

O POCHODNYCH AZOKSYBENZENU. III. PRODUKTY NITROWANIA *p,p'*-AZOKSYDWUMETYLOANILINY

Tadeusz URBAŃSKI i Jerzy URBAŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Nitrowano *p,p'*-azoksydwumetyloanilinę otrzymując *bis*-4,4'-(metylnitroamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen. Działając metyloaminą na 4,4'-dwumetoksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen otrzymano *bis*-4,4'-(metyloamino)-czteronitroazoksybenzen i 4,4'-dwyhydrokso-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen.

Нитровался *n,n'*-азоксидиметиланилин до *bis*-4,4'-(метилнитрамин)-3,5,3',5'-тетранитроазоксибензола. Реакция 4,4'-диметокси-3,5,3',5'-тетранитроазоксибензола с метиламином привела к образованию *bis*-4,4'-(метиламин)-3,5,3',5'-тетранитроазоксибензола и 4,4'-диокси-3,5,3',5'-тетранитроазоксибензола.

p,p'-Azoxydimethylaniline was nitrated to yield *bis*-4,4'-(methylnitramine)-3,5,3',5'-tetranitroazoxybenzene. The reaction of 4,4'-dimethoxy-3,5,3',5'-tetranitroazoxybenzene with methylamine led to formation of *bis*-4,4'-(methylamine)-3,5,3',5'-tetranitroazoxybenzene and 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tetranitroazoxybenzene.

Kontynuując pracę nad pochodnymi azoksybenzenu^{1,2)} nitrowaliśmy *p,p'*-azoksydwumetyloanilinę (I) otrzymując substancję, zawierającą sześć grup nitrowych (II).

p,p'-Azoksydwumetyloanilinę otrzymaliśmy przez działanie na *p*-nitrozodwumetyloanilinę alkoholowym roztworem KOH, a więc podobnie, jak syntezował tę substancję Schraube³⁾, a później Ehrlich i Sachs⁴⁾.

Badając dokładniej wydajność tej reakcji stwierdziliśmy, że zwiększa się ona ze wzrostem stężenia KOH, a także zwiększa się w przypadku stosowania wolnej zasady zamiast chlorowodoru; maksymalna wydajność produktu z wolnej zasady wynosi 85%.

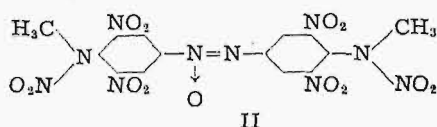
p,p'-Azoksydwumetyloanilinę (I) nitrowaliśmy najpierw mieszaniną nitrującą w warunkach zbliżonych do warunków nitrowania dwumetyloaniliny do tetrylu, a więc mieszaniną nitrującą w temp. 70°. Stwierdziliśmy, że lepsze wyniki daje nitrowanie wolnej zasady niż jej siarczanu.

Lepszą wydajność produktu nitrowania otrzymaliśmy prowadząc reakcję w środowisku 85⁰/₀-owego kwasu fosforowego (70⁰/₀ wyd. teor. w porównaniu z 35⁰/₀-ową wydajności, uzyskaną po zastosowaniu mieszaniny nitrującej).

Otrzymana substancja wykazywała własności wybuchowe.

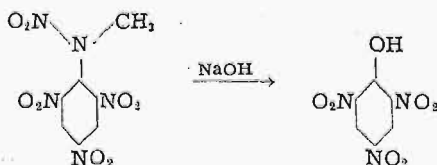
Budowa produktu nitrowania *p,p'*-azoksydwumetyloaniliny

Wyniki analizy elementarnej otrzymanej substancji (II) wskazywały na obecność 6 grup nitrowych, analiza zaś metodą Lungego w nitrometrze wykazała obecność 2 grup nitroaminowych. W związku z tym wydawała się prawdopodobna budowa tej substancji analogiczna do tetrylu, jak to przedstawia wzór (II):



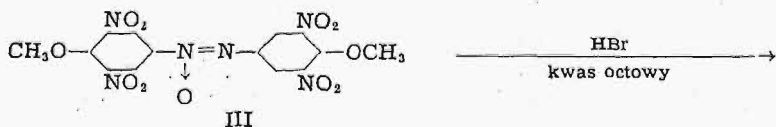
Ze względu na analogię postanowiliśmy w niniejszym opisie używać czasem dla prostoty w celu oznaczenia substancji (II) terminu „azoksyetyl”.

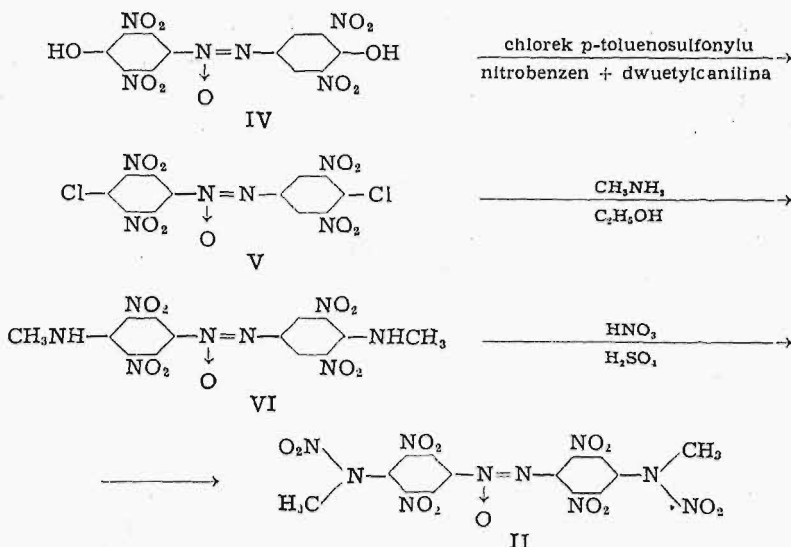
Budowę związku (II) usiłowaliśmy udowodnić przez hydrolizę grup metylnitroaminowych do fenolowych, podobnie jak tetryl można przeprowadzić w kwas pikrynowy:



Jednakże w wyniku gotowania (II) ze stęż. (10—40⁰/₀) roztworami węglanów sodu i potasu a także z rozc. (0,5—5⁰/₀) roztworami wodnymi wodorotlenków sodu i potasu nie otrzymaliśmy krystalicznego produktu.

Budowę substancji (II) udowodniliśmy ostatecznie syntezując ją z 4,4'-dwumetoksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (III) według następującego schematu przemian:



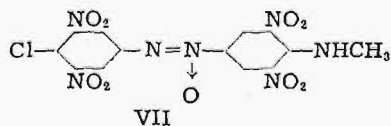


Związek czteronitrowy (III) hydrolizowaliśmy mieszaniną stęż. kwasu bromowodorowego i lod. kwasu octowego; rozkład eteru zachodził szybciej w środowisku bezwodnym. Otrzymaną pochodną hydroksylową (IV), której niska temp. topnienia zasługuje na uwagę ($186-187^\circ$ w porównaniu z t.t. $239-240^\circ$ eteru II) chlorowaliśmy chlorkiem *p*-toluenosulfonowym otrzymując dwuchloropochodną (V). Stwierdziliśmy, że (IV) reaguje tak energicznie z PCl_5 , iż następuje całkowite zesmolenie, połączone z gwałtownym, prawie wybuchowym wydzielaniem się gazów. (V) kondensowaliśmy z metyloaminą w środowisku bezwodnego alkoholu etylowego otrzymując substancję (VI) o czerwonym zabarwieniu, najtrudniej spośród dotychczas otrzymanych przez nas związków azoksy rozpuszczającą się w lod. kwasie octowym i w innych rozpuszczalnikach.

Nitrowanie substancji (VI) mieszaniną nitrującą dało bis-4,4'-(metylo-nitroamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (II), identyczny z produktem nitrowania w podobnych warunkach *p,p'*-azoksydwumetyloaniliny.

Kondensując (V) z metyloaminą w toluenie wyodrębniliśmy z mieszaniny poreakcyjnej obok (VI) substancję (VII), w której jeden z atomów chloru nie uległ wymianie na grupę NHCH_3 .

Zgodnie z hipotezą Angelego można przyjąć, że chlor w pierścieniu *E* dwuchloropochodnej (V) jest bardziej ruchliwy i łatwiej reaguje z metyloaminą. Na tej podstawie przypisujemy substancji (VII) budowę:



Substancję (VI) udało się nam również otrzymać wprost z (II) przez ogrzewanie do 130—140° z roztworem metyloaminy w toluenie. Produkt reakcji zawierał jednakże związek (IV), powstały wskutek rozkładu wyjściowego eteru.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Preparatyka *p,p'*-azoksydwumetyloaniliny (I)

a. Z chlorowodorku *p*-nitrozodwumetyloaniliny. Chlorowodorek *p*-nitrozodwumetyloaniliny wsypywano mieszając do alkoholowego roztworu KOH, przyrządzonego ze 100 ml bezwodnego alkoholu etylowego i różnych ilości wodorotlenku potasu; mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną.

Zaobserwowano, że w temp. poniżej 40° reakcja nie przebiega. W temperaturach wyższych reakcja przebiega z wydzielaniem znacznych ilości ciepła, przy czym szybkość reakcji wzrasta w miarę wzrostu temperatury, co można stwierdzić obserwując szybkość znikania zielonego zabarwienia roztworu po dodawaniu substancji wyjściowej; mieszanina reakcyjna zmienia przy tym kolor na brązowy.

Po dodaniu całej ilości chlorowodorku *p*-nitrozodwumetyloaniliny zawartość kolby utrzymywano jeszcze przez 30 min. w najwyższej temperaturze reakcji, po czym oziębano i odsączano dość grubokrystaliczny osad azoksydwumetyloaniliny (I). Osad przemywano najpierw zimnym alkoholem a następnie ciepłą wodą, znów alkoholem i suszono.

Najlepsze wyniki uzyskano stosując 30 g KOH i 12,5 g chlorowodorku *p*-nitrozodwumetyloaniliny; mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temp. 80°. Otrzymano 6,6 g produktu, czyli 69% wyd. teor.

b. Z *p*-nitrozodwumetyloaniliny. Reakcję przeprowadzono w sposób podobny do opisanego poprzednio dla chlorowodorku, z tą różnicą, że stosowano wolną aminę. Otrzymany *p,p'*-dwumetyloaminoazoksybenzen (XII) po krystalizacji z benzenu miał t.t. 239—240°.

Najlepszą wydajność produktu — 9,6 g czyli 85% wyd. teor. uzyskano stosując 30 g KOH, alkohol 95%-owy, 12 g *p*-nitrozodwumetyloaniliny. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia.

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

Otrzymywanie bis-4,4'-(metylonitroamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (II)

A. Nitrowanie *p,p'*-azoksydwumetyloaniliny mieszaniną nitrującą

a. 10 g azoksydwumetyloaniliny (I) rozpuszczono w 120 g stęż. kwasu siarkowego ($d = 1,84$) w temp. 25° i otrzymany roztwór wkraplało energicznie mieszając do 160 g 80%-owego kwasu azotowego. Reakcja była bardzo gwałtowna i towarzyszyło jej obfite wydzielanie się tlenków azotu. Po wdropleniu roztworu azoksydwumetyloaniliny mieszaninę reakcyjną ogrzewano szybko do maksymalnej temperatury reakcji utrzymując ją w tej temp. przez 20 min., po czym wylewano na lód i odsączano wydzielony ciemnobrunatny osad. Osad po przemyciu wodą suszono i krystalizowano z mieszaniny lod. kwasu octowego i bezwodnika octowego, otrzymując czysty sześciennitrozwiązek (II).

Wyniki podano w tablicy 1 (próby 1,2).

b. 10 g azoksydwumetyloaniliny (I) wsypywano energicznie mieszając do mieszaniny nitrującej, sporządzonej przez zmieszanie 120 g stęż. kwasu siarkowego ($d = 1,84$) i 88 g 75%-owego kwasu azotowego. Reakcja również i w tym przypadku była bardzo

Tablica 1

Nr próby	Temp. początkowa °C	Temp. maksymalna	Wydajność surowego produktu g	Wydajność czystego produktu g	Wydajność teor. czystego prod. %
1	60	70	5,0	2,2	12
2	30	70	2,0	0,7	4
3	30	70	10,3	6,5	35

energiczna. W przypadku niedokładnego mieszania lub zbyt szybkiego dodawania substancji wyjściowej w chwili jej zetknięcia się z cieczą wydzielaly się obficie tlenki azotu a czasem następowało zapalenie się substancji.

Wyniki podano w tablicy 1 (próba 3).

Otrzymany produkt gwałtownie zapala się od płomienia i bardzo szybko się pali. Pod wpływem stęż. kwasu siarkowego w obecności rtęci ulega rozkładowi z wydzielaniem tlenku azotu. Rozpuszcza się dość trudno w lod. kwasie octowym, natomiast łatwiej w bezwodniku octowym. W benzenie, czterochlorku węgla, chloroformie i eterze praktycznie nie rozpuszcza się. Surowy produkt krystalizowano z mieszaniny 1 cz. bezwodnika octowego i 2 cz. lod. kwasu octowego (1 g substancji rozpuszcza się na gorąco w 35 ml takiej mieszaniny rozpuszczalników) otrzymując ładne, błyszczące kryształy sześciornitrozwiązku (II) o t.t. 208—209° (rozkł.).

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{10}O_{13}N_{10}$ — Obliczono: 31,95% C, 1,9% H, 26,6% N
i 5,3% grup nitrowych związanych z azotem;
otrzymano: 32,4% C, 1,8% H, 26,8% N
i 5,0% grup nitrowych związanych z azotem.

B. Nitrowanie p,p'-azoksydwumetyloaniliny w środowisku kwasu fosforowego

2 g azoksydwumetyloaniliny (I) wsypiano do mieszaniny 45 g bezwodnego kwasu azotowego ($d = 1,51$) i 45 g 85%-owego kwasu fosforowego i ogrzewano (z wyjątkiem próby 3) do podanej w tabl. 2 temp. maksymalnej, utrzymując ją na tym poziomie przez 30 min. Mieszaninę poreakcyjną wylewano do wody z lodem, odsączano wydzielony osad i suszono oraz krystalizowano z mieszaniny bezwodnika octowego i lod. kwasu octowego.

Wyniki zestawiono w tablicy 2.

Substancja otrzymana w próbach 1 i 2 okazała się identyczna z bis-4,4'-(metylonitroamino)-3,5,3'5'-czteronitroazoksybenzenem, otrzymanym przez nitrowanie azoksy-

Tablica 2

Nr próby	Temp. początkowa °C	Temp. maksymalna °C	Wydajność surowego produktu g	Wydajność czystego produktu g	Wydajność teor. czystego produktu %
1	30	65	3,2	2,6	70
2	20	40	3,1	2,5	68
3	15	15	2,8	—	—

dwumetyloaniliny mieszaniną nitrującą, co stwierdzono na podstawie braku zmiany t.t. mieszaniny tych produktów oraz identycznej postaci krystalicznej i rozpuszczalności.

Natomiast produkt z próby 3 był bardziej zanieczyszczony, źle krystalizował z mieszaniny bezwodnika octowego i kwasu octowego, dając z małą wydajnością czysty związek sześciornitrowy.

Hydroliza „azoksytetrylu” (II)

1 g produktu nitrowania *p,p'*-azoksydwumetyloaniliny (II) ogrzewano z wodnymi roztworami węglanów i wodorotlenków sodu i potasu. W wyniku reakcji wydzielaly się zasadowe opary i gdy produkt uległ znacznemu rozkładowi, powstawały roztwory o ciemnym zabarwieniu. Stałą pozostałość odsączano, przemywano wodą i suszono. Osad po przekrystalizowaniu z mieszaniny kwasu octowego i bezwodnika octowego miał t.t. 200—208° z rozkładem i wykazywał własności sześciornitrozwiązku (II).

Roztwór po odsączeniu nieprzereagowanej substancji wyjściowej zobojętniano kwasem solnym. Wydzielili się przy tym drobny, bezpostaciowy osad, który odsączono i suszono. Osad nie rozpuszczał się praktycznie w bezwodniku octowym ani innych rozpuszczalnikach.

Wyniki wykonanych prób zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Nr próby	Czas ogrzewania godz.	Temperatura °C	Nieprzereagowana pozostałość na 1 g azoksytetrylu	Czynniki hydrolizujące
1	30	temp. wrzenia	0,9	40% K ₂ CO ₃
2	5	170	— ^a	10% Na ₂ CO ₃
3	500	20	0,35	10% KOH
4	3	95	ślady	5% NaOH
5	10	temp. wrzenia	0,25	0,5% NaOH
6	20	170	~ 1,0	woda

a — znaczny rozkład

Podczas ogrzewania z wodą pod zwykłym ciśnieniem, jakkolwiek produkt nie zmieniał się w widoczny sposób, wydzielały się opary o odczynie zasadowym.

4,4'-Dwuhydroksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (IV)

2 g czteronitroazoksyanizolu (III) ogrzewano do wrzenia z mieszaniną 20 ml lod. kwasu octowego i 20 ml kwasu bromowodorowego ($d = 1,43$) aż do całkowitego rozpuszczenia się substancji wyjściowej a następnie jeszcze przez 1 godz.

Po oziębieniu osad odsączono, przemyto zimnym kwasem octowym i przekrystalizowano z lod. kwasu octowego. Otrzymany 4,4'-dwuhydroksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (IV) ma postać długich, żółtych igieł o t.t. 186—187°.

Wysuszone kryształy są bardzo kruche.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_6O_{11}N_6$ — Obliczono: 20,5% N;
otrzymano: 20,6% N.

Chlorowanie 4,4'-dwuhydroksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (IV)

a) Chlorowanie PCl_5 .

5 g 4,4'-dwuhydroksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (IV) ogrzewano z 10 g PCl_5 . W temp. 60—70° nastąpiła tak gwałtowna reakcja, że zawartość kolby uległa wyrzuceniu na zewnątrz. Pozostałość nie rozpuszczała się w lod. kwasie octowym i acetonie.

b) Chlorowanie chlorkiem kwasu p-toluenosulfonowego. [4,4'-Dwuchloro-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (V)].

2 g 4,4'-dwuhydroksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (IV) ogrzewano przez 6 godz. na łaźni wodnej z mieszaniną 2 g chlorku p-toluenosulfonowego, 1,7 g dwuetyloaniliny i 2 g nitrobenzenu. Mieszaninę poreakcyjną zakwaszono kwasem solnym i odpędzono nitrobenzen z parą wodną. Stałą pozostałość odsączono, przemyto wodą i przekrystalizowano z lod. kwasu octowego. Otrzymano 4,4'-dwuchloro-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (V) w postaci krótkich, żółtawych igieł o t.t. 226—228°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_4O_9N_6Cl_2$ — Obliczono: 32,2% C, 0,9% H, 18,8% N;
otrzymano: 32,1% C, 1,3% H, 18,7% N.

Reakcja 4,4'-dwuchloro-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (V) z metyloaminą

a) W środowisku etanolu [Bis-4,4'-(metyloamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (VI)].

1 g 4,4'-dwuchloro-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (V) ogrzewano kilka minut z 25 ml 3%-owego alkoholowego roztworu metyloaminy. Wydzielony osad odsączono, przemyto gorącym alkoholem i wodą i przekrystalizowano z bezwodnika octowego. Produkt rozpuszcza się trudno w lod. kwasie octowym — 1 g substancji rozpuszcza się w 180 ml wrzącego rozpuszczalnika.

Otrzymany 4,4'-(metyloamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (VI) ma postać krótkich, czerwonych igieł o t.t. 260—261° z rozkł.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}O_8N_8$ — Obliczono: 25,7% N;
otrzymano: 25,6% N.

b) W środowisku toluenu. [4,4'-(Metyloamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (VI) i 4-chloro-4'-metyloamino-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (VII)].

2 g 4,4'-dwuchloro-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu V) ogrzewano w zatopionej rurze do 90° z 30 ml toluenowego roztworu metyloaminy. Roztwór toluenowy otrzymano przez ekstrakcję 60 ml 40%-owego wodnego roztworu metyloaminy 40 ml toluenu. Po oziębieniu osad odsączono, przemyto benzenem i przekrystalizowano z bezwodnika octowego. Otrzymano krótkie, czerwone igły o t.t. 260—261° z rozkł.

Związek ten nie obniżał t.t. bis-4,4'-(metyloamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu, otrzymanego w środowisku etanolu i wykazywał taką samą rozpuszczalność w kwasie octowym.

Przesącz toluenowy odparowano do sucha. Pozostałość oraz osad zebrany ze ścianek rury przekrystalizowano z lod. kwasu octowego otrzymując 4-chloro-4'-metyloamino-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (VII) — krótkie, jasnoczerwone igły o t.t. 206—208°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_8O_8N_7Cl$ — Obliczono: 22,2% N;
otrzymano: 22,5% N.

Bis-4,4'-(metylonitroamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (II) [z bis-4,4'-metyloamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzen (VI)].

0,5 g produktu (VI) wsypano w temp. pokojowej do 10 g mieszaniny nitrującej o składzie: 32% HNO_3 , 54% H_2SO_4 i 14% H_2O i ogrzewano następnie do 70°. Po reakcji zawartość naczynia wylano do zimnej wody. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i przekrystalizowano z mieszaniny bezwodnika octowego i lod. kwasu octowego otrzymując piękne, błyszczące kryształki w kształcie płytek o t.t. 208—209°. T.t. mieszaniny tego związku z uprzednio uzyskanym w wyniku nitrowania p,p'-azoksydwy-metyloaniliny nie wykazuje obniżenia.

Substancje te wykazują identyczną rozpuszczalność.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{10}O_{13}N_{10}$ — Obliczono: 26,6% N, i 5,3%
grup nitrowych związanych z azotem;
otrzymano: 26,5% N, i 4,9%
grup nitrowych związanych z azotem.

Reakcja czteronitroazoksyanizolu (III) z metyloaminą.

a) W środowisku etanolu.

3 g czteronitroazoksyanizolu (III) ogrzewano w zatopionej rurze z 30 ml alkoholu etylowego, zawierającego około 1 g metyloaminy, przez 10 godz. w temp. 140—160°. Osad odsączono. Jest to prawie niezmienną substancja wyjściowa zanieczyszczona niewielką ilością brunatnego osadu.

Alkoholowy przesącz odparowano do sucha, otrzymując niewielką ilość czarno-brunatnej, żywicznej masy, która nie rozpuszcza się w lod. kwasie octowym.

Zebrano również osad, który przywarł do ścianek rury reakcyjnej. Ma on postać brązowego proszku i nie rozpuszcza się również w lod. kwasie octowym; nitrowany mieszaniną nitrującą w temp. 60—70° daje produkty prawie całkowicie rozpuszczalne w wodzie.

b) W środowisku toluenu [otrzymanie 4,4'-dwyhydroksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (IV) i bis-4,4'-(metyloamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu (VI)].

2 g czteronitroazoksyanizolu (III) ogrzewano w zatopionej rurze z 30 ml roztworu metyloaminy w toluenie (roztwór ten przyrządzono przez ekstrakcję toluenem 30 ml 32%-owego wodnego roztworu metyloaminy) stopniowo podwyższając temperaturę. W temp. 130° zaobserwowano wyraźne zmiany czteronitroazoksyanizolu; pojawił się czerwony, kłaczkowaty produkt, trudniej osiadający na dnie rury po skłóceniu jej zawartości.

Mieszaninę reakcyjną utrzymywano 2 godz. w temp. 130—140°. Osad odsączono, przemycło benzenem i wysuszono. 0,5 g otrzymanego osadu ogrzewano 2 min. z bardzo rozcieńczonym wodnym roztworem KOH. Nierozpuszczoną pozostałość odsączono. Z przesączu wytrącono przez zakwaszenie produkt, który po krystalizacji z lod. kwasu octowego miał t.t. 182—186°. Jest to substancja identyczna z 4,4'-dwyhydroksy-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenem (IV), otrzymanym przez hydrolizę czteronitroazoksyanizolu, gdyż nie daje z nim depresji t.t., wykazuje taką samą postać krystaliczną i rozpuszczalność.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_6O_{11}N_8$ — Obliczono: 20,5% N;
otrzymano: 20,1% N;

1 g nierozpuszczalnego w toluenie osadu, otrzymanego w wyniku reakcji czteronitroazoksyanizolu z metyloaminą, ogrzewano przez 15 min. do wrzenia z 50 ml lod. kwasu octowego. Nierozpuszczoną pozostałość odsączono na gorąco i przekrystalizowano z bezwodnika octowego otrzymując substancję (VI) o t.t. 260—261° (z rozkł.), identyczną z bis-4,4'-(metyloamino)-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenem, otrzymanym z 4,4'-dwychloro-3,5,3',5'-czteronitroazoksybenzenu. Substancje te mają taką samą postać krystaliczną i rozpuszczalność, a zmieszane ze sobą nie wykazują obniżenia t.t.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}O_8N_8$ — Obliczono: 25,7% N;
otrzymano: 25,4% N.

Otrzymano 6.IX.1958.

LITERATURA CYTOWANA

1. Urbański T., Urbański J., *Roczniki Chem.*, 33, 669 (1959).
2. Urbański T., Urbański J., *Roczniki Chem.*, 33, 687 (1959).
3. Schraube C., *Ber.*, 8, 616 (1875).
4. Ehrlich P., Sachs F., *Ber.*, 32, 2341 (1899).

ON DERIVATIVES OF AZOXYBENZENE. III. PRODUCTS OF NITRATION OF *p,p'*-AZOXYDIMETHYLANILINE

T. URBAŃSKI and J. URBAŃSKI

Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa

Continuing experiments on nitration of derivatives of azoxybenzene^{1,2)} the authors nitrated bis-4,4'-(dimethylamine)-azoxybenzene to yield a hexanitroazoxyderivative; they postulated for it a structure of an „azoxytetryl” (II), by analogy to the well known nitration of dimethylaniline to tetryl.

An attempt was made to prove the structure of (II) by hydrolysing the methylnitramine groups to phenolic ones. However, boiling of (II) with a concentrated (10—40%) solution of sodium or potassium carbonate, or diluted (0,5—5%) solution of sodium or potassium hydroxide did not furnish any crystalline product. Therefore another way of confirming the structure of (II) was chosen. It consisted in synthesizing (II) from the tetra-nitroazoxyanisole previously described¹⁾ by the sequence of reactions given on page 694-695. (III → IV → V → VI → II).

When methylamine in toluene medium was used to transform (V) into (VI) only partial substitution of chlorine with the methylamine group occurred and yielded an unsymmetrical compound.

Taking into consideration, that the chlorine atom attached to the „B-ring” is more labile than the other one (according to Angeli's theory) the authors ascribed the structure (VII) to this compound. The formation of this unsymmetrical compound can be taken as an additional proof of the unsymmetrical structure of the azoxy group.

The reaction of (III) with methylamine in toluene solution at 130—140°C led only partially to formation of (VI), the main product being (IV) and evidently resulting from the hydrolysis of (III).