

REAKCJE I WIDMA ABSORPCJI ZWIĄZKÓW POCHODNYCH
 ω -NITROSTYRENU.

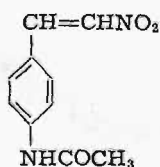
I. OTRZYMYWANIE 4-(β -NITROWINYLO)-ANILINY *

REACTIONS AND ABSORPTION SPECTRA OF COMPOUNDS DERIV-
ING FROM ω -NITROSTYRENE. PART I. ON PREPARATION OF
4-(β -NITROVINYL)-ANILINE

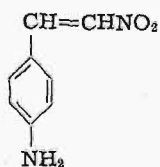
Lech SKULSKI** i Tadeusz URBĄŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

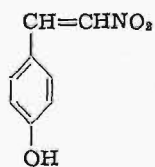
Jak wiadomo, aldehydy aromatyczne kondensują się z nitrometanem dając nitroolefiny^{1,3}). Przez kondensację 4-acetyloaminobenzaldehydu z nitrometanem metodą Thielego i Worralla²) otrzymuje się opisany w literaturze 4-(β -nitrowinylo)-acetanilid (I)³). Związek ten poddaliśmy hydrolizie kwasowej w celu otrzymania 4-(β -nitrowinylo)-aniliny (II), dotychczas w literaturze nie opisaney.



(I)



(II)



(III)

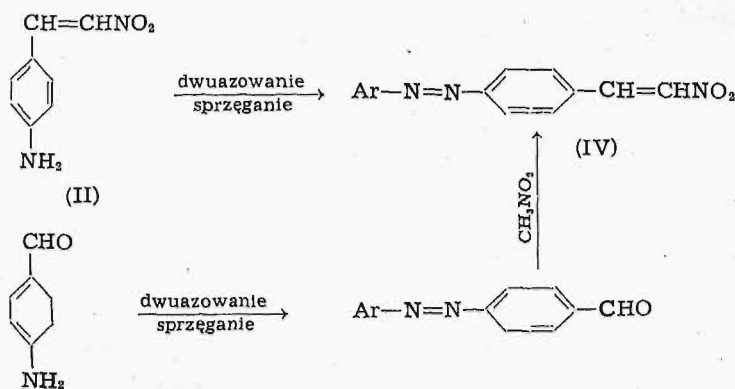
Próby otrzymania aminy (II) w czystej postaci były przez pewien czas bezowocne, gdyż w czasie wydzielania i krystalizacji związek ten częściowo zesmała się i częściowo ulega polimeryzacji: żółty polimer można oddzielić dzięki słabej rozpuszczalności w alkoholu. Czysty związek (II) otrzymaliśmy przez krystalizację z rozc. kwasu octowego, co jest jednak połączone z dużymi stratami. Należy dodać, że można go przechować bez widocznej zmiany przez dłuższy czas w ciemności. Krystalizację związków (I) i (II) należy prowadzić możliwie najszybciej,

* Publikacja XLII z cyklu „Reakcje nitrozwiązków alifatycznych”.

** Praca niniejsza jest częścią pracy doktorskiej mgra inż. L. Skulskiego.

unikając środowiska alkalicznego i dłuższego ogrzewania. Wydzieliliśmy również chlorowoderek aminy (II). Przez acetylowanie otrzymanej aminy (II) i jej chlorowodoru otrzymuje się ponownie wyjściową pochodną acetylową (I). Po zdwuazowaniu aminy (II) i ogrzaniu otrzymanego roztworu soli dwuazoniowej otrzymaliśmy z dobrą wydajnością 4-(β -nitrowinylo)-fenol (III), opisany w literaturze³⁻⁵.

Jak donosiliśmy we wstępnym komunikacie⁶⁾, z aminy (II) po zdwuazowaniu i sprzęganiu można otrzymać barwniki azowe z grupą nitrowinylową. Te same barwniki można otrzymać również inną drogą: przez kondensację z nitrometanem grupy aldehydowej w znanych barwnikach azowych otrzymanych przez sprzęganie zdwuazowanego *p*-aminobenzaldehydu:



Powyższe reakcje stanowią dowód budowy aminy (II). Metody syntezy i widma absorpcji barwników typu (IV) opiszemy wkrótce szczegółowo⁷⁾.

W dalszym ciągu okazało się, że pewne reakcje związku (II), np. dwuazowanie i sprzęganie, można prowadzić z dobrą wydajnością bez wydzielania go z mieszaniny reakcyjnej po kwasowej hydrolizie pochodnej acetylowej (I). Jako przykład może służyć otrzymywanie związku (III).

Zbadaliśmy również widma absorpcji (w alkoholu etylowym) związków (I), (II) i (III)⁶⁾. Widma tych związków omówimy oddzielnie⁷⁾.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie 4-acetyloaminobenzaldehydu

Poniższy, nieco zmodyfikowany przepis, oparty jest na znanej metodzie⁸⁾. 100 g techn. Na₂S rozpuszczono w 500 ml wody i po przesączeniu dodano roztwór 110 g

NaOH w 1500 ml wody. Całość ogrzano na łaźni wodnej, dodano 60 g drobno sproszkowanej siarki, mieszano 30 min. i przelano do ogrzanego roztworu 200 g techn. *p*-nitrotoluenu w 1250 ml alkoholu w 6-litrowej kolbie okrągłodennej. Zawartość kolby ogrzewano 3 godz. pod chłodnicą zwrotną, a następnie bezwzględnie poddano destylacji z parą wodną. Destylat podzielono na 3 części: pierwsza klarowna część destylatu (około 1200 ml) zawierała alkohol, który można zregenerować przez destylację i używać w następnych syntezach, następnie przechodził mętniały destylat, który zbierano oddzielnie aż do wyklarowania i z którego po oziębieniu wykryształizowała *p*-toluidyna, zanieczyszczona *p*-nitrotoluenem; ostatnią część destylatu, zawierającą kuleczki stopionego *p*-nitrotoluenu, odrzucono. Ciecz pozostała w kolbie pozostawiono na noc w lodówce, odsączono żółte kryształki częściowo skondensowanego *p*-aminobenzaldehydu, dobrze przemyto wodą z lodem i mocno odcisnięto. Surowy, wilgotny *p*-aminobenzaldehyd przeniesiono do 2-litrowej kolby, dodano 400 ml techn. bezwodnika octowego, podłączono chłodnicę zwrotną i ostrożnie ogrzano, odstawiając palnik, gdy tylko pojawiły się pierwsze oznaki wrzenia. Po zakończeniu burzliwej reakcji ogrzewano jeszcze 2 godz. Czas ogrzewania podany w opisie patentowym⁸⁾ jest za krótki, aby nastąpiło acetylowanie produktu samokondensacji *p*-aminobenzaldehydu. Całość następnie ochłodzono, dodano 1200 ml wody (lub przesączu po krystalizacji *p*-acetyloaminobenzaldehydu, o ile nie jest mocno zabarwiony), ostrożnie ogrzano, gotowano 15 min. z węglem aktywnym i sączono na gorąco. Przesącz pozostawiono w lodówce 2–3 dni, odsączono surowy produkt (85–92 g żółtych lub czerwonych kryształów o t. t. 147–151°), który krystalizowano z wody z dodatkiem węgla. Otrzymano produkt krystaliczny barwy jasnożółtej o t. t. 153–155°, którego używano do dalszych syntez. Po dalszych trzech krystalizacjach otrzymano czysty produkt o t. t. 154–155° (wg literatury t. t. 154,5–155°, 156°^{8,9)}).

Otrzymywanie 4-(β -nitrowinylo)-acetanilidu (I)

Do mieszaniny 49 g *p*-acetyloaminobenzaldehydu i 18,3 g nitrometanu w 180 ml alkoholu metylowego wdroplono silnie mieszając roztwór 12,6 g NaOH w 30 ml wody. Wydzieliła się gęsta masa soli sodowej nitroalkoholu. Po 15 min. dodano ok. 180 ml wody i otrzymany roztwór wdroplono szybko, silnie mieszając, do roztworu 150 ml stęż. kwasu solnego w 225 ml wody. Żółty osad odsączono, dobrze przemyto zimną a następnie gorącą wodą, odcisnięto i suszono w temp. 100°. Otrzymano 50–53 g surowego produktu o t. t. ok. 252° z rozkł., który krystalizowano możliwie jak najszybciej z 50%-owego kwasu octowego; otrzymano produkt w postaci długich żółtych igieł o t. t. 271–273° z rozkł.; wyd. krystalizacji ok. 70%. Produktu raz krystalizowanego używano do dalszych syntez. Po powtórnej krystalizacji otrzymano czysty związek (I) o t. t. 275–276° z rozkł. (wg literatury t. t. 274°⁹⁾). Dalsze krystalizacje powodowały obniżanie się t. t.

Kwasowa hydroliza 4-(β -nitrowinylo)-acetanilidu (I)

6,18 g związku (I) ogrzewano pod chłodnicą zwrotną około 1,5 godz. z 45 ml alkoholu i 12,9 ml stęż. ch. cz. kwasu solnego. Żółty osad związku (I) przeszedł całkowicie do roztworu. Otrzymany ciemnopomarańczowy roztwór po ochłodzeniu lodem można następnie dwuazować i sprzęgać z różnymi składnikami biernymi.

Otrzymywanie 4-(β -nitrowinylo)-aniliny (II)

Do oziębionego lodem roztworu po kwasowej hydrolizie związku (I) dodano powoli mieszając nasyc. roztwór octanu sodowego (ale nie na odwrót) do odczynu słabo kwaśnego na papierek Kongo. Odsączono ciemnopomarańczowe kryształy, przemyto rozc. kwasem octowym, odcisnięto i suszono w eksykatorze próżniowym. Otrzymano 3,8 g surowego produktu o t.t. 120–130°, który krystalizowano możliwie jak najszybciej z 10%-owego kwasu octowego z dodatkiem węgla. Po dalszych krystalizacjach otrzymano czystą aminę (II) w postaci pomarańczowoczerwonych blaszek o t.t. 157,5–158,5°.

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_8O_2N_2$ — Obliczono: 58,5% C, 4,9% H, 17,1% N;
otrzymano: 58,3% C, 4,9% H, 17,3% N.

Chlorowodorek aminy (II) otrzymano przepuszczając gazowy chlorowódor przez oziębiony roztwór po kwasowej hydrolizie związku (I). Wydzielono 1,5 g chlorowodoru w postaci ciemnożółtych blaszek, które rozkładają się w temp. ok. 194°.

Aminę (II) i jej chlorowodorek acetylowano w zwykły sposób (w przypadku chlorowodoru dodano bezwodny octan sodowy) przez ogrzewanie z bezwodnikiem octowym. Otrzymana żółta pochodna acetylowa (igły o t.t. 274°) po zmieszaniu z wyjściowym czystym związkiem (I) nie powodowała obniżenia się t.t. tego związku.

Otrzymywanie 4-(β -nitrowinylo)-fenolu (III)

Dwuazowano oziębiony lodem roztwór po kwasowej hydrolizie związku (I) przez szybkie dodanie przy dobrym mieszanii roztworu 2,1 g azotynu sodowego w 10 ml wody. Po 15 min. ogrzewano otrzymany ciemnopomarańczowy roztwór na łaźni wodnej, dopóki nie zakończyło się wydzielanie azotu, odparowano część alkoholu, dodano węgla i przesączono na gorąco. Z przesączu wydzielili się po ochłodzeniu surowy fenol (III) w postaci żółtych igieł. Po dwukrotnej krystalizacji z wody produkt miał t.t. 166–168° (wg literatury 165, 164–165, 167–168°³⁻⁵).

Podane przez nas t.t. są nie korygowane.

Autorzy składają podziękowanie mgr M. Mąkószy za wykonanie analiz elementarnych.

Otrzymano 16. IV. 1959.

LITERATURA CYTOWANA

1. Перекалин В. В., Сопова А. С., *Усп. Хим.*, 24, 613 (1955).
2. Thiele J., *Ber.*, 32, 1293 (1899); *Ann.*, 325, 1 (1902); Worrall D. E., *Org. Syntheses*, coll. vol. 1, New York 1946, str. 413.
3. Schaales O., Graefe H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4486 (1952).
4. Remfry F. G., *J. Chem. Soc.*, 99, 282 (1911).
5. Hahn G., Stiehl K., *Ber.*, 71, 2154 (1938).
6. Skulski L., Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, cl. III, 6, 293 (1958).

7. Skulski L., Urbański T., *Roczniki Chem.*, w druku.
8. Beard H. G., Hodgson H. H., *J. Chem. Soc.*, 1944, 4; Mukherjee S. L., pat. indyjski 43527 (1951); *Chem. Abs.*, 46, 7121 (1952).
9. Gabriel S., Herzberg M., *Ber.*, 16, 2000 (1883).

SUMMARY

4-(β -Nitrovinyl)-aniline (II) was prepared by acting with nitromethane on the known 4-acetaminobenzaldehyde, and subsequent acid hydrolysis of the acetyl group in 4-(β -nitrovinyl)-acetanilide (I) — a compound known to the literature.³⁾ Pure compound (II) in the form of orange red plates (m.p. 157.5—158.5°) was obtained by crystallizing the crude product from diluted acetic acid. There are however, great losses in the course of purification. Acetylation of (II), and of its hydrochloride (decomp. 194°) with acetic anhydride again yields the compound (I). Diazotization of the acid solution obtained after acid hydrolysis of (I) followed by warming the diazo compound solution gave the known 4-(β -nitrovinyl)-phenol (III)³⁻⁵⁾ with a good yield.

The compound (II), and its hydrochloride are new to the literature.

Department of Organic Technology II,
Institute of Technology, Warszawa

