

POCHODNE CHLOROMETYLOWE *p*-NITROETYLO- I *p*-NITROIZOPROPYLOBENZENU

Wanda POLACZKOWA i Natalia POROWSKA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

W reakcji chlorometylowania otrzymano z *p*-nitroetylobenzenu pochodną *mono*-chlorometylową i *bis*-chlorometylową, z *p*-nitroizopropylbenzenu tylko pochodną *mono*-chlorometylową. *p*-Nitro-*t*-butylbenzen nie ulegał chlorometylowaniu. Położenie grup chlorometylowych w otrzymanych związkach ustalono przez utlenienie.

В реакции хлорметилирования получена из *n*-нитроэтилбензола производная моно-хлорметиловая и бис-хлорметиловая, из *n*-нитроизопротилбензола только моно-хлорметилпроизводная. *n*-Нитро-*t*-бутилбензол не подвергался хлорметилированию. Положение хлорметильных групп в полученных соединениях определено окислением.

The chloromethylation of *p*-nitroethylbenzene gave *mono*- and *bis*-chloromethyl derivatives whereas that of *p*-nitroisopropylbenzene resulted in a *mono*-chloromethyl derivative only. *p*-Nitro-*tert*-butylbenzene did not react at all. The positions of chloromethyl groups were determined by oxidation.

Zamierzeniem naszym było otrzymanie 1,2,3-trójalkilowych pochodnych benzenu (o dłuższych lub nawet rozgałęzionych łańcuchach) z grupą funkcyjną w położeniu 5 w celu stwierdzenia, czy podstawienie trzech pozycji sąsiednich przez alkile spowoduje degenerację własności grupy funkcyjnej, zaobserwowaną dla analogicznych pochodnych trójfenylowych.

W poszukiwaniu metod syntezy takich układów wydawało nam się możliwe wykorzystanie reakcji chlorometylowania *p*-nitroalkilowych pochodnych benzenu, która w przypadku *p*-nitrotoluenu prowadzi do 2,6-*bis*-(chlorometyl)-4-nitrotoluenu ¹⁾ i tym samym w znacznym stopniu udostępnia pochodne hemimelitenu.

W zastosowaniu reakcji chlorometylowania do homologów *p*-nitrotoluenu i następnej zamianie chlorowca w łańcuchu bocznym na alkile upatrywałyśmy realny sposób otrzymania pożądanych związków.

Zamiaru tego nie urzeczywistniłyśmy po pierwsze z powodu wzrastającej trudności wprowadzenia grup chlorometylowych w pozycje 2,6 w miarę zwiększania się alkilu w położeniu *para* do grupy NO₂, po drugie z powodu niepowodzeń wymiany chloru w grupach chlorometylowych metodą Wurtza i Grignarda.

p-Nitroetylobenzen chlorometylowany w warunkach analogicznych do warunków otrzymywania 2,6-*bis*-(chlorometylo)-4-nitrotoluenu dał głównie pochodną *mono*-chlorometylową; zwiększenie wydajności pochodnej *bis*-chlorometylowej uzyskano po wielokrotnym przedłużeniu czasu reakcji.

p-Nitroizopropylobenzen zdołano przeprowadzić tylko w pochodną jednoclorometylową pomimo zaostżenia warunków reakcji i przedłużenia czasu jej trwania, a *p*-nitro-*t*-butylobenzen w ogóle nie ulegał reakcji chlorometylowania*.

Jakkolwiek zgodne kierowanie grupy alkilowej i nitrowej w *p*-nitroalkilobenzene przesądza o położeniu wchodzących do cząsteczki grup chlorometylowych, jednak nie stanowi ono jednoznacznego dowodu budowy. Chcąc dowód taki uzyskać, poddano otrzymane pochodne chlorometylowe utlenianiu, zwłaszcza że zagadnienie utleniania się układów o rzadko spotykanym położeniu podstawników wydawało nam się interesujące.

Przed wszystkim przez utlenienie nadmanganianem w roztworze alkalicznym obydwóch chlorometylowych pochodnych (*mono*- i *bis*-) *p*-nitrotoluenu sporządziłyśmy opisane w literaturze wzorce: kwas-4-nitroftalowy ²⁾ (wyd. 64⁰/o), jak również jego bezwodnik i ester metylowy oraz kwas 5-nitrohemimelitowy ³⁾ (wyd. 60⁰/o) i jego ester metylowy, przy czym żadnych trudności w reakcji utleniania z powodu obecności grupy NO₂ w cząsteczce nie zaobserwowałyśmy.

Nawiasem warto wspomnieć, że istnieje w literaturze różnica poglądów pomiędzy *Cookiem* ⁴⁾ i *Prelogiem* ³⁾ na temat, któremu z kwasów nitrohemimelitowych przypisać budowę 5-nitrohemimelitowego. Wyniki utleniania 2,6-*bis*-(chlorometylo)-4-nitrotoluenu, którego budowa jest bezspornie ustalona ^{1,5)}, potwierdzają jednoznacznie dane *Preloga*.

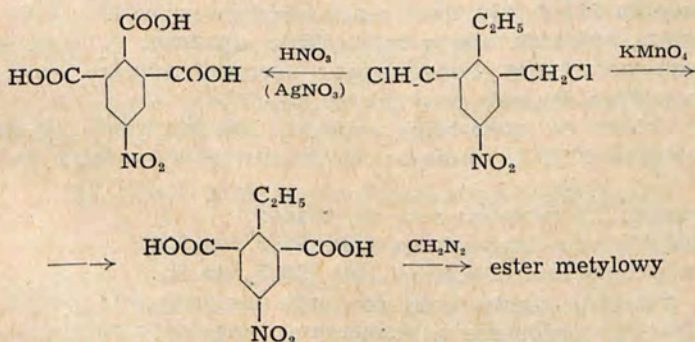
Z produktów utleniania 2-chlorometylo-4-nitroetylobenzenu wyodrębniłyśmy kwas 4-nitroftalowy, podczas gdy analogiczne utlenianie pochodnej *bis*-chlorometylowej *p*-nitroetylobenzenu i pochodnej chlorometylowej *p*-nitroizopropylobenzenu dało dość nieoczekiwane wyniki.

* Modele przestrzenne cząsteczek zbudowane z modeli atomowych Fischera-Hischfeldera-Taylora wykazują istotnie przeszkody przestrzenne w podstawieniu drugiej grupy CH₂Cl do cząsteczki 2-chlorometylo-4-nitroizopropylobenzenu oraz jednej grupy CH₂Cl do cząsteczki *p*-nitro-*t*-butylobenzenu.

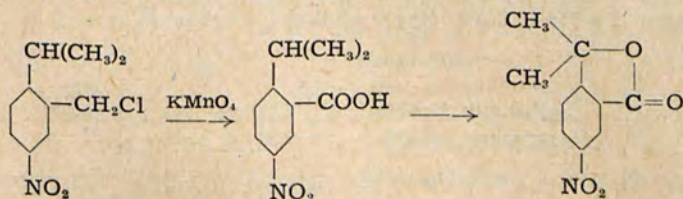
Trudność podstawienia powoduje duża objętość atomu Cl.

2,6-Bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzen jako jedyny produkt utleniania (nadmanganianem w roztw. alkalicznym) o niezmienionej strukturze cząsteczki dał nieznaną kwas 2-etylo-5-nitroizoftalowy (t.t. 206—209°, ester metylowy 84—85°). Budowę tego związku potwierdziło miareczkowanie potencjometryczne, które wykazało obecność dwóch grup karboksylowych w cząsteczce. Kwas ten nie daje bezwodnika, co określa położenie grup karboksylowych. Dłuższe utlenianie prowadziło do rozpadu cząsteczki, co stwierdzono na podstawie obecności tlenków azotu w produktach reakcji.

Kwas 5-nitrohemimelitowy powiodło się wyodrębnić jedynie z reakcji utleniania 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzenu rozcieńczonym kwasem azotowym w rurze zatopionej.



Podobnie nieoczekiwany przebieg miało utlenianie nadmanganianem 2-chlorometylo-4-nitroizopropylobenzenu: powstała mieszanina związków, którą rozdzielono na kwas 2-izopropyl-5-nitrobenzoesowy (t.t. 174—175°), 3,3-dwumetylo-6-nitroftalid⁶⁾ i kwas szczawiowy.



Zważywszy, że utlenianie łańcuchów bocznych w chlorometylowych pochodnych *p*-nitrotoluenu do grup karboksylowych nie nasuwa żadnych trudności pomimo obecności grupy NO₂ w cząsteczce, zaobserwowany odmienny przebieg reakcji utleniania można by przypisać przyczynom natury przestrzennej.

Przesłanką potwierdzającą to przypuszczenie jest fakt otrzymania przez Sprinkmeyer⁷⁾ 3,3-dwumetyloftalidu obok kwasu szczawioowego w reakcji utleniania *o*-cymenu. *m*-Cymen w pierwszym etapie utleniania (KMnO₄) daje wprawdzie kwas *m*-[α-hydrokso-izopropyl]-benzo-

esowy, co dowodzi trudności utleniania grupy izopropylowej, lecz dalsze jego utlenianie prowadzi do kwasu izoftalowego.

Wydaje nam się prawdopodobne, że zagęszczenie podstawników w utlenianych przez nas związkach jest powodem utrudnionego dostępu czynnika utleniającego do węgla grupy etylowej i izopropylowej, związanego bezpośrednio z pierścieniem benzenowym.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

2-Chlorometylo-4-nitroetylobenzen i 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzen

a) Do roztworu 24,5 g (0,16 mola) *p*-nitroetylobenzenu w 30 g (0,26 mola) eteru chlorometylowego, umieszczonego w kolbie Witta, ogrzanego do temp. 40° wkraplano podczas mieszania 116 g (1 mol) kwasu chlorosulfonowego. Temp. mieszaniny utrzymywano w ciągu 1½ godz. w granicach 52—60°.

Po dwóch dobach zawartość kolby wylano na lód, oddzielony olej przemyto kilkakrotnie roztworem NaHCO₃, osuszono chlorkiem wapnia i poddano frakcjonowanej destylacji.

Zregenerowano 2 g substratu oraz otrzymano:

19,1 g produktu wrzącego w temp. 132—150°/5 mm Hg,

4,9 g produktu wrzącego w temp. 150—156°/5 mm Hg.

Pierwszą frakcję przedestylowano powtórnie otrzymując 14 g (43% wyd. teor.) 2-chlorometylo-4-nitroetylobenzenu, wrzącego w temp. 134—136°/2 mm Hg; $n_D^{20} = 1,5723$.

Analiza:

C₉H₁₀ClNO₂ — Obliczono: 54,14% C, 5,05% H, 17,76% Cl, 7,02% N;

otrzymano: 54,12% C, 4,93% H, 17,85% Cl, 7,16% N;

Produkt wyżej wrzący oczyszczono przez krystalizację z alkoholu etylowego. Wydajność czystego 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzenu (t.t. 55,5—56,5°) 4,2 g (10% wyd. teor.).

Analiza:

C₁₀H₁₁Cl₂NO₂ — Obliczono: 48,40% C, 4,47% H, 28,58% Cl, 5,65% N,

otrzymano: 48,47% C, 4,72% H, 28,90% Cl, 5,98% N.

b) Do roztworu 15 g (0,1 mola) *p*-nitroetylobenzenu w 30 g (0,26 mola) eteru chlorometylowego wkroplono 75 g (0,6 mola) kwasu chlorosulfonowego. Podczas reakcji utrzymywano temp. 50—60° w ciągu 2 godz. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temp. pokojowej na 7 tygodni. Po wylaniu na lód wydzielony produkt odsączono i krystalizowano z alkoholu etylowego. Otrzymano 9,5 g 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzenu (38% wyd. teor.).

2-Chlorometylo-4-nitroizopropylbenzen

Do roztworu 16,5 g (0,1 mola) *p*-nitroizopropylbenzenu w 34 g (0,3 mola) eteru chlorometylowego, ogrzanego do temp. 40° wkraplano w ciągu 1½ godz. 75 g (0,6 mola) kwasu chlorosulfonowego. Po dwóch dobach zhydrolizowano nadmiar kwasu

chlorosulfonowego i wydzielony osad krystalizowano z alkoholu etylowego. Otrzymano 11 g produktu o t.t. 69—74° (50% wyd. teor.). Po trzykrotnej krystalizacji 2-chlorometylo-4-nitroizopropylobenzen wykazywał t.t. 74—75°.

Analiza:

$C_{10}H_{12}ClNO_2$ — Obliczono: 56,21% C, 5,66% H, 16,59% Cl, 6,56% N;
otrzymano: 56,37% C, 5,39% H, 16,91% Cl, 6,75% N.

Utlenianie 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitrotoluenu

2,33 g (0,01 mola) 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitrotoluenu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną ze 100 ml 5%-owego roztworu $KMnO_4$. Po odbarwieniu roztworu dodawano porcjami krystaliczny $KMnO_4$; do utlenienia użyto ogółem 14 g $KMnO_4$ (0,088 mola). Osad MnO_2 odsączono, zagęszczony roztwór soli potasowej zakwaszono kwasem solnym i ogrzano kilka minut do wrzenia w celu rozłożenia soli potasowej kwasu 5-nitrohemimelitowego; następnie roztwór ekstrahowano eterem. Z ekstraktu eterowego otrzymano 1,55 g produktu o t.t. 186—197°³⁾ (60% wyd. teor.). Po krystalizacji z mieszaniny benzenu i acetonu t.t. czystego kwasu 217—221° (z wytworzeniem bezwodnika). W reakcji przekrystalizowanego kwasu 5-nitrohemimelitowego z CH_2N_2 otrzymano jego ester metylowy (t.t. 144—145°).

Utlenianie 2-chlorometylo-4-nitroetylobenzenu

6 g (0,03 mola) 2-chlorometylo-4-nitroetylobenzenu utleniano 5%-owym roztworem $KMnO_4$. Do utleniania użyto 32 g (0,2 mola) $KMnO_4$. Z roztworu soli potasowych po odsączeniu MnO_2 wyodrębniono kwas 4-nitroftalowy (t.t. 161—163°) i kwas szczawiowy. Kwas 4-nitroftalowy ogrzano w próżni powyżej temp. topnienia i otrzymany bezwodnik przesublimowano. Zarówno kwas 4-nitroftalowy, jak i jego bezwodnik nie wykazywały depresji t.t. w mieszaninie z wzorcami.

Utlenianie 2-chlorometylo-4-nitroizopropylobenzenu

2,15 g (0,01 mola) 2-chlorometylo-4-nitroizopropylobenzenu ogrzewano ze 100 ml 5%-owego roztworu $KMnO_4$. Po odbarwieniu roztworu dodano porcjami 10,4 g $KMnO_4$. Ogółem użyto 15,4 g $KMnO_4$ (0,1 mola). Roztwór soli potasowych po odsączeniu MnO_2 zatężono do obj. 30 ml i zakwaszono kwasem solnym. Wytrącony osad odsączono, z roztworu wyodrębniono kwas szczawiowy. Osad potraktowano ciepłym roztworem $NaHCO_3$. Część osadu nierozpuszczalną w kwaśnym węglanie odsączono. Po krystalizacji z wody i sublimacji t.t. produktu 129—130°, wskazująca, że jest to 3,3-dwumetylo-6-nitroftalid.

Analiza:

$C_{10}H_9NO_4$ — Obliczono: 6,76% N;
otrzymano: 7,00% N.

Z roztworu w $NaHCO_3$ po zakwaszeniu wypada osad o t.t. 171—174°. Po krystalizacji z 80% kwasu octowego t.t. 174—175°.

Analiza:

$C_{10}H_{11}NO_4$ — Obliczono: 57,41% C, 5,30% H, 6,70% N;
otrzymano: 57,70% C, 5,54% H, 7,06% N.

Wyniki analizy zgodne są z obliczonymi dla kwasu 2-izopropylo-5-nitrobenzoesowego.

Utlenianie 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzenu roztworem KMnO_4

2,6-Bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzen utleniano w warunkach analogicznych, jak 2,6-bis-(chlorometylo)-toluen. Do utlenienia 1,45 g (0,006 mola) użyto 7,5 g (0,04 mola) KMnO_4 . Z zagęszczonego roztworu soli potasowej po zakwaszeniu wyodrębniono 0,2 g kwasu o t.t. 206—209°, który oczyszczono przez krystalizację z wody. Z wyodrębnionego kwasu działaniem CH_2N_2 otrzymano jego ester metylowy (t.t. 84—85°).

Analiza kwasu:

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6$ — Obliczono: 50,21% C , 3,79% H , 5,86% N ;
otrzymano: 50,35% C , 3,69% H , 6,12% N .

Miareczkowanie potencjometryczne:

na zobojętnienie 0,0741 g kwasu zużyto 3,15 ml 0,1985 n NaOH. Otrzymano równoważnik dla kwasu 118,5.

C. częst. dla wzoru $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6$ — Obliczono: 239,180;
otrzymano: 237.

Analiza estru:

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ — Obliczono: 53,93% C , 4,90% H , 5,24% N ;
otrzymano: 54,20% C , 5,02% H , 5,61% N .

Utlenianie 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzenu kwasem azotowym

0,25 g (0,001 mola) 2,6-bis-(chlorometylo)-4-nitroetylobenzenu ogrzewano w zatopionej rurze z 0,68 g (0,004 mola) AgNO_3 i 5 ml 25%-owego HNO_3 w temp. 140° w ciągu 5 godz. Z mieszaniny poreakcyjnej odsączono osad chlorku srebrowego i z roztworu wodnego wyekstrahowano kwas 5-nitrohemimelitowy (sól srebrowa kwasu 5-nitrohemimelitowego jest rozpuszczalna w rozc. HNO_3). Otrzymany kwas po krystalizacji z mieszaniny benzenu i acetonu nie dawał depresji temp. topnienia z wzorcowym kwasem 5-nitrohemimelitowym.

Otrzymano 26.II.1957.

LITERATURA CYTOWANA

1. Березовский В. М., Курдюкова В. А., Преображенский Н. А., *ЖОХ*, **21**, 1153 (1951).
2. Stephen H., Short W. F., Gladding G., *J. Chem. Soc.*, **117**, 510 (1920).
3. Prelog V., Schneider R., *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1632 (1949).
4. Cook J., Hewett C., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 371.
5. Porowska N., *Roczniki Chem.*, **31**, 677 (1957).
6. Bauer H., *Ber.*, **37**, 736 (1904).
7. Sprinkmeyer H., *Ber.*, **34**, 1951 (1901).

**CHLOROMETHYL-DERIVATIVES OF *p*-NITROETHYL- AND
p-NITROISOPROPYL BENZENE**

by W. POLACZKOWA and N. POROWSKA

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

p-Nitroethyl-, *p*-nitroisopropyl- and *p*-nitro-*tert*-butylbenzene were subjected to chloromethylation. The first gave 2-chloromethyl-4-nitroethylbenzene, b.p. 132—134° and 2,6-bis-(chloromethyl)-4-nitroethylbenzene, m.p. 55,5—56,5°. From the second 2-chloromethyl-4-nitroisopropylbenzene, m.p. 74—75° has been obtained. The *tert*-butyl analogue did not react at all.

The structures of chloromethyl-derivatives were established by oxidation with potassium permanganate. They gave 4-nitrophtalic acid, 2-ethyl-5-nitroisophtalic acid, m.p. 206—209° and 2-isopropyl-5-nitrobenzoic acid, m.p. 174—175° together with 3,3-dimethyl-6-nitrophtalide, correspondingly.

The oxidation of 2,6-bis-(chloromethyl)-4-nitroethylbenzene with diluted nitric acid (in the presence of silver nitrate) gave 5-nitrohemimellitic acid.

