro-4-acetoksyanizolu (VIII)

Chlorowodorek 2,6-dwuamino-4-hydroksyanizolu (IX)

3 g 2,6-dwunitro-4-acetoksyanizolu (VIII) redukowano podobnie jak trójnitroanizol¹³).

Przesącz po usunięciu cyny w postaci siarczku odparowano do sucha otrzymując 1,8 g stałej pozostałości.

2,6-Dwuacetyloamino-4-hydroksyanizol (X)

1,5 g chlorowodoru, otrzymanego w wyniku redukcji 2,6-dwunitro-4-acetoksyanizolu (VIII) rozpuszczono w 20 ml wody, dodano 1,8 g krystalicznego octanu sodowego i 5 ml bezwodnika octowego. Acetylowanie przeprowadzono podobnie jak w poprzednich próbach w temp. pokojowej, wstrząsając co pewien czas zawartość naczynia. Po kilku godzinach mieszaninę poreakcyjną, zawierającą niewielką ilość wydzielonych kryształów odparowano do sucha pod próżnią. Pozostałość zalano wodą; wydzielony w ilości 0,8 g osad odsączono i przekrystalizowano z wody. Otrzymano produkt o t.t. 230—234°, identyczny z pochodnymi N,N'-dwuacetylowymi produktów redukcji trójnitroanizolu i czteronitrozoksyanizolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{14}O_4N_2$ — Obliczono: 11,75% N,
otrzymano: 12,05% N.

2,6-Dwuacetyloamino-4-acetoksyanizol (XI)

1 g pochodnej N,N'-dwuacetylowej, otrzymanej w wyniku acetylowania produktu redukcji 2,6-dwunitro-4-acetoksyanizolu, przeprowadzono w pochodną trójacetylową (XI), podobnie jak to już opisano dla produktów redukcji czteronitrozoksyanizolu i trójnitroanizolu. Otrzymano 0,3 g produktu o t.t. 197—207°. T.t. mieszaniny otrzymanej substancji z pochodnymi trójacetylowymi wywodzącymi się z czteronitrozoksyanizolu i trójnitroanizolu nie wykazuje obniżenia.

Otrzymano 6.IX. 1958.

LITERATURA CYTOWANA

1. Angeli A., Über die Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart 1913; Gazz. chim. ital., 46, II, 67 (1916).
2. Behr L. C., J. Am. Chem. Soc., 76, 3672 (1954).

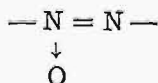
3. Reissert A., *Ber.*, 59, 351 (1926).
4. Shemiakin M. M., Majmind W. J., Wajchunajte B. K., *Chemistry & Industry*, 25, 755 (1958).
5. Zinin N., *Ann.*, 114, 217 (1860).
6. Klinger H., Zuurdeeg J., *Ann.*, 255, 310 (1889).
7. Angeli A., Alessandri L., *Atti R. Accad. Lincei*, (5), 20, II, 170 (1911); *Chem. Zentr.*, 1911, II, 1644.
8. Angeli A., Valori B., *Atti R. Accad. Lincei*, (5), 21, I, 729 (1912), *Chem. Zentr.*, 1912, II, 1109.
9. Bigelow H. E., Steeves W. H., *Can. J. Research*, 17 B, 160 (1939).
10. Fuson R. C., Melamed S., *J. Org. Chem.*, 13, 690 (1948).
11. Valori B., *Atti R. Accad. Lincei* (5), 23, II, 284 (1914); *Chem. Zentr.*, 1914, I, 732.
12. Robinson G. M., *J. Chem. Soc.*, 111, 109 (1917).
13. Kohnner E., *Monatsh.*, 20, 926 (1899).
14. Nietzki R., *Ber.*, 11, 469 (1878).
15. Kehrman F., Klopfenstein W., *Helv. Chim. Acta*, 6, 952 (1923).
16. Kehrman F., Jequier G., *Helv. Chim. Acta*, 6, 949 (1923).
17. Vorländer D., *Ber.*, 40, 1415 (1907).
18. Богославский В. М., *Анилинокрасочная Пром.*, 3, 304 (1933); *Chem. Abs.*, 28, 1029 (1934).

ON DERIVATIVES OF AZOXYBENZENE. I. PRODUCTS OF NITRATION OF *p,p'*-AZOXYANISOLE

by T. URBAŃSKI and J. URBAŃSKI

Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa

Strong evidence was given by Angeli¹⁾ that the azoxy group in aromatic compounds possesses an asymmetric structure, viz.



To facilitate description the authors suggest to denote two aromatic rings by A and B. The ring nearest to the —N = moiety of the azoxy group



would be called the „B-ring” (p. 670).

The substituents of the „B-ring” would bear customary notions *o'*, *m'*, *p'* or 2', 3', 4'. However, it seems desirable to collect a still wider experimental evidence supporting the theory of Angeli.

The authors have chosen the reaction of nitration of *p,p'*-azoxyanisole (I) expecting, that substitution of both aromatic rings of this compound will be different, similarly as in nitration of azoxybenzene⁵⁻⁸⁾ and its

various derivatives⁹⁻¹²⁾ to corresponding mono- and trinitroazoxycompounds.

It is important to note that the „A-benzene ring” was in the latter nitrated to more than one nitro group.

The experiments were started by nitrating *p,p'*-azoxyanisole with ordinary nitrating mixtures composed of nitric and sulphuric acid. This however did not furnish good results, the products being impure.

Also nitration with nitric acid ($d = 1,50$) gave similar results.

More uniform results and good yields were obtained on nitration of (I) with nitric acid of lower concentration (70—85% HNO_3). Depending on conditions of the reaction dinitro- (II), trinitro- (III) and tetranitroazoxyanisole (IV) was produced.

Good results were also obtained, when azoxyanisole was nitrated with a mixture of nitric and acetic acid (Table 1, p. 671).

The best results were obtained then azoxyanisole was nitrated with a mixture of nitric acid ($d = 1,50$) with phosphoric acid (85%) (ratio 50:50 by weight) — Table 2, p. 672.

Nitration of azoxyanisole with mixtures of anhydrous nitric and phosphoric acids furnished tetranitroazoxyanisole (IV) with a lower yield.

The introduction of three nitro groups into a molecule of azoxyanisole occurred with a relative ease. But the introduction of the fourth nitro group required more drastic reaction conditions.

It constitutes an additional proof of the fact that the „B-benzene ring” is less readily nitrated than the „A-ring”.

The structure of dinitroazoxyanisole (II) was determined by reduction of (II) with stannous chloride and hydrochloric acid in presence of acetic acid. Dihydrochloride of 2,4-diaminoanisole (V) resulted. The same compound was prepared from 2,4-dinitroanisole. The diaminocompound (V) prepared in both ways was converted into an N-diacetyl derivative (VI).

The structure of tetranitroazoxyanisole (IV) was established in a similar way. During the reduction of tetranitroazoxyanisole and trinitroanisole the same diaminohydroxyanisole resulted. In both cases one of the formed amino groups is hydrolysed to the phenolic group. The position of the phenolic group was determined by the following sequence of reactions. Quinol was acetylated and nitrated to known 4-acetoxy-2,6-dinitrophenol (VII). This was converted to methyl ether (VIII) by acting with diazomethane. Reduction of (VIII) with tin and hydrochloric acid was accompanied by hydrolysis of the O-acetyl group and yielded diaminohydroxyanisole (IX). Acetylation of this compound in aqueous medium yielded a N-diacetyl derivative (X). This was acetylated in anhydrous medium to yield the final product — 2,6-diacetylamino-4-acetoxyanisole (XI). The same product was

obtained from 2,4,6-trinitroanisole. Also, when tetranitroazoxyanisole (IV) was reduced with stannous chloride and hydrochloric acid, hydrochloride of the compound (IX) and ammonium chloride resulted. This was further acetylated stepwise to yield (X) and finally (XI).

Reduction of trinitroazoxyanisole (III) yielded a mixture of partly resinified products. Only a small quantity of 2,4-diaminoanisole was found. Therefore the authors limited the proof of the structure of (III) to nitrating this compound to a tetranitroderivative. The latter was identical with product (IV), thus the substitution of the two benzene rings is 3,5 and 3' respectively. On the basis of Angeli's theory it should be admitted that the lower nitrated benzene ring is nearer to $N \rightarrow O$ moiety of the azoxy group, i.e. the structure is (III).